



**NANO METAL OKSİT KATALİZÖR
SENTEZİ VE C5, C6 ŞEKERLERİNİN
KATALİTİK DÖNÜŞÜMLERİNE
UYGULANMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Hakan ERARSLAN
Eskişehir, 2019

**NANO METAL OKSİT KATALİZÖR SENTEZİ VE C5, C6 ŞEKERLERİNİN
KATALİTİK DÖNÜŞÜMLERİNE UYGULANMASI**

Hakan ERARSLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Berrin BOZAN

(İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Halit Levent HOŞGÜN)

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kasım 2019

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1804F088 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hakan ERARSLAN'nın "Nano Metal Oksit Katalizör Sentezi ve C5, C6 Şekerlerinin Katalitik Dönüşümlerine Uygulanması" başlıklı tezi 26/11/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek, "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Berrin BOZAN	
Üye	:Prof. Dr. O. Sermet KABASAKAL	
Üye	:Dr. Öğr. Üyesi E. Zafer HOŞGÜN	

.....
Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Enstitü Müdürü

ÖZET

NANO METAL OKSİT KATALİZÖR SENTEZİ VE C5, C6 ŞEKERLERİNİN KATALİTİK DÖNÜŞÜMLERİNE UYGULANMASI

Hakan ERARSLAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kasım, 2019

Danışman: Prof. Dr. Berrin BOZAN

Yardımcı Danışman: Dr Öğr. Üyesi H. Levent HOŞGÜN

Bu çalışmada, C5 ve C6 şekerlerden 5-hidroksimetilfurfural, furfural ve laktik asit gibi platform kimyasalların nano metal oksit katalizörler ile katalitik dönüşümleri araştırılmıştır. Metal oksitler (ZrO_2 , CeO_2 ve ZnO) farklı hidrotermal koşullar altında sentezlenmiş ve karakterize (SEM, XRD, BET, NH_3 -TPD) edilmiştir. C5 (ksiloz), C6 (glikoz) şekerleri kullanılarak sentezlenmiş katalizörlerin varlığında sıcaklık, katı miktarı, çözö ortamı ve katalizörlerin tekrar kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. En yüksek 5-HMF verimi (%23,44) 180 °C 'de 240.dk'da elde edilmiştir. En yüksek furfural verimi (%33,35) ise 200 °C de 120 dk'da elde edilmiştir. Diğer bir nano metal oksit katalizörü olan ZnO ise çalışılan koşullarda laktik asit verimini (%26,23) arttırmıştır. CeO_2 katalizörü ile 5-HMF ve laktik asit verimleri sırasıyla %16,44 %16,82 olarak gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , 5-hidroksimetilfurfural, furfural.

ABSTRACT
NANO METAL OXIDE CATALYST SYNTHESIS AND APPLICATION IN TO
CATALITIC CONVERSION OF C5, C6 SUGAR

Hakan ERARSLAN

Department of Chemical Engineering

Eskisehir Technical University, Institute of Graduate Programs, July, 2019

Supervisor: Prof. Dr. Berrin BOZAN

(Co-Supervisor: Dr Öğr. Üyesi H. Levent HOŞGÜN)

In this study, catalytic conversions of glucose and xylose into of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) and furfural using nano metal catalysts were investigated. We have studied the production of HMF and furfural by dehydration of fructose, glucose and xylose using a biphasic reactor system. Nano metal oxides were synthesized under different hydrothermal conditions (ZrO₂, CeO₂ and ZnO) and characterized using SEM, XRD, BET and NH₃-TPD. The effect of catalysts, temperature, solid to solvent ratio and reaction solvent on the 5-HMF and furfural yield was studied. The maximum 5-HMF (%23.44%) yield was obtained at 180°C and 240min using ZrO₂ nano metal oxide catalyst. Furfural yield reached %33,35 at 200°C and 120 min with same catalyst. While nano ZnO catalyst was effective on the lactic acid synthesis (%26,23), using nano CeO₂, 5-HMF and lactic acid yields were %16,44 and %16,82 respectively

Keywords: Nano metal oxide, 5-hydroxymethyl furfural, furfural, catalytic biomass conversion.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince her konuda rehberlik eden, yaptığımız çalışmalarda bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her türlü imkânı ve desteğini esirgemeyen, sayın danışman hocam Prof. Dr. Berrin BOZAN’a,

Çalışmalarım süresince her konuda rehberlik eden, planlanmasında ve yürütülmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen sayın yardımcı danışman hocam Dr. Öğrt. Üyesi Halit Levent HOŞGÜN’e,

Deneyisel çalışmalarına başladığımda ve sonrasında her konuda yardımlarını ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Dr. Öğrt. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN’e,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını ve desteğini esirgemeyen Murat BALCI, Zehra Sevde HATİPOĞLU ve Özge KURT’ a

Tez çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan çok değerli aileme;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hakan ERARSLAN

Kasım 2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı” yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Hakan ERARSLAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Biyokütle.....	3
2.2. Lignoselülozik Biyokütle.....	3
2.3. Lignoselülozik Materyalin Kimyasal Yapısı	4
2.3.1 Selüloz	4
2.3.2. Hemiselüloz	5
2.3.3. Lignin.....	6
2.4 Değerli Kimyasallar	7
2.4.1 Furfural	7
2.4.2 Levulinik Asit	8
2.4.3 5-Hidroksimetilfurfural (5-HMF)	8
2.4. Katalizör Kullanımı ve Önemi.....	10
2.4.1 Katı Asit Katalizörler.....	11
2.4.2 Nanoyapılı Metal Oksitler	11
3. LİTERATÜRDE YAPILAN ÖRNEK ÇALIŞMALAR.....	12
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	14
4.1. Materyal.....	14
4.2. Yöntem.....	14
4.2.2. Katalizör Hazırlanması	14
4.2.3. Katalizörün Karakterizasyonu	15
4.2.3 Reaksiyondan elde edilen sıvının yüksek basınçlı sıvı kromatografi (YBSK) yöntemi analiz edilmesi	15

4.3. Katalitik Dönüşüm İşlemleri.....	17
4.3.1. En Uygun Katalizörün Tespit Edilmesi	17
4.3.2. C5 ve C6 şekerlerine uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri	18
4.4. Çözücü Varlığında C5 ve C6 Şekerlerine Uygulanan Katalitik Dönüşüm İşlemleri	19
4.5. Katalizörün Tekrar Kullanımının İncelenmesi	20
5. DEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	21
5.1. Katalizörlerin SEM analizi ile morfolojik özelliklerinin belirlenmesi	21
5.2. Katalizörlerin BET ile Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi.....	24
5.3. Katalizörlerin XRD ile Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi	26
5.4. Katalizörlerin NH ₃ -TPD Yöntemi ile Asitliklerinin Belirlenmesi	28
5.5. Nano Metal Oksit Katalizörlerinin Glikozun Katalitik Dönüşümü	30
5.5.1. ZrO ₂ nano metal oksit katalizörünün glikozun katalitik dönüşümü üzerine etkisi.....	30
5.5.2. ZnO nano metal oksit katalizörünün glikozun katalitik dönüşümü üzerine etkisi.....	34
5.5.3. CeO ₂ nano metal oksit katalizörünün glikozun katalitik dönüşümü üzerine etkisi	39
5.6. Nano Metal Oksit Katalizörlerinin Ksilozun Katalitik Dönüşümü Üzerine Etkisi	45
5.6.1. ZrO ₂ nano metal oksit katalizörünün ksilozun katalitik dönüşümü üzerine etkisi.....	45
5.6.2. ZnO nano metal oksit katalizörünün ksilozun katalitik dönüşümü üzerine etkisi.....	49
5.6.3. CeO ₂ nano metal oksit katalizörünün ksilozun katalitik dönüşümü üzerine etkisi.....	53
5.7. Farklı Çözücü Ortamlarının Glikozun ve Ksilozun Katalitik Dönüşümlerine Etkisi	56
5.6. Katalizörlerin Tekrar Kullanımının İncelenmesi	59
5.6.1. Glikoz çalışmalarında katalizörün tekrar kullanımı.....	60
5.6.2. Ksiloz çalışmalarında katalizörün tekrar kullanımı	62

6. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	68
ÖNERİLER.....	69
7. KAYNAKÇA.....	70
ÖZGEÇMİŞ	74



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. YBSK analizi sonucu standart şeker bileşiklerinin kalibrasyon doğrularının denklemleri.	17
Çizelge 5.1. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 nano metal oksit katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı özellikleri.	25
Çizelge 5.2. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 nano metal oksit katalizörlerin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri..	28



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Lignoselülozun yapısı.....	4
Şekil 2.2. Selülozun moleküler yapısı.....	5
Şekil 2.3. Hemiselüloz molekülünün yapısı.....	6
Şekil 2.4. Lignini oluşturan yapılar a) koniferil alkol; b) p-kumaril alkol; c) şiringil alkol	7
Şekil 2.5. 5-HMF den elde edilen kimyasallar.....	9
Şekil 4.1. C5, C6 şekerleri ve değerli kimyasalların YBSK ile ayrılması.	16
Şekil 4.2. YBSK analizi sonucu C5, C6 şekerleri ve değerli kimyasallara ait kalibrasyon doğruları.	17
Şekil 5.1. Ticari ZrO ₂ metal oksitinin SEM görüntüsü.....	21
Şekil 5.2. ZrO ₂ metal oksitinin SEM görüntüsü	22
Şekil 5.3. CeO ₂ metal oksitinin SEM görüntüsü.....	23
Şekil 5.4. ZnO metal oksitinin SEM görüntüsü.....	24
Şekil 5.5. ZrO ₂ , ZnO ve CeO ₂ metal oksit katalizörlerinin gözenek dağılımı	25
Şekil 5.6. ZrO ₂ , ZnO ve CeO ₂ metal oksit katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri.	26
Şekil 5.7. Nano boyutta ZrO ₂ metal oksit XRD yapısı.....	27
Şekil 5.6. Nano boyutta ZnO metal oksit XRD yapısı.	27
Şekil 5.6. Nano boyutta CeO ₂ metal oksit XRD yapısı.	28
Şekil 5.10. ZrO ₂ , ZnO ve CeO ₂ metal oksit katalizörlerinin NH ₃ -TPD eğrileri.	29
Şekil 5.11. ZrO ₂ katalizörü sıcaklık ile 5-HMF seçicilik üzerine etkisi.	30
Şekil 5.12. ZrO ₂ katalizörü sıcaklık ile Levulinik asit dönüşümü üzerine etkisi.	31
Şekil 5.13. ZrO ₂ katalizörü sıcaklık ile 5-HMF seçicilik üzerine etkisi.	31
Şekil 5.14. ZrO ₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam glikoz dönüşümüne etkisi.	32
Şekil 5.15. ZrO ₂ katalizörüne glikoz miktarının ile 5- 5-HMF verimi üzerine etkisi.	32
Şekil 5.16. ZrO ₂ katalizörüne glikoz miktarının ile 5- 5-HMF seçiciliği üzerine etkisi.	33
Şekil 5.17. ZrO ₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde glikoz miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi.	33

Şekil 5.18. ZnO katalizörünü sıcaklık ile 5- 5-HMF verimi üzerine etkisi..	34
Şekil 5.19. ZnO katalizörünü sıcaklık ile levulinik asit dönüşümü etkisi.....	34
Şekil 5.20. ZnO katalizörünü sıcaklık ile 5- 5-HMF seçiciliği üzerine etkisi.	36
Şekil 5.21. ZnO katalizörünü sıcaklık ile laktik asit verimi üzerine etkisi.	35
Şekil 5.22. ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam glikoz dönüşümüne etkisi..	35
Şekil 5.23. ZnO katalizörüne glikoz miktarının ile 5- 5-HMF verimi üzerine etkisi.....	36
Şekil 5.24. ZnO katalizörüne glikoz miktarının ile 5- 5-HMF seçiciliği üzerine etkisi..	36
Şekil 5.25. ZnO katalizörüne glikoz miktarının ile laktik asit verimi üzerine etkisi.	37
Şekil 5.26. ZnO katalizörüne glikoz miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi.	36
Şekil 5.27. CeO ₂ katalizörünü sıcaklık ile 5- 5-HMF verimi üzerine etkisi.	39
Şekil 5.28. CeO ₂ katalizörünü sıcaklık ile levulinik asiti verimi üzerine etkisi.	39
Şekil 5.29. CeO ₂ katalizörünü sıcaklık ile 5- 5-HMF seçiciliği üzerine etkisi.	40
Şekil 5.30. CeO ₂ katalizörünü sıcaklık ile 5- 5-HMF verimi üzerine etkisi.	40
Şekil 5.31. CeO ₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam glikoz dönüşümüne etkisi..	41
Şekil 5.32. CeO ₂ katalizörüne glikoz miktarının ile 5- 5-HMF verimi üzerine etkisi. ...	41
Şekil 5.33. CeO ₂ katalizörüne glikoz miktarının ile 5- 5-HMF seçiciliği üzerine etkisi.	42
Şekil 5.34. CeO ₂ katalizörüne glikoz miktarının ile laktik asit verimi üzerine etkisi.	42
Şekil 5.35. CeO ₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde glikoz miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi	43
Şekil 5.36. . Glikoz dönüşümünde ticari ZrO ₂ ve ticari ve nano ZrO ₂ katalizörlerinin 5-HMF dönüşümüne etkisi.....	43
Şekil 5.37. Glikoz dönüşümünde sülfatlanmış ZrO ₂ , ZnO ve CeO ₂ 5-HMF dönüşümüne etkisi.....	44
Şekil 5.38. ZrO ₂ katalizörünü sıcaklık ile furfural verimi üzerine etkisi.....	45
Şekil 5.39. ZrO ₂ katalizörünü sıcaklık ile formik asit verimi üzerine etkisi.....	45
Şekil 5.40. ZrO ₂ katalizörü sıcaklık ile furfural seçicilik üzerine etkisi.	46
Şekil 5.41. ZrO ₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.....	46

Şekil 5.42. ZrO ₂ katalizörüne ksiloz miktarının ile furfural verimi üzerine etkisi.	47
Şekil 5.43. ZrO ₂ katalizörüne ksiloz miktarının ile furfural seçiciliği üzerine etkisi.	47
Şekil 5.44. ZrO ₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde ksiloz miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi.	48
Şekil 5.45. ZnO katalizörünü sıcaklık ile furfural verimi üzerine etkisi.	49
Şekil 5.46. ZnO katalizörünü sıcaklık ile formik asit verimi üzerine etkisi	49
Şekil 5.47. ZnO katalizörünü sıcaklık ile furfural seçiciliği üzerine etkisi.	50
Şekil 5.48. ZnO katalizörünü sıcaklık ile laktik asit verimi üzerine etkisi.	50
Şekil 5.49. ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.	51
Şekil 5.50. ZnO katalizörüne ksiloz miktarının furfural verimi üzerine etkisi.	51
Şekil 5.51. ZnO katalizörüne ksiloz miktarının furfural seçiciliği üzerine etkisi.	52
Şekil 5.52. ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde glikoz miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi.	52
Şekil 5.53. CeO ₂ katalizörünü sıcaklık ile furfural verimi üzerine etkisi.	53
Şekil 5.54. CeO ₂ katalizörünü sıcaklık ile furfural seçiciliği üzerine etkisi.	55
Şekil 5.55. CeO ₂ katalizörünü sıcaklık ile formik asit verimi üzerine etkisi.	54
Şekil 5.56. CeO ₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.	54
Şekil 5.57. CeO ₂ katalizörüne ksiloz miktarının furfural verimi üzerine etkisi.	55
Şekil 5.58. CeO ₂ katalizörüne ksiloz miktarının ile furfural seçiciliği üzerine etkisi. ...	55
Şekil 5.59. CeO ₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde glikoz miktarının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.	56
Şekil 5.60. ZrO ₂ katalizörünün aseton, etil asetat ve su ortamlarında 5-HMF verimi etkisi.	56
Şekil 5.61. ZnO katalizörünün aseton, etil asetat ve su ortamlarında 5-HMF verimi etkisi.	57
Şekil 5.62. CeO ₂ katalizörünün aseton, etil asetat ve su ortamlarında 5-HMF verimi etkisi.	57

Şekil 5.63. ZrO_2 katalizörünün aseton, etil asetat ve su ortamlarında furfural verimi etkisi.	58
Şekil 5.64 ZnO katalizörünün aseton, etil asetat ve su ortamlarında furfural verimi etkisi..	58
Şekil 5.65. CeO_2 katalizörünün aseton, etil asetat ve su ortamlarında furfural verimi etkisi.	59
Şekil 5.66. ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının 5-HMF verimine etkisi.....	60
Şekil 5.67. ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının 5-HMF verimine etkisi	60
Şekil 5.68. ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının 5-HMF verimine etkisi.	61
Şekil 5.69. ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının ksiloz ve furfural verimine etkisi.	61
Şekil 5.70. ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının ksiloz ve furfural verimine etkisi.....	62
Şekil 5.71. ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının ksiloz ve furfural verimine etkisi	62
Şekil 5.72 ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 katalizörlerinin 160, 180 ve 200 °C gerçekleştirilen katalitik işlemlerde 5-HMF verimine etkisi..	63
Şekil 5.73. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 katalizörlerinin 160, 180 ve 200 °C gerçekleştirilen katalitik işlemlerde furfural verimine etkisi.....	64
Şekil 5.74. . ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 katalizörlerinin başlangıç glikoz miktarının 5-HMF verimine etkisi.	64
Şekil 5.75. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 katalizörlerinin başlangıç ksiloz miktarının furfural verimine etkisi.	65
Şekil 5.76. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 katalizörlerinin farklı sıcaklıkta 5-HMF seçiciliğine etkisi	65
Şekil 5.77. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 katalizörlerinin farklı sıcaklıkta 5-HMF seçiciliğine etkisi	66

Şekil 5.78. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 katalizörlerinin aseton:su (1:1) çözücü ortamında 5-HMF seçiciliğine etkisi. 66

Şekil 5.79. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 katalizörlerinin aseton:su (1:1) çözücü ortamında furfural seçiciliğine etkisi.. 67



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

5-HMF	:5-hidroksimetilfurfural
EMF	:5-etoksimetilfurfural
DMF	: 2,5-dimetil furan
BET	:Brunauer-Emmett-Teller
NH ₃ -TPD	:Sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu
XRD	:X-Işını kırınım
YBSK	:Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
ZrO ₂	:Zirkonyum dioksit
ZnO	:Çinko oksit
CeO ₂	:Seryum dioksit
CeO ₂	:Seryum dioksit
H ₈ N ₈ CeO ₁₈	: Seryum amonyum nitrat
LA	:Laktik asit
DMF	:2,5-dimetil furan
POM	:10- molybdo-2-vanadophosphoric acid
THF	:Tetrahidrofuran
H ₂ SO ₄	:Sülfirik asit
HCl	: Hidro klorik asit
UNCED	: Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Konferansı (<i>United Nations Conference on Environment and Development</i>)
THF	: Tetrahidrafuran

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji talebinin artması, petrol rezervlerinin tükenmesi ve iklim değişikliği 21. yüzyılda insanlığın karşılaştığı başlıca sorunlardır. Enerji, günümüzde modern hayatın devamı için vazgeçilmez bir araçtır. Hatta ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin belirlenmesinin başında enerji tüketimi gelmektedir. Enerji insan hayatında çoğu zaman en çok ihtiyaç duyulan kaynak olmuştur. Gelişen teknoloji, artan nüfus, serbest piyasa sonucu oluşan rekabetçi koşullar toplumları aşırı enerji tüketimine yöneltmiştir [1].

Çevreci olmayan fosil yakıtlar doğaya ve canlılara yüksek oranda zarar verdiği kanıtlanmıştır. Kömür, doğalgaz, petrol yüksek basınç altında binlerce yıl içerisinde oluşmuş kaynaklardır. İnsanlığın gelişmesi adına kullanıldıkça, bu maddenin atıklarıyla hava, su, toprak kirlenmeye başlamıştır. Fosil yakıtların yarattığı olumsuzluklar sadece toprak ve su kirliliği ile sınırlı kalmadı atmosfere de yayıldı. Sonunda bu kirlilik, iklim değişikliğine yol açmaya ve dünya yaşamını tehdit etmeye başlamıştı[2].

Fosil yakıtlar (kömür, ham petrol ve doğal gaz) şu anda enerji ihtiyacımızın %90'ından fazlasını karşılamaktadır. Bununla birlikte, fosil yakıtların fazla tüketimi, atmosferik CO₂ seviyelerinin artmasının temel nedenidir. Yüksek miktarda çevreye salınan bu gaz dünyaya sera etkisi yapmakta ve küresel ısınmamaya neden olmaktadır. Tüm canlı organizmalar için küresel ısınma büyük bir tehdit olmaktadır. Alternatif olarak doğal enerji kaynakları konusunda yapılan araştırmalar sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kavramlarını gündeme getirmiştir. Yaşamın sürdürülebilirliği için enerji kaynaklarının çevresel olması yeterli değildir. Ekolojik dengenin bozulmadan devam edebilmesi için kullanılan enerji kaynaklarının sürdürülebilir olması da gerekmektedir [3].

Günümüzde ticari sektörde kullanım alanı bulan alternatif enerji kaynakları, hidrolik enerji, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji, biyokütle enerjisi ve hidrojen enerjisidir. Bunların dışında teknik olarak enerji üretilmesi mümkün olup, ekonomik boyutu zayıf olan denizsel enerji türleri de mevcuttur.

Biyokütlenin değerlendirilmesi, çok çeşitli değerli fonksiyonel kimyasallar ve yüksek enerji yoğunluğu yakıtları sağlama kabiliyeti nedeniyle özellikle dikkat çekti. Doğanın su, güneş ışığı ve atmosferik CO₂ kullanarak fotosentez yoluyla büyük miktarlarda biyokütle üretir [4].

Biyokütle etkin şekilde değerlendirmesi sadece yararlı yakıtların ve kimyasalların yanında aynı zamanda CO₂ emisyonlarını azaltmak için yardımcı olabilir. Biyorafineri

süreçlerinin bir etkileşimi ile sonuç olarak, 2030 yılına kadar ulaşım sektöründe biyoyakıt payının yaklaşık %9'a ulaşacağı tahmin edilmektedir [1].

Petrol türevi yakıtların ve kimyasalların lignoselülozik biyokütle bazlı ürünlerle başarıyla değiştirilmesi, yüksek verimli, düşük maliyetli ve enerji açısından verimli hedefli yükseltme süreçleri gerektirecektir [1]. Bu nedenle, lignoselülozik biyokütlenin katma değerli kimyasallara ve biyo-yakıtlara dönüştürülmesi için yeşil ve sürdürülebilir teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı C5, C6 şekerlerinden katma değeri yüksek ürünler olan 5-hidroksimetilfurfural (HMF) ve furfural'ın sentezi için nano metal oksit katalizörler geliştirmek ve proses koşullarının sentezlenen ürün verimleri üzerine etkilerini araştırmaktır. Bu amaçla sentezlenen farklı tür nano metal oksit katalizörler ile glikoz ve ksiloz katalitik dönüşüm işlemleri uygulanmıştır. Aynı zamanda reaksiyonda kullanılan ham madde miktarı, sıcaklık, çözücü ortamı ve katalizörlerin tekrar tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir [5].

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Biyokütle

Canlı ya da cansız bitki organizma kökeni olarak bilinen biyokütle, güneşten aldığı foton enerjisini fotosentez yoluyla depolayan bitkisel organizmalar adlandırılır. Biyokütle içerik itibari ile genellikle karbon, hidrojen, oksijen ve azottan oluşmuş bir hidrokarbon grubu olarak tanımlanabilir. Farklı biyokütleler ise inorganik maddelerin değişik türlerini içermektedir [3].

Biyokütle katı halde doğadan elde edilip kullanım alanına göre sıvı ve gaz fazlarına dönüştürülüp depolanmaktadırlar. Birçok alternatif kaynağın aksine depolanabilme özellikleri ve kesintisiz olmaları biyokütlesel enerjiye büyük bir avantaj sağlamaktadır. Enerji üretiminde hammadde olarak biyokütle kullanıldığında CO₂ emisyonu sıfırdır. Bu durum karbondioksit formundaki karbon ve biyokütlenin büyümesi sırasında enerjinin fotosentez ile depolanmasından kaynaklanır. Biyokütlenin kükürt içeriği de oldukça düşüktür. Önemli enerji kaynaklarından biri olan biyokütle günümüzde dünya enerji arzının %10-14'ünü karşılamaktadır [6].

Biyokütleden enerji üretimi için birçok farklı teknoloji bulunmaktadır. Bunlar; direkt yakma, piroliz, hidroliz ve hidrotermal dönüşümdür. Petrol türevi katma değerli platform kimyasalları (HMF, furfural ve levulinik asit) için selüloz ve hemiselüloz öncelikle oligosakkarit ve monosakkaritlere hidrolize edilir. Bu oligosakkarit ve monosakkaritler daha küçük bileşikler olan HMF, furfural, laktik asit, levulinik asit, formik asit ve asetik aside dönüştürülebilir. Biyokütleden hidroliz ile elde edilen ksiloz ve petrol değerli kimyasallar elde edilmesi yenilenebilir kaynaklara dayanan ve önemli bir çevresel ve toplumsal etkiye sahip biyo-temelli ekonominin tipik bir uygulamasıdır [7]. Bu doğrultuda.

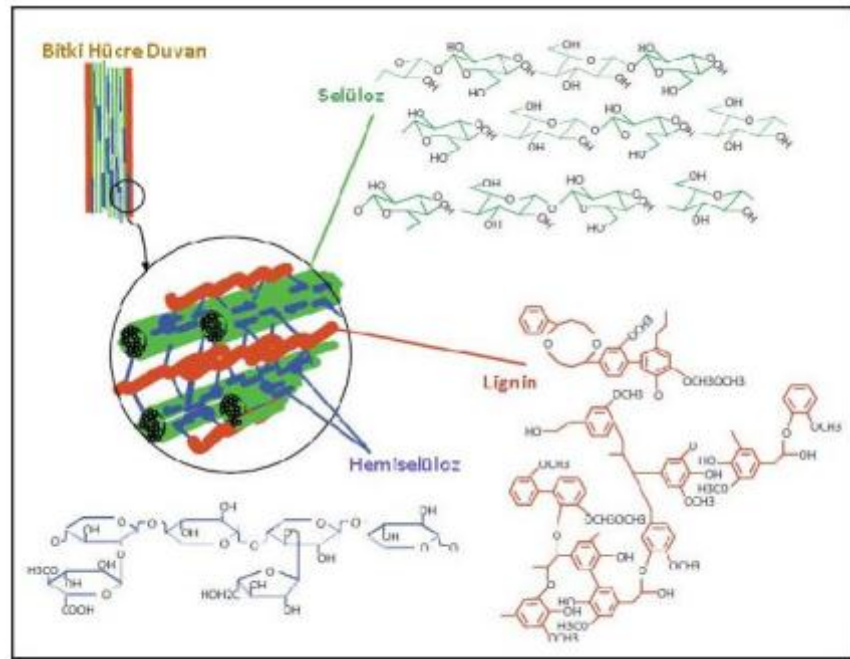
Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Konferansı (UNCED), "biyokütle kaynaklarının 2050 yılına kadar dünyadaki toplam kaynak kullanımının yarısına ulaşabileceğini" öngörmektedir [8].

2.2. Lignoselülozik Biyokütle

Lignoselülozik materyal kimyasal olarak temel parçadan meydana gelir: selüloz (%30-50), hemiselüloz (15-35) ve lignin (%10-20) (Şekil 2. 1) Selüloz ve hemiselüloz tüm biyokütlenin %70'ini meydana getirirken, lignin kovalent ve hidrojenik bağlarla

selüloz ve hemiselüloza bağlanarak yapıya sertlik ve direnç katar. Yumuşak odunlardaki lignin oranı diğer lignoselülozik kaynaklara göre oldukça fazladır [9].

Yukarıda içeriği kısaca özetlenen bitkisel materyalin kimyasal içeriği, büyük oranda monomerik basit şekerlerin belli düzenle bir araya gelerek oluşturduğu doğal polimerlerden oluşmaktadır. Basit yapıtaşlarından, büyük moleküllü polimerik bileşiklerin oluşmasında değişik kimyasal bağlar etkili olmaktadır. Bu hassas kimyasal bağların, enzimler veya bazı kimyasal işlemlerle kontrollü bir şekilde parçalanmasıyla monomerik şekerlere dönüşüm sağlanabilir. Elde edilen monomerik şekerlerden yakıt değeri bulunan ürünler ve petrol ürünlerine eşdeğer kimyasallar elde edilmektedir [10].



Şekil 2.1. Lignoselülozun yapısı [10]

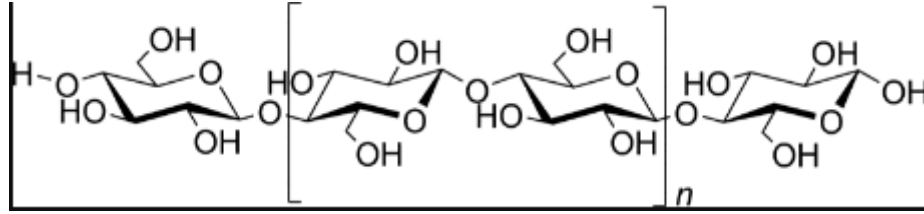
2.3. Lignoselülozik Materyalin Kimyasal Yapısı

2.3.1 Selüloz

Bitkiler tarafından sentezlenen ve doğada en fazla bulunan karbonhidrattır [9]. Selüloz, 3000 veya daha fazla β - (1 $\rightarrow$ 4) bağlı d-glikoz ünitesinden oluşan kompleks bir polisakkarittir. Selüloz, bazı amorf bölgelerle birlikte kristalin kısımlardan oluşur. Zincirler, selülozu suda yüksek derecede çözünmez hale getiren daha büyük mikrofibriller oluşturmak üzere bir araya yığabilir [3].

Selüloz, binlerce D-glikopiranoz biriminin 1 β O-4 şeklinde birleşmesiyle meydana gelmiş bir biyopolimerdir (Şekil 2.2.). Polimerin konformasyonu çizgiseldir; 1 β - O- 4

bağ açıları 104° olmakla birlikte, aynı yönde birbirine eklenerek sarmal meydana getirmezler. Bunun nedeni ise komşu glikoz birimlerinin 180 °C çevrilerek birbirine bağlanması ve böylece bükülme açılarının birbirini yok etmesi ve çizgisel yapı meydana getirmesidir. Ayrıca, selüloz molekülünde hemen hemen hiç dallanma bulunmaz [3].



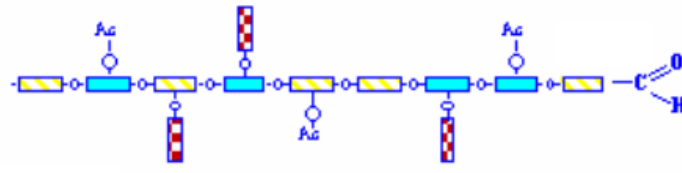
Şekil 2.2. Selülozun moleküler yapısı [3]

2.3.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz hücre duvarında selüloz ile birlikte yer alır. Hemiselüloz suda çözünmez. Hidrolizi sonucunda yapısında pentozlar, heksozlar, üronik asit, D-glikoz, D-galaktoz, L-arabinoz gibi bileşiklerin olduğu saptanmıştır. Bir başka deyişle, hidrolizi sonucu sadece glikoz veren selülozun aksine, hemiselüloz hidroliz olduğunda pek çok sakkarit birimi vermektedir yani hemiselüloz, selülozdan daha heterojen bir yapıya sahiptir. Aynı zamanda, molekül ağırlığı selüloza göre daha düşüktür. Hemiselülozun genel formülü $(C_5H_8O_4)_n$ 'dir. Genellikle 50-200 monomerik birim taşır ve şeker atığında bulunur [3].

Şeker polimeri, hidrojen bağı ile selüloz ile etkileşime girer ve lignin ile kovalent bağlara sahiptir, böylece yüksek mukavemet sağlamak için selüloz ve lignin birbirine bağlanır. Hemiselüloz bir molekülde çeşitli glikosidik bağlara sahip birden fazla şeker birimi içerir. Bu nedenle, hemiselüloz amorf formda bulunur. Dahası, bileşim bitki türlerine ve parçalarına bağlıdır. Hemiselülozun yapısında geniş bir varyasyon bulunur [8].

Hemiselüloz glikoz, galaktoz, mannoz, arabinoz gibi değişik polimerleşmiş monosakkaritlerin bir karışımıdır. Hemiselülozun molekül kütlesi selüloza göre daha düşüktür. Bu molekül 200-260 °C arasında bozunmaktadır. Selüloza göre daha uçucu olduğundan bozunması sonucu oluşan katı ürün ve katran miktarı daha düşüktür [2].



Hemiselüloz

- O- Glikoz
- O- Mannoz
- O- Arabinoz
- Ac-O- Asetil Grupları

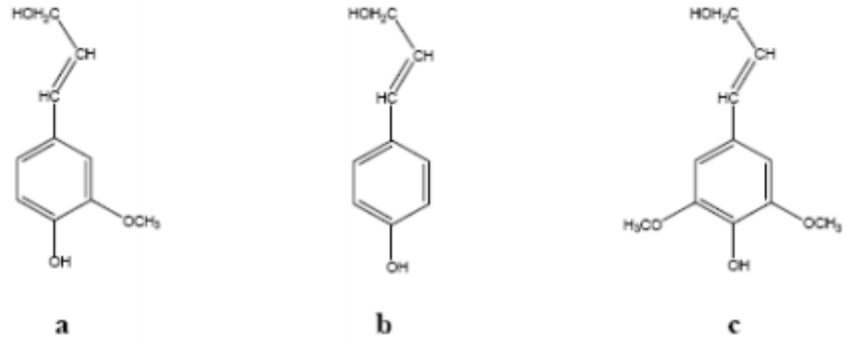
Şekil 2.3. Hemiselüloz molekülünün yapısı [3]

2.3.3. Lignin

Bitkide kök ve gövdenin odunsu yapısını oluşturan madde olarak da bilinir. “Odunun özü” de denen su geçirmez bir yapıya sahiptir. Yaşlanmış ölü hücrelerin selüloz çeperleri üzerinde birikerek bitkiyi uygun olmayan çevre şartlarından korur. Lignin bir karbonhidrat olmamakla beraber fonksiyonları bakımından karbonhidratlara yakın bir maddedir. Hücrede sekonder çeper yapısına büyük oranda iştirak eder. Hücre çeperini oluşturan selüloz misellerin arasını amorf lignin doldurur ve böylece dokuda odunlaşma meydana gelir.

Ligninin temel yapı taşı bir aromatik çekirdek ile bir propan zincirinden oluşmaktadır. Ligninin temel yapı taşı veya temel birimi fenil propan olarak adlandırılmaktadır. Fenil propan üyeleri çok çeşitli tarzlarda birbirlerine bağlanarak lignini meydana getirirler [10].

Lignin kimyasal olarak polisakkaritlere bağlı olarak bulunur. Bunca çalışmalara rağmen lignin hakkında yeterli bilgi elde edilememiştir. Bunun nedeni elde etme esnasında; özütleme aşamasında maddenin doğasının bozulmasıdır. Bu yüzden kimyacılar odun özünü (lignini) doğada bulunduğu biçimiyle elde edememektedir [11].



Şekil 2.4. Lignini oluşturan yapılar a) koniferil alkol; b) *p*-kumaril alkol; c) şiringil alkol [11].

Ligninin kimyasal yapısını incelediğimizde birbirine yakın üç aromatik bileşikten meydana geldiğini görürüz. Bu maddeler koniferil alkol, sinapil alkol ve *p*-kumaril alkoldür [12].

2.4 Değerli Kimyasallar

Biyokütlenin değerli ürünlere dönüşümünde, biyokütle türevi moleküllerin sıralı bir dizi dönüşümü öngörülmektedir, bu moleküller platform moleküller olarak adlandırılmaktadır. Fosil hammaddelerden elde edilen ve aslında fonksiyonel olma özelliği taşımayan alkan moleküllerinin aksine, platform moleküller çok fonksiyoneldir. Platform moleküller pek çok değerli kimyasala alkanlardan başladığında daha az basamakta dönüşebilirler. [13]

Selüloz, lignoselülozun ana bileşenidir ve katalitik reaksiyonlarla yakıtlara ve değerli platform kimyasallarına dönüştürülebilir. Birçok muhtemel biyokütle türevli kimyasal arasında 5-HMF, levulinik asit, furfural ve diğer organik asitler kimya endüstrisinde büyük önem taşır. [14]

2.4.1 Furfural

Furfural ve türevleri olası bazı uygulamaları nedeni ile önemli kimyasallardır. Furfural petrol rafinasyonunda seçici çözücü olarak doymamış hidrokarbonların doymuş hidrokarbonlardan ayrılmasında; benzin, madeni yağ, dizel yakıtlarda ve çok kullanılan furfural alkol gibi türevlerinin üretiminde kullanılır [15]. Özellikle furfural alkol furan reçinelerinin temel bileşenidir. Kimya sanayinde furfural üretimi için uygun bir yapay

üretim yolu yoktur. Sonuç olarak pentozan içeriğince zengin bitki kalıntılarından üretimi uygundur [16].

Furfuralın genel itibari ile iki tip üretim teknolojisi bulunmaktadır. Bu yöntemler tek basamak teknolojisi, pentoz hidrokarbonların ksiloza depolimerizasyonu ve ksilozun furfurala dehidrasyonu ile aynı anda gerçekleşir. Diğer sentez yöntemi ise iki basamak teknolojisidir, pentozanların depolimerizasyonu ve çözünmesi gerçekleştirilir. Diğer basamakta ksiloz dehidrasyonla furfurala dönüştürülür. Avantajları bakımından İki basamak teknolojisi kalıntı lignoselülozik maddenin daha az parçalanması sağlanarak, daha sonra diğer kimyasal türevleri (glikoz, etanol, fenol vb.) snetezinde kullanılabilir olmasıdır. Fakat ksilozun dehidrasyonunu içeren ikinci kademe tepkimesi furfuralın bozunmasını engelleyemez [17].

Aldehit gruplarının elektron çekici özelliklerinden dolayı furfural hidrolitik parçalanmalara karşı oldukça dayanıklıdır. Furfuralın bozunması için seyreltik asitlerle uzunca bir süre etkileşime geçmesi gerekir. Siyah polimerler ise bu çeşit bir asidik etkileşim sonucu elde edilir ve oluşum hızları; sıcaklık ve hidrojen iyonu derişimine bağlıdır. Furfuralın reçineleştirilmesi ısı ya da asit ile başlatılabilir [18].

Furfural, biyolojik temelli, sürdürülebilir yeni kimyasalların üretmek için uygun zengin bir kimyaya sahip yenilenebilir bir platform kimyasal maddesidir Üretim maliyeti, piyasa fiyatı ve diğer değerli kimyasalların üretilmesi için bir ara ürün rolü gibi faktörlere dayalı olarak, furfural, ABD Enerji Bakanlığı tarafından hazırlanan bir raporda biyokütle altındaki en iyi 30 katma değerli kimyasaldan birisidir [19].

2.4.2 Levulinik Asit

Selülozdan elde edilen bir diğer önemli kimyasal levulinik asittir, levulinik asit glikoz ve fruktozun hidrolizi yoluyla elde edilebilir. Levülinik asit kullanımı oldukça çeşitlidir. Naylon benzeri polimer, suni kauçuk ve plastikler gibi malzemeleri yapmak için kullanılabilir ve tıbbi malzeme veya başka değerli kimyasallar üretmek için kullanılan malzemeler için bir ara madde olabilir [15, 20].

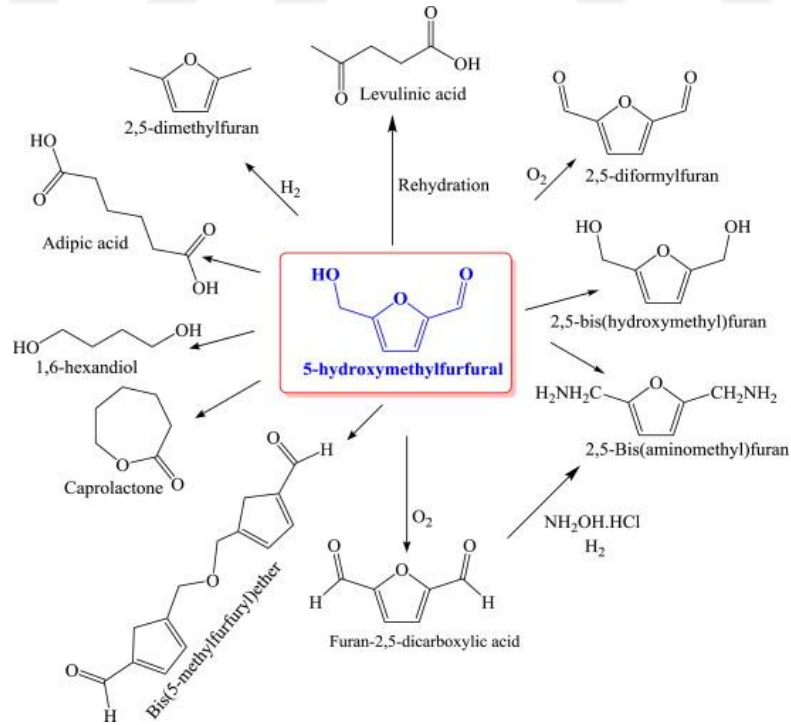
2.4.3 5-Hidroksimetilfurfural (5-HMF)

Hidroksimetilfurfural aynı zamanda 5-(hidroksimetil)-2- furankarboksaldehit ve 5-(hidroksimetil) -2- furaldehit olarak da bilinir. Bir furan halkası da olan 5-HMF hidroksil ve aldehit gruplarını içermekte, bu grupların varlığından kaynaklanan çeşitli

işlevselliklere sahip olmaktadır. Sarı renkli bir katı olan 5-HMF'nin erime noktası 28 ile 34 °C; kaynama noktası ise 114 ile 116 ° C arasındadır. Yoğunluğu 1.206 g /mL olarak belirtilmiştir. Su, metanol, etanol, benzen, aseton, kloroform, etil asetat ve formaldehit gibi çözücüler içerisinde çözünebilir [14]. Biyokütlenin kimyasallara ve yakıt ürünlerine, özellikle 5-HMF' e katalitik dönüşümü hızla büyüyen araştırma alanlarından biridir [21].

5-HMF, ilaçlar, yakıtlar ve furan bazlı polimerler için değerli bir ara üründür, çünkü hidroksil ve aldehit, oksidasyon, hidrojenleme ve yoğunlaşma yoluyla çeşitli ürünlere kimyasal dönüşümü sağlayan iki farklı fonksiyonel grup içeriyor. 5-HMF ve onun furan türevi bileşiklerinin yakıtların ve birçok termo dirençli polimer için en uygun başlangıç malzemesi olduğu belirlenmiştir.

5-HMF, LA, 2,5-dimetil furan (DMF) gibi yakıtlar ve hidrojenasyon ile uzun zincirli hidrokarbonlar ve esterifikasyon yoluyla 5-etoksimetil furfural (EMF) 'ye verimli bir şekilde dönüştürülebilir. Bundan başka, biyolojik olarak bozunabilir polimerler için bir monomer olarak kullanılabilir. Seçici 5-HMF indirgemesi, polyester üretiminde alkol bileşenlerini ikame edebilen 2,5-dihidroksimetilfuran ve 2,5-bis (hidroksimetil) tetrahidrofuran (THF) üretebilir. 5-HMF'den elde edilen kimyasallar Şekil 2.5. te gösterilmiştir [21].



Şekil 2.5. 5-HMF den elde edilen kimyasallar [21].

5-HMF oluşum mekanizması fruktoz ve glikoz dönüşümleri için farklı reaktiviteler gösterir. Fruktoz, glikozla karşılaştırıldığında 5-HMF için oldukça reaktif ve seçicidir. Dehidrasyon reaksiyonu ya sulu ya da susuz ortamda, genellikle asit katalizörleri varlığında gerçekleşebilir. Sulu olmayan çözücülerdeki daha yüksek 5-HMF verimi, 5-HMF'nin LA'ya ve çapraz polimerize yan ürünlerdeki bozunmasının engellenmesine bağlıdır.

5-HMF sentezinde büyük bir sorun, yan reaksiyonların ortaya çıkmasıdır. Fruktoz dianhidritler, aromatikler, organik asitler ve huminler (çözünmeyen polimer) de dahil olmak üzere çapraz polimerik malzemeler rapor edilen yan ürünlerdir. Buna ek olarak, retroaldol ürünlerinin, örneğin eritros, pirüvaldehit, gliseraldehid, dihidroksiaseton, laktik asit ve glikolaldehit oluşumu olası yan ürünler olarak bildirilmektedir. 5-HMF sentezindeki yan ürünlerin doğası ve miktarı, substratların, katalizörlerin ve proses koşullarının tabiatına bağlıdır [21].

2.4. Katalizör Kullanımı ve Önemi

Biyokütle değerli kimyasallar için önemli bir yenilenebilir kaynaktır ancak dönüşümler için yüksek enerji gerektirmektedir. Katalizörler değerli kimyasallara dönüşümde önemli bir rol almaktadır. Çevresel zorlukların üstesinden gelmenin ve ekonomik kazancın önemi göz önüne alındığında, biyokütleden kimyasal bileşik eldesi bu araştırma alanı heyecan vericiyi geliştirmeye açıktır [22].

Literatürde selülozun homojen veya heterojen katalizörler ile katalize edilmiş değerli ürünlere dönüştürülmesi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Selülozun homojen katalizör dönüşümünde katalizör olarak H_2SO_4 , HCl, p-toluen sülfonik asit veya organik asitler en yaygın kullanılan katalizörlerdir. Ancak bu homojen katalizörler korozyon, düşük seçicilik ve kirliliğe neden olmaktadır. Ayrıca katı asit katalizörler, selüloz dönüşümünde seçicilik sağlar ve ayrıca katı katalize edilmiş reaksiyonlar için daha uzun reaksiyon süreleri gereklidir. Bu nedenle, kolay taşınabilir, geri dönüştürülebilir ve metal katalizörleri ile düşük toksisite gibi üstün özelliklerden dolayı selüloz dönüşümünde yaygın olarak kullanılmaktadır [14].

Katı asit katalizörler tepkime sonrasında ürünlerden kolaylıkla ayrılabilir ve tekrar kullanılabilir yapıdadır. Bununla birlikte çevre dostu uygulamaları dikkat çekmektedir. Ayrıca bu sebeplerden dolayı endüstriyel olarak tercih edilir. Yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir, seçiciliği ve tepkime verimi yüksektir [23].

2.4.1 Katı Asit Katalizörler

Endüstriyel süreçlerde heterojen katalizörlerin daha avantajlı olmasının başlıca nedeni, reaksiyon sonrasında katalizör ayrımının kolay olmasıdır. Bununla birlikte, bu katalizörlerin prosesin maliyet oldukça seçici olması da gereklidir [16].

Katı asit katalizörlerinin aktivitesinin yüksek olması, yapılacak ürün seçiciliği ve katalizörün uzun süre sonrası geri kazanım kolaylığı ve tekrar kullanım durumları açısından sıvı katalizörlere göre birçok avantajları bulunmaktadır. Katı asitlerin avantajlarının yanında bir de dezavantajları bulunmaktadır. Katalizör suda çözünmemesi ve katı halde bulunması reaksiyon sırasında düşük etkileşim göstermektedir. Reaksiyon sırasında katı suda çözünmemektedir. Bu da düşük aktivite ile sonuçlanır. Bir diğer dezavantajı ise, biyokütle uygulamalarında reaksiyona girmiş olan glikoz ya da ksilozun katalizörün yüzeyine adsorplanması ile yapışkan kalıntıların oluşmasıdır. Katı asit katalizörlerden çözünür olamayan maddelerin ayrılması kolay bir işlem değildir [24].

2.4.2 Nanoyapılı Metal Oksitler

Metal oksitler katalizör olarak kullanıldığında hem aktif faz hem de katalizöre destek vermektedir. Özellikle, geçiş ve iç geçiş metal oksitler, çok çeşitli konfigürasyonlar ve etkileyici özellikler sergiledikleri için, heterojen katalizörler içinde önemli bir konumdadır. Metal oksitlerin katalitik aktivitesi temel olarak üç parametreye bağlıdır: (1) asit-baz kuvveti, (2) oksijen boşluğu ve (3) hidrotermal kararlılık [15, 25].

Metal oksitlerin asit veya baz gücü, büyük ölçüde katyonların yük-yarıçap oranına ve metal oksit fazına bağlıdır. Örneğin, Ce^{4+} , Ce^{3+} den daha yüksek asidik kuvvet gösterir [15]. Aynı zamanda nano olarak sentezlenen malzemede nanometre ölçeğine ulaştığımızda, yüzeyde önemli sayıda atom bulunur [25].

Metal oksitlerin hidrotermal kararlılığı, çoğu biyokütle dönüşümünün çoğu zaman yüksek sıcaklık ve basınç uygulanan hidrotermal koşullarda ve bazen de - veya süper-kritik sıvı ortamlarında gerçekleştirildiği için, biorafinasyon araştırmalarında katalitik uygulamalarını artıran bir başka özelliktir [17].

3. LİTERATÜRDE YAPILAN ÖRNEK ÇALIŞMALAR

Son zamanlarda, mikro gözenekli ve nano ölçekli metaller/metal oksitler üzerinde katalitik biyokütle dönüşümü üzerine birçok araştırma mevcuttur. Çalışmalarda biyokütle değerlemesi için katı katalizörlerin hem gözenekliliğinin hem de nano ölçekli özelliklerinin önemi vurgulanmıştır. Bununla beraber, glikoz ve ksilozdan, 5-HMF ve furfural üretimi üzerine nano metal oksit katalizörleri kullanımı ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu bölümde literatürde yapılan benzer çalışmaların özetleri sunulmuştur.

Yapılan bir çalışmada [26], iki farklı metal oksitin ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$) sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörler kullanılarak 175°C de ve 30 bar basınçta reaksiyon ortamının glikoz dönüşümüne ve HMF verimi üzerine etkileri incelenmiştir. En yüksek HMF verimi (%76) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ katalizörü eşliğinde iki fazlı su-tetrahydrofuran reaksiyon sisteminde elde edilmiştir [26].

Glikozun 18°C 'de ve 20 MPa'da sülfürik asit katalizörlüğünde aseton-su reaksiyon ortamında 5-HMF seçiciliği çalışılmış, %98 glikoz dönüşümde, 5-HMF %79 verimle elde edilmiştir [27].

Biyokütle olarak alınan mısır koçanı içindeki büyük moleküllerin katı katalizörleri ile kolay ayrılması göz önüne alınarak, mısır koçanının yararlı kimyasal maddelere dönüştürmek için nano oksitler kullanılmıştır [28]. Yapılan çalışmada mısır koçanının organik asitlere kimyasal olarak dönüştürülmesi çeşitli farklı basınç ve farklı katalizörler (nano seryum, alümina, titanyum ve zirkonyum) kullanılmıştır. Sıvı ürünlerde başlıca formik ve asetik asit bulunmakla birlikte, D-ksiloz, D-glikoz, arabinoz ve ksilitol gibi şekerlerinde de az miktarda aynı bulunduğu bildirilmiştir. 453°K ve 1.2 MPa O_2 altında 3 sa reaksiyon sonucu, %25-%29 verimde organik asit elde edilmiştir. Sonuçlar, biyolojik fermentasyon ile karşılaştırmalı olup, mısır koçanı yararlı kimyasallara kimyasal olarak katalitik olarak dönüştürülebilen alternatif bir yöntem sunmaktadır. [28]

Glikozun 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF)'ye dönüştürülmesi için çeşitli çözücülerde incelenmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan katalizörler nano POM/nano ZrO_2 /nano $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ metal oksitlerdir. Reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon performansı detaylı olarak incelenmiştir. 4 sa boyunca 190°C 'de %60.1'lik bir HMF verimi elde edilmiştir [29].

İki farklı nano-boyutlu ve nano gözenekli $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ katalizörlerin alüminyum isopropoksit ve borik asit buharlaştırma ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörler

Katı asit katalizörler ile, glikozun 5-hidroksimetilfurfural'a (HMF) katalitik dönüşümünde kullanılmıştır. HMF dönüşüm verimi 120 dakikada 140°C de %41, 4 olarak bulunmuştur. Lewis asit bölgelerinin bulunduğu katalizörlerin HMF oluşumu için daha uygun olduğu gösterilmiştir [30]

Watanabe vd. [31] glikoz ve fruktozun 200 °C'de 2.5 bar ve 5 dk reaksiyon süresinde TiO₂ ve ZrO₂ nano metal oksitlerinin reaksiyon verimliliğini ve asit baz özellikleri incelemiştir. Glikozun TiO₂ katalizörlüğünde HFM %23 ve fruktoz ise %3 elde verimle edilmiştir. Reaksiyon aynı koşullar altında ZrO₂ katalizörü için tekrarlandığında HMF verimi %10 ve fruktoz verimi ise %15 olarak elde edilmiştir. Burada ZrO₂ katalizörünün fruktoz oluşturmak için glikozun izomerizasyona teşvik edici bazik özellik gösterdiği görülmüştür.

Zhang vd.[32] ZrO₂ katalizörünün kalsinasyon sıcaklığının glukoz dönüşümüne etkisini incelemiştir. Farklı kalsinasyon sıcaklığı, katalizörde farklı gözenek yapısına neden olur. Amorf ZrO₂ ile %100 glukoz dönüşümünde %40 HMF seçiciliğine ulaşılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı ZrO₂ Bronsted asit ve Lewis asit bölgelerinde belirgin artma göstermektedir. Aynı zamanda, artan bu Lewis asit bölgeleri reaksiyonda farklı hızları ortaya çıkarmaktadır [32]

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu kısımda, çalışmada kullanılan materyaller ve deneysel yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

4.1. Materyal

Bu çalışmada, katalitik dönüşüm işlemlerinde kullanılan. Ksiloz, zirkonyum (ZrO_2), çinko (ZnO), seryum amonyum nitrat ($H_8N_8CeO_{18}$), kalsiyum karbonat, üre ve sülfürik asit Sigma Aldrich'den, glikoz Fluka'dan, satın alınmıştır.

4.2. Yöntem

Bu kısımda, katalizör hazırlığı, karakterizasyon yöntemleri açıklanmıştır.

4.2.2. Katalizör Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılmak üzere üç farklı metal oksit (ZrO_2 , ZnO , CeO_2) farklı sentez yöntemleri [18, 21] ile nano boyutlu katalizörler olarak sentezlenmiştir.

Nano- ZrO_2 'in hidrotermal sentezi için 1g ZrO_2 metal oksit, 20M 100ml NaOH çözeltisinde çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözeltinin 200°C de 7 gün boyunca teflon otoklavda bekletilmesi sonrasında ZrO_2 nano metal oksit katalizörü sentezlenmiştir.

Nano- ZrO_2 sentezi için 0.005 M $Zn(NO_3)_2$ (çinko nitrat hekzahidrat) 6 miligram üre ile birlikte 100 ml saf su da 30 dk boyunca manyetik karıştırıcı karıştırılmıştır. Çözünme sağlandıktan sonra içerisine amonyak damlatılarak pH değeri 9 değerine ayarlanmıştır. Oluşan bu karışım 80°C de 5 sa sonunda ZnO nano metal oksit olarak sentezlenmiştir.

Nano- CeO_2 sentezi için ise $H_8N_8CeO_{18}$ (seryum amonyum nitrat) ile 100 ml su da ağırlıkça 1:5 oranında üre eklenerek çözelti hazırlanmış, 24 saat 80°C etüvde bekletilerek CeO_2 metal oksiti elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen metal oksit 3 gün oda sıcaklığında 5 M NaOH çözeltisinde bekletilmiştir.

İşlemlerin ardından elde edilen tüm katılar deiyonize su ile pH 7 olana kadar yıkanmıştır. Yıkanan katı vakumlu etüvde 60°C de kurutulmuş ve ardından kül fırınında 1°C/dk ısıtma hızıyla 400°C'de 4 saat boyunca kalsine edilerek kullanıma hazır hale gelmiştir.

Kalsinasine edilerek hazır hale getirilen katalizörler (ZrO_2 , ZnO , CeO_2) 1 gram olarak %10 (w/w) sülfirik asit çözeltisi içerisinde 45 °C 2 sa muamelesi sonucu sülfatlı katalizörler elde edilmiştir.

4.2.3. Katalizörün Karakterizasyonu

Sentezlenen Katalizör özelliklerinin belirlenmesi için, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve X ışını kırınım (XRD) ve sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu (NH_3 -TCD) analizleri yapılmıştır.

Katalizörün şekil ve boyutu SEM ile belirlenmiş. Zeiss EVO marka 50 EP serisi ile 10 kV voltaj altında gözlenmiştir. SEM uygulamasından önce numuneler paladyum kaplama yapılmıştır.

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

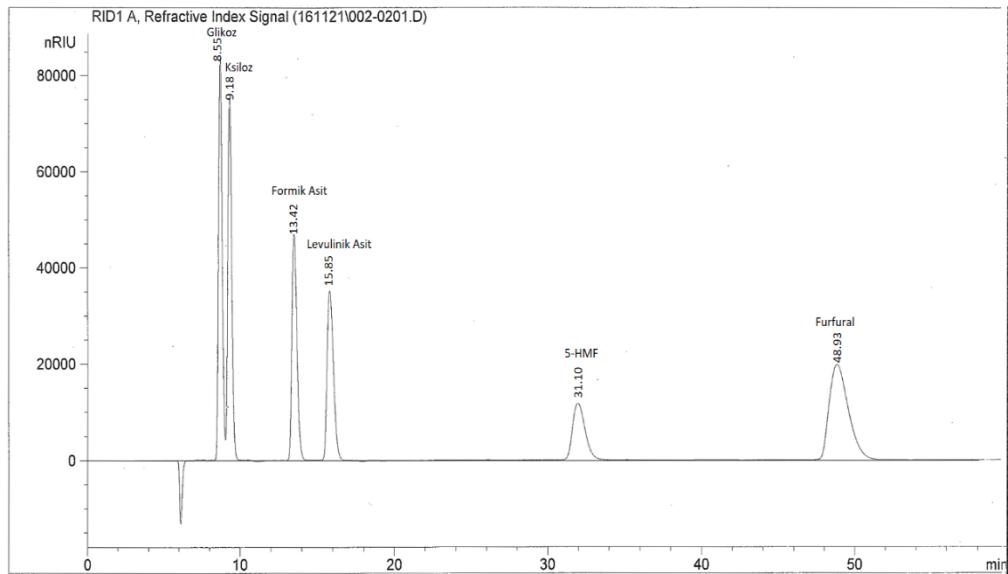
Yapısal özellikleri (mineral içeriği, safsızlık ve faz tayini) Rigaku Ultima III marka XRD cihazı ile belirlenmiştir. XRD 40 kV 15 mA'de tarama hızı 2°C/dak ve tarama aralığı 0,02 olmak üzere çekimler yapılmıştır.

Sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu, Micromeritics Chemisorption 2720 cihazında TCD detektörü ile yapılmıştır. Temiz ve kuru olan katalizörler yaklaşık olarak 75mg tartılarak U-şekilli kuvars tüplere yerleştirilmiştir. Numuneler 1 saat He ile kalsine edilmiştir. Sonrasında NH_3 ile doyurulmuştur. 40L/dk He akış hızında 800°C sıcaklığa çıkılarak TCD detektörü ile desorbe edilen amonyak hesaplanmıştır.

4.2.3 Reaksiyondan elde edilen sıvının yüksek basınçlı sıvı kromatografi (YBSK) yöntemi analiz edilmesi

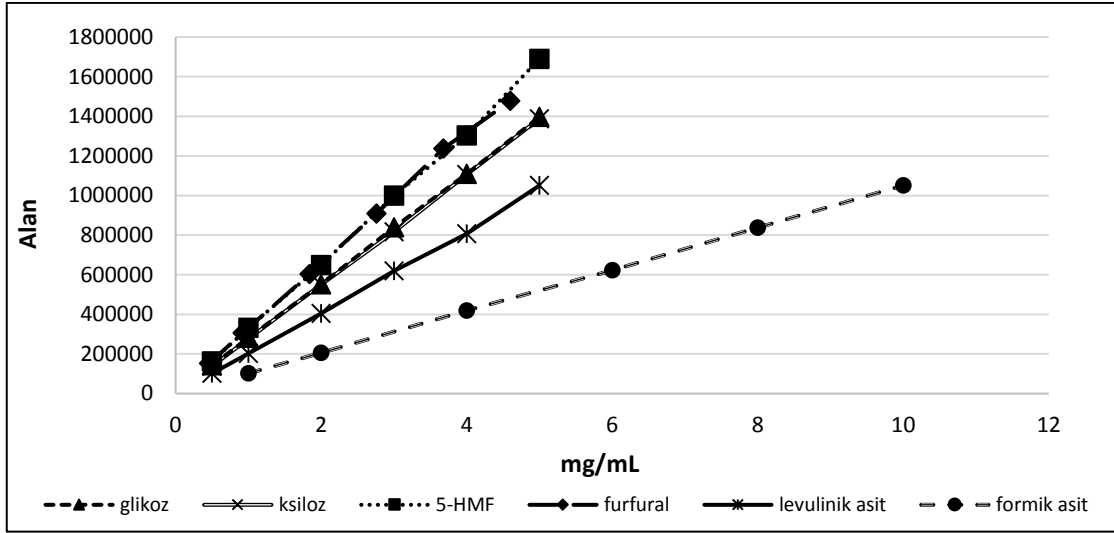
Reaksiyondan sonucu elde edilen sıvı ürünlerin içeriği, yüksek basınçlı sıvı kromatografi (YBSK) yöntemi ile belirlenmiştir. Analizler için refraktif indeks dedektör, otomatik enjeksiyon ünitesi ve kolon fırınından oluşan Agilent 1100 serisi YBSK sistemi kullanılmıştır. Ayırımlar 60°C'de Aminex HPX 87H kolonda (Biorad, Hercules/USA) gerçekleştirilmiştir. Hareketli faz olarak 0,6 mL/dak akış hızında 0,05 M sülfirik asit kullanılmıştır. Miktar tayinleri ticari olarak sağlanan standartlar ile (glukoz, ksiloz, 5-

HMF, furfural, levulinik asit, laktik asit ve formik asit) kalibrasyon eğrileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler kolona verilmeden önce 4000 rpm de santrifüj edilmiş ve üst fazda kalan sıvılar alınmıştır. Kromatogramdan elde edilen bileşiklere ait piklerin belirlenmesi, standart bileşiklerin alıkonma zamanları (t_R) ile karşılaştırılarak yapılmıştır. C5, C6 şekerleri ve üretilmesi hedeflenen değerli kimyasallara ait örnek bir kromatogram Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Glikoz, ksiloz, 5-HMF, furfural, levulinik ve formik aside ait kalibrasyon doğruları Şekil 4.2’de ve kalibrasyon doğrularına ait denklemler de Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. C5, C6 şekerleri ve değerli kimyasalların YBSK ile ayrılması.

YBSK ile glikoz, ksiloz, 5-HMF, furfural, levulinik ve formik asit miktarları saf çözeltiler kullanılarak hazırlanmış ve mg/ml çözelti-alan kalibrasyon grafikleri kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2. YBSK analizi sonucu C5, C6 şekerleri ve değerli kimyasallara ait kalibrasyon doğruları.

Çizelge 4.1. YBSK analizi sonucu standart şeker bileşiklerinin kalibrasyon doğrularının denklemleri.

C5, C6 şekerleri ve platform kimyasallar	Denklem	r ²
Glikoz	$y = 278351x + 1087,4$	0,9999
Ksiloz	$y = 277170x - 3589,1$	0,9999
5-HMF	$y = 335694x - 11268$	0,9991
Furfural	$y = 324944x + 8283,1$	0,9987
Levulinik asit	$y = 208597x - 7988,1$	0,9990
Formik asit	$y = 105389x - 4955,5$	0,9999
Laktik asit	$y = 189562x$	0,9993

4.3. Katalitik Dönüşüm İşlemleri

4.3.1. En Uygun Katalizörün Tespit Edilmesi

Glikoz ve ksilozun katalitik dönüşümde en uygun katalizörün belirlenmesi çalışmaları nano boyutta sentezlenmiş ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 metal oksit katalizörleri varlığında 500ml'lik paslanmaz çelik reaktörde (PARR, USA) gerçekleştirilmiştir. Dehidrasyon reaksiyonlarında 2 g glikoz veya ksiloz kullanılmıştır. Proses şartları 180°C, 200 rpm karıştırma hızı, 6 sa reaksiyon süresi, 1/100 katı/sıvı (a/h) ve 1/5 (a/a) katalizör/katı oranında sabit tutulmuştur. Reaksiyonda çözücü olarak su kullanılmıştır.

Reaksiyon sıcaklığı istenilen değere ulaştıktan sonra reaksiyon süresi başlatılmıştır. İşlem sonunda ısıtıcı reaktörden çıkartılmış ve reaktör soğutulmaya bırakılmıştır. 70°C'ye gelindiğinde ise reaktör açılmış ve sıvı numunenin tamamı alınmıştır. Dönüşümler

sırasında çözeltiler 10 bar N₂ ile sıvı halde tutulmuştur. Elde edilen sıvı numune santrifüj ile katı maddeden ayrılmış ve pH ayarlaması yapılarak YBSK’da analiz edilmiştir. Toplam katı dönüşümleri ve elde edilen değerli kimyasalların verimleri incelenmiştir.

4.3.2. C5 ve C6 şekerlerine uygulanan katalitik dönüşüm işlemleri

Glikoz ve ksiloz reaksiyonlarında katalizörlerin belirlenmesi, için öncelikle sıcaklık parametresi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörler varlığında 200 rpm karıştırma hızında 160, 180 ve 200 °C sıcaklıklarda 2 g glikoza ve 2 g ksiloza katalitik işlem uygulanmıştır. Katı:sıvı oranı 1:100 ve katalizör:katı oranı ise 1:4 olarak ayarlanmıştır. Hem toplam dönüşümler hem de glikoz için 5-HMF ve ksiloz için furfural verimleri göz önünde bulundurularak en uygun sıcaklık belirlenmiştir.

Sıcaklık parametresinin de seçilmesinin ardından, glikoz ve ksiloz miktarının etkisi incelenmiştir. Deneyler 0,5 g katalizör kullanılarak ham madde miktarları 0,5, 1, 2 ve 3 g olacak şekilde, en uygun sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Katı/sıvı oranı (a/h) her bir katı miktarı için sırasıyla 1/100 ve katalizör/katı oranı için ise 1/1, 1/2, 1/4, 1/6 (a/a) olarak ayarlanmıştır. Hem toplam dönüşümler hem de glikoz için 5-HMF ve ksiloz için furfural verimleri göz önünde bulundurularak en uygun katı miktarı belirlenmiştir.

Glikoz ve ksiloz ile yapılan çalışmalarda 6 sa alıkonma süresince uygulanmış, ilk 3 sa içinde yarım saat ara, daha sonra ise 1 saat ara ile numune alınmıştır.

C5 ve C6 şekerlerinin dönüşümü Eşitlik (4.1) ve (4.2) ile; glikozdan elde edilen 5-HMF, ksilozdan elde edilen furfural verimleri ise Eşitlik (4.3) ve (4.4) ile hesaplanmıştır. Levulinik asit glikoz üzerinden (E.4.5), laktik asit (E.4.6) ve formik asit (E.4.7) verimleri de glikoz+ksiloz üzerinden belirlenmiştir. 5-HMF ve furfural seçiciliği en yüksek veriminde eşitlik (4.8) ve (4.9) ile hesaplanmıştır.

$$\text{Glikoz Dönüşümü (\%)} = \frac{\text{Reaksiyona giren glikoz miktarı (mmol)}}{\text{Başlangıçtaki glikoz miktarı (mmol)}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{5 – HMF Verimi (glikozdan) (\%)} = \frac{\text{Üretilen 5 – HMF (mol)}}{\text{Başlangıç glikoz (mol)}} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\text{Ksiloz Dönüşümü (\%)} = \frac{\text{Reaksiyona giren ksiloz miktarı (mmol)}}{\text{Başlangıçtaki ksiloz miktarı (mmol)}} \times 100 \quad (4.3)$$

$$\text{Furfural Verimi (ksilozdan) (\%)} = \frac{\text{Üretilen furfural (mol)}}{\text{Başlangıç ksiloz (mol)}} \times 100 \quad (4.4)$$

$$\text{Levulinik Asit Verimi (glikozdan) (\%)} = \frac{\text{Üretilen levulinik asit (mol)}}{\text{Başlangıç glikoz (mol)}} \times 100 \quad (4.5)$$

$$\text{Formik Asit Verimi (\%)} = \frac{\text{Üretilen formik asit (mol)}}{\text{Başlangıç ksiloz veya glikoz (mol)}} \times 100 \quad (4.6)$$

$$\text{Laktik Asit Verimi (\%)} = \frac{\text{Üretilen laktik asit (mol)}}{\text{Başlangıç ksiloz veya glikoz (mol)}} \times 100 \quad (4.7)$$

$$\text{5 – HMF Seçiciliği (\%)} = \frac{\text{Üretilen 5–HMF (mol)}}{\text{Reaksiyona giren ksiloz veya glikoz (mol)}} \times 100 \quad (4.8)$$

$$\text{Furfural Seçiciliği (\%)} = \frac{\text{Üretilen Furfural (mol)}}{\text{Reaksiyona giren ksiloz veya glikoz (mol)}} \times 100 \quad (4.9)$$

4.4. Çözücü Varlığında C5 ve C6 Şekerlerine Uygulanan Katalitik Dönüşüm İşlemleri

Glikoz ve ksiloz için belirlenen metal oksit katalizörlerin varlığında, aseton ve etil asetat çözücülerini ile 180 °C sıcaklıkta 200 rpm karıştırma hızında 2 g glikoz ve 2 g ksiloza katalitik işlem uygulanmıştır.

Aseton varlığında katalitik işlem uygulamalarında ortamda faz ayrımının olması için deiyonize su miktarının ağırlıkça %30'u kadar NaCl ilave edilmiştir. Aseton/sıvı oranı (h/h) 1/1 olacak şekilde ayarlanmıştır. 6 sa alıkonma süresince uygulanmış, ilk 3 sa içinde yarım saat ara, daha sonra ise 1 saat ara ile numune alınmıştır.

Etil asetat varlığında katalitik işlem uygulamalarında ortamda faz ayrımı mevcuttur. Etil asetat/su oranı (h/h) 1/1 olacak şekilde ayarlanmıştır. 6 sa alıkonma süresince uygulanmış, ilk 3 sa içinde yarım saat ara, daha sonra ise 1 sa ara ile numune alınmıştır. 1 sa sonrasında alınan numunelerde faz ayrımı olmadığı gözlemlenmiştir. Bu numunelere sıvı miktarının ağırlıkça %30'u kadar NaCl ilave edilmiştir ve glikoz numunelerinde belirli bir süreye kadar faz ayrımı olmuş, ksiloz numunelerinde ise bütün numunelerde faz ayrımı olduğu gözlemlenmiştir.

4.5. Katalizörün Tekrar Kullanımının İncelenmesi

Sentezlenen katalizörlerin tekrar kullanımında katalizör stabilitesi ve değerli kimyasal verimleri incelenmiştir. Tekrar kullanım reaksiyon sonrasında katalizör su ortamında glikoz ve ksiloza uygulanmıştır. Bu amaçla, katalitik reaksiyon işlemleri sonunda elde edilen ürünlerin tamamı alınmıştır. Elde edilen bu sıvı numune katı olan asit katalizörden santrifüj yöntemi ile ayrılmış, santrifüj sonunda elde edilen katı deiyonize su ile berrak sıvı elde edilinceye kadar yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Aynı cins olan katı asit katalizör dört kez kullanılmış ve her işlemin sonunda aynı tekrar kullanım prosedürü ile kullanıma hazır hale getirilmiştir.

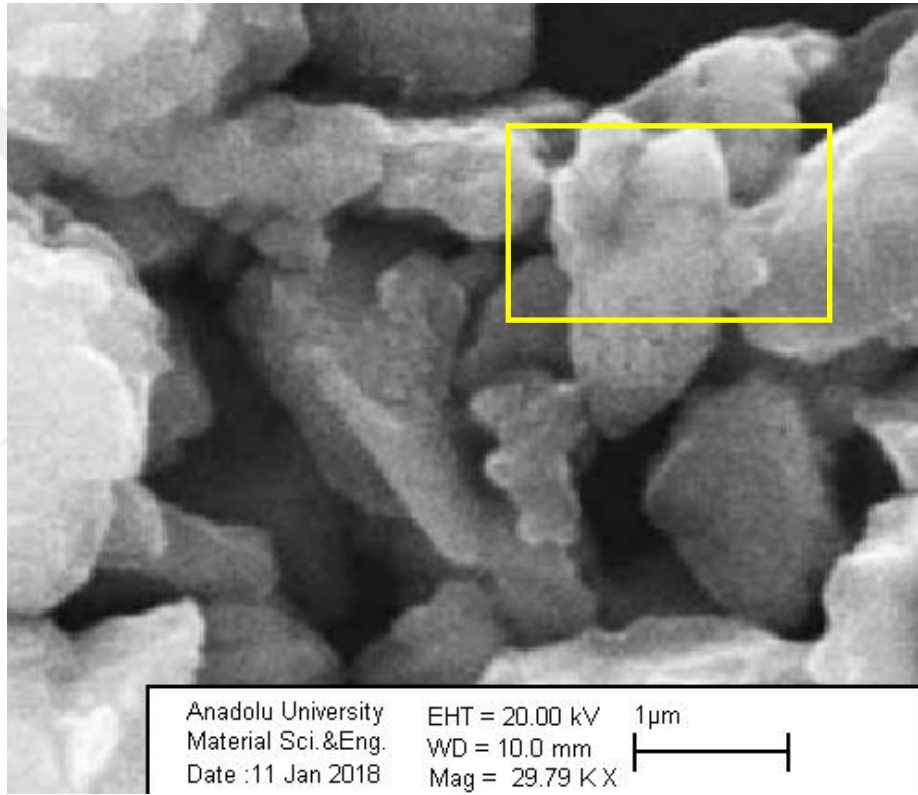
5. DEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgular sırası ile verilmiştir.

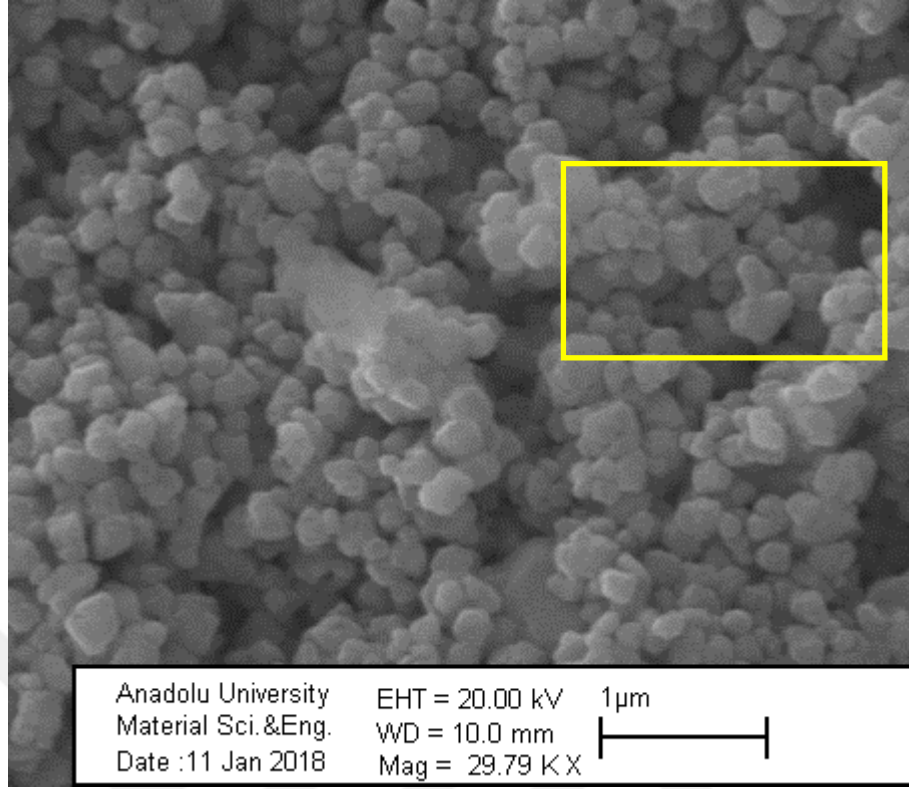
5.1. Katalizörlerin SEM analizi ile morfolojik özelliklerinin belirlenmesi

Katalizörlerin morfolojik özellikleri ve boyutu SEM analizi ile belirlenmiştir.

Şekil 5.1 de SEM görüntüsü verilmiş olan ticari ZrO_2 'in hidrotermal işlem sonrası Şekil 5.2 de farklı bir morfolojiye dönüştüğü görünmektedir. Alkali şartlar altında uygulanan bu hidrotermal işlem zirkonya taneciklerinin boyutunu küçültmüştür.



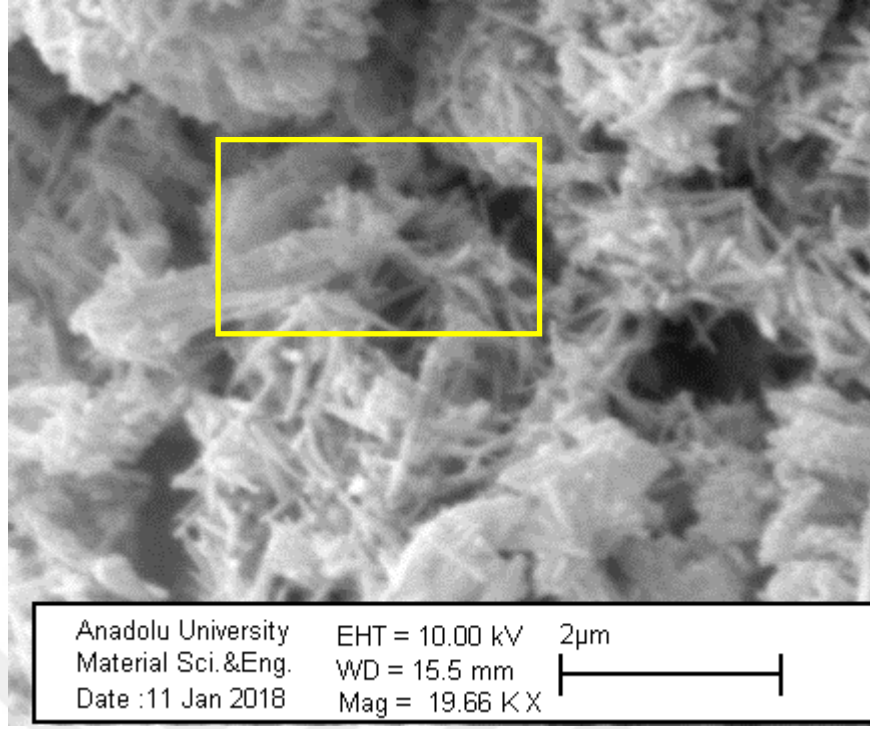
Şekil 5.1. Ticari ZrO_2 metal oksitinin SEM görüntüsü



Şekil 5.2. *ZrO₂ nano metal oksitinin SEM görüntüsü*

Hidrotermal yöntem ile 200 °C de 20 M NaOH çözeltisi ile elde edilmiş nano boyutlu zirkonyum metal oksit. Tanecik boyutu olarak 100 nm civarına indirilmiştir.

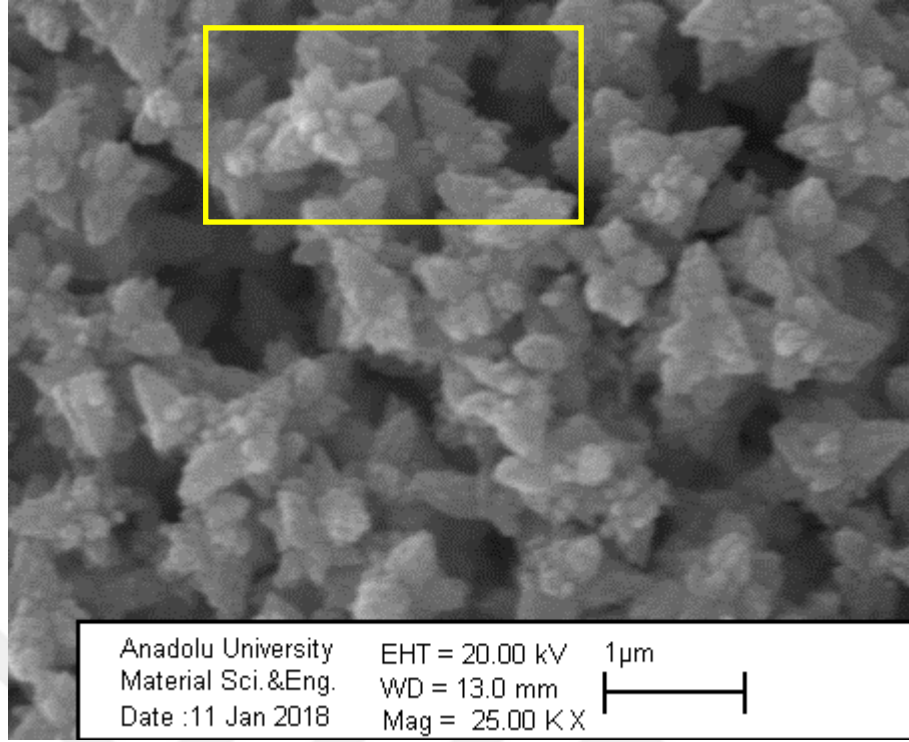
Hidrotermal işlemlerde alkali konsantrasyonu molar faz yapılarında kübik ve tetragonal yapıya geçirmiştir [33].



Şekil 5.3. *CeO₂ metal oksitinin SEM görüntüsü*

Seryum amonyum nitrat 100 ml su da ağırlıkça 1:5 oranında üre eklenerek hazırlanan çözelti ile 24 saat 80°C etüvde bekletilerek CeO₂ metal oksiti elde edilmiştir. Elde edilen metal oksit 3 gün oda sıcaklığında 5 M NaOH çözeltisinde bekletilmiş. İşlemlerin ardından elde edilen katı deiyonize su ile pH 7 olana kadar yıkanmıştır. Sentezlenen bu metal oksit nano çubuk şeklinde oluşmuştur.

Kavigarasu ve ark. sentezlediği solvothermal sentez yöntemi ile CeO₂ nano lifler oldukça kristalidir ve büyük miktarlarda seryum oksit nano yapılarını elde etmiştir. Uygulanan bu yöntem oldukça basit, uygun maliyetli ve iyi yapısal ve kimyasal özellikler sergiler [30].



Şekil 5.4. *ZnO metal oksitinin SEM görüntüsü*

Ultrasonik su banyosunda sentezlenen çinko metal oksiti nano flowers boyutuna ulaşmıştır.

Alavi, M., ve ark. sıvı içinde kabarcıkların sürekli oluşumu, büyümesi ve etkileyici çöküşünden kaynaklanan akustik üretime dayanır. Solvokimyasal yöntemle ZnO metal oksitlerin sentezlenmesi sonucunda yapının hekzagonal yapıya geçtiği kanıtlanmıştır [30].

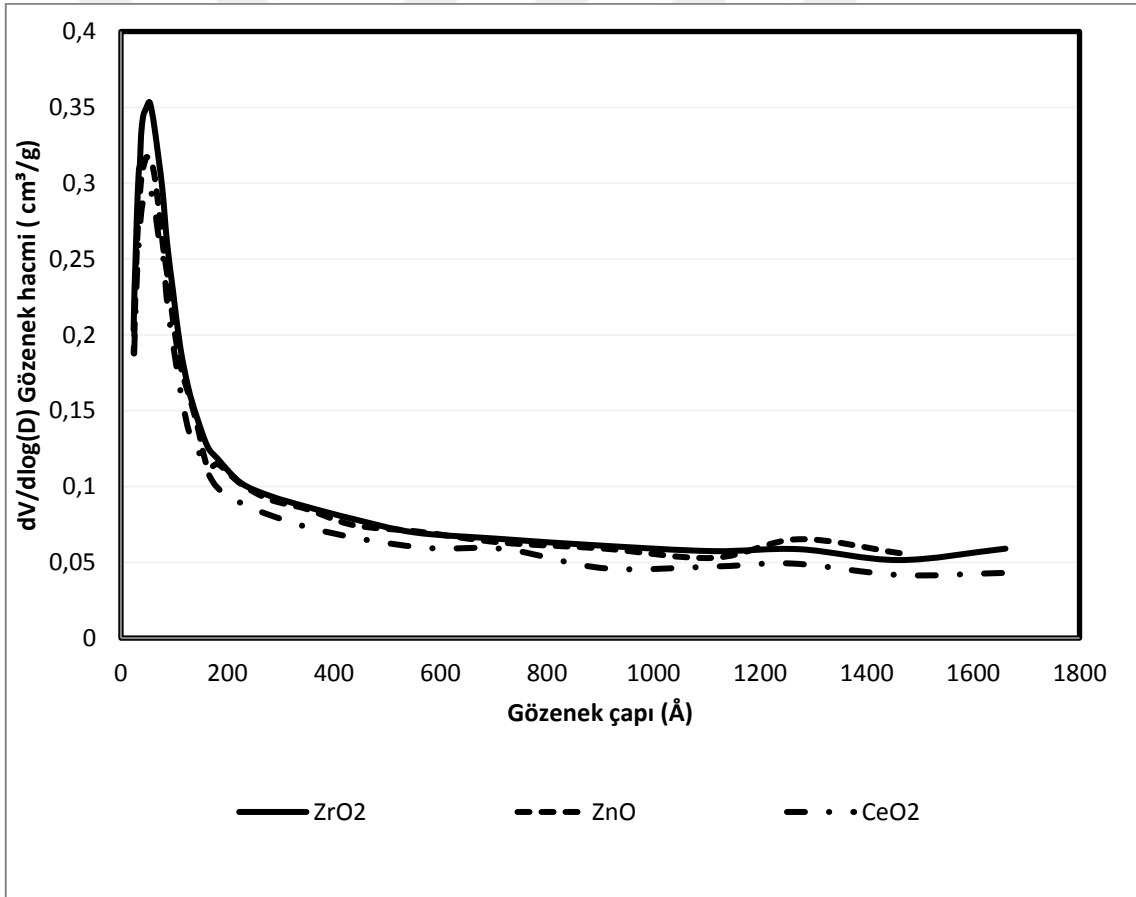
5.2. Katalizörlerin BET ile Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

Çizelge 5.3'te ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 nano metal oksit katalizörlerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve çapları verilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapında farklılık bulunmaktadır. Katalizörlerin yüzey alanlarında azalma $CeO_2 > ZrO_2 > ZnO$ biçimindedir. Yüzey alanlarında bu farklılıklar katalizörlerin HMF ve furfural verimlerine de etkilemiştir.

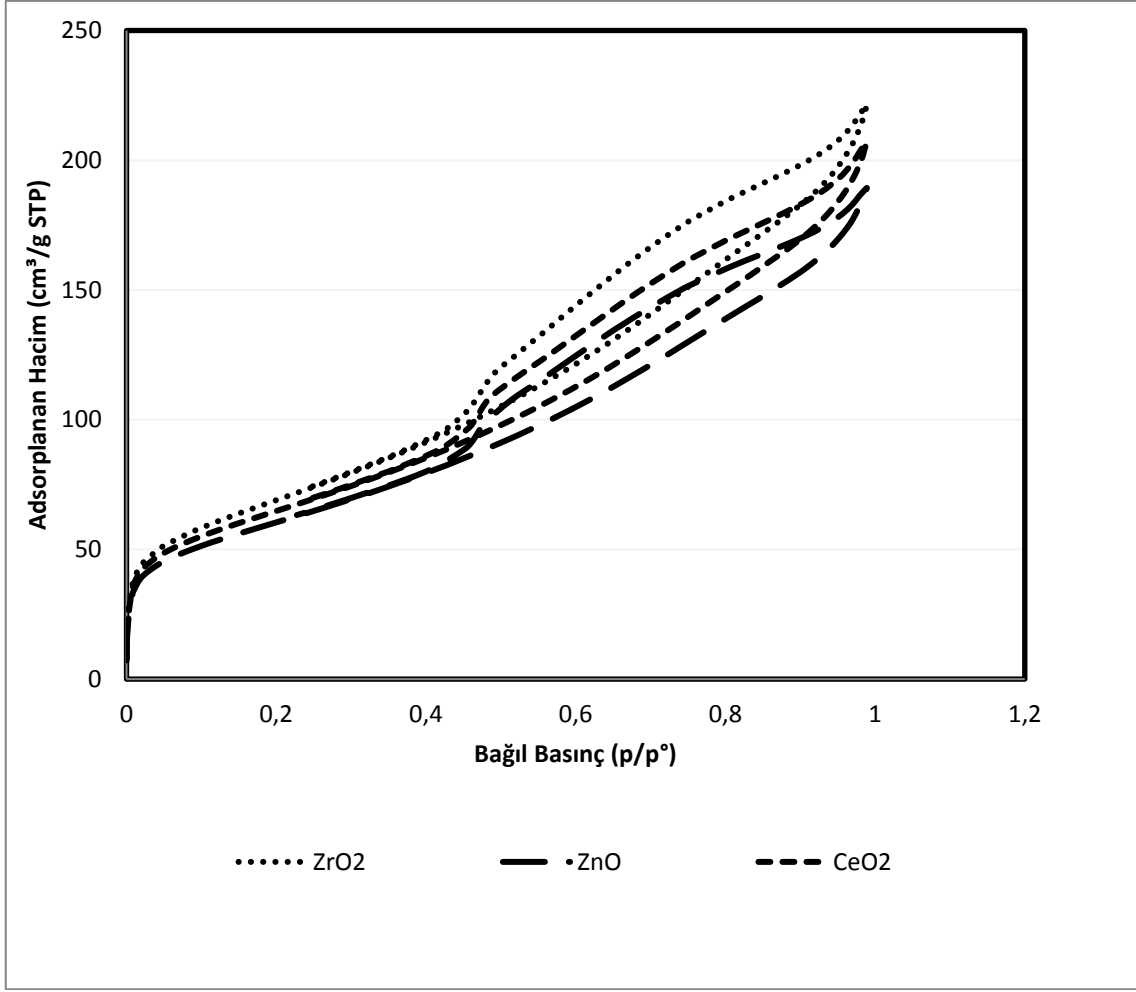
Çizelge 5.1. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 nano metal oksit katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı özellikleri.

	Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Gözenek Çapı ($\text{\AA}$)
ZrO_2	39,57	0,32	58,89
ZnO	32,46	0,35	48,13
CeO_2	49,26	0,42	55,43

Şekil 5.5 ve 5.6 da verilen katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri, malzemeler için tipik olan Tip II izotermi ile benzerlik göstermektedir. Nano metal oksit katalizörlerin bütün katalizörler belirgin olarak aynı histerezislere sahip olmaktadır ve hepsi benzer özellik göstermektedir.



Şekil 5.5. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 nano metal oksit katalizörlerinin gözenek dağılımı.

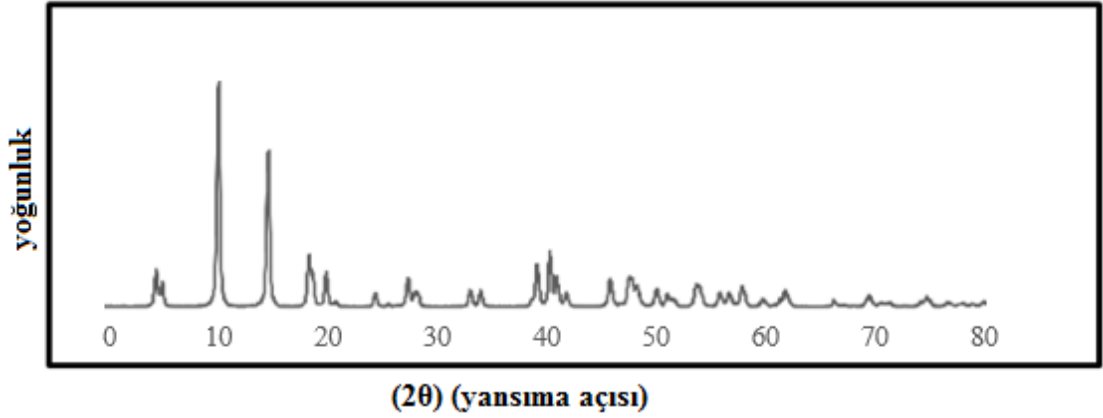


Şekil 5.6. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 nano metal oksit katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri.

5.3. Katalizörlerin XRD ile Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen katalizörlerin safsızlık yapısının belirlenmesi ve yapılarındaki morfolojik değişikliklerin incelenmesi için XRD analizleri yapılmıştır. Katalizörlerin X-ışınları difraksiyon (saçılma) desenleri incelenmiştir. Bu işlemler için XRD çekimleri, tarama aralığı 2θ (yansıma açısı) $5-80^\circ$ aralığında $2^\circ/\text{dak}$ tarama hızı ile 40 kV 15mA'da yapılmıştır. Metal oksitlerin %99 saflık oranında olduğundan XRD desenleri incelemesi yapıldığında, farklı piklerin oluşmadığı gözlemlenmiştir.

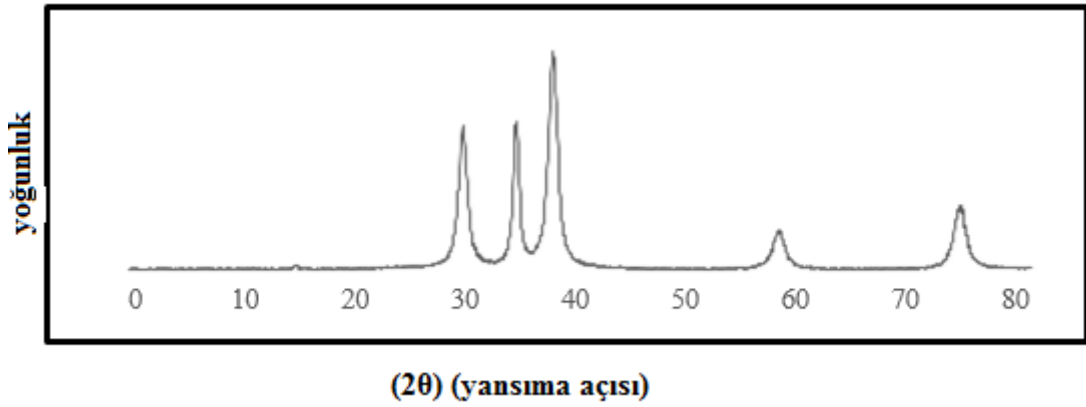
Şekil 5.4. de, X-ışını kırınımı (XRD) ile de teyit edilen yüksek bir kristalit yönelime sahip olduklarından, tek boyutlu ve sıfır boyutlu olarak sınıflandırılabilen farklı zirkonya nanopartiküllerinin farklı morfolojilerini gösterir. Bir numunede iki tür kübik faz karışımı XRD'den elde edilmiştir. Zirkonya nano yapısı kübik simetriye sahip ve tam kübik simetriye sahip floritin kararlı fazını gösteren bir nano yapısına sahiptir.



Şekil 5.7. Nano ZrO_2 XRD analizi..

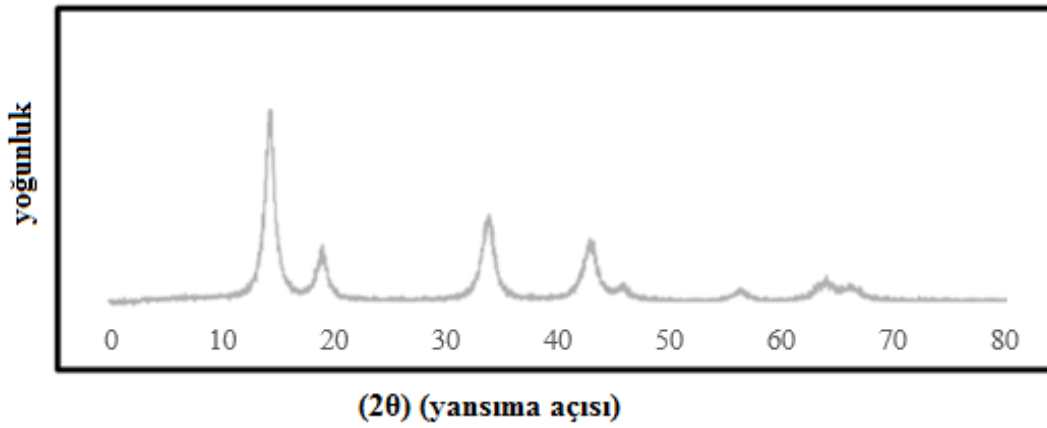
Hidrotermal yöntemde yüksek yoğunluklu NaOH çözeltisi partikül boyutunu düşürür ve kübik faz içeriğini artırır. Kübik fazın artması ise oksijen difüzyonun artmasına sebep olmaktadır [33].

Hiyerarşik ZnO nano çiçeklerinin XRD modelinde (Şekil 5.5), $2\theta=30.1^\circ$, 35.5° , 43.2° , 53.6° , 57.0° ve 62.7° 'de gözlenen zirveler ZnO'nun altıgen wurtzite kristal yapısının uyarılmış XRD modelde ürünlerde kirlilik bulunmadığını gösterir [34]. Elde edilen ZnO yapısının morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Çiçek benzeri ZnO nano yapıların oluştuğu netleşmiştir



Şekil 5.5. Nano ZnO XRD analizi..

CeO_2 katalizörünün Xrd sonucun Şekil 5.6. da gösterilmiştir. Tepe noktaları saf kübik CeO_2 oluştuğunu göstermektedir. Kristalli yabancı madde tespit edilmemiştir. Oda sıcaklığında sentezlenen nano metal nano çubuk yapısında ve yüksek saflıkta elde edilmiştir.



Şekil 5.9. Nano CeO₂ XRD analizi..

5.4. Katalizörlerin NH₃-TPD Yöntemi ile Asitliklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen nano metal oksit katalizörlerinin asitliklerinin belirlenmesi için NH₃-TPD analizleri yapılmıştır. Asit miktarı katalizörün amonyak desorpsiyonu ve daha yüksek sıcaklıktaki daha geniş alanlarda amonyak desorbe edilmesine bağlıdır. Düşük sıcaklıkta gözlemlenen pikler zayıf asit bölgesi, yüksek sıcaklıkta gözlemlenen pikler ise kuvvetli asit bölgesidir (Romero vd., 2017).

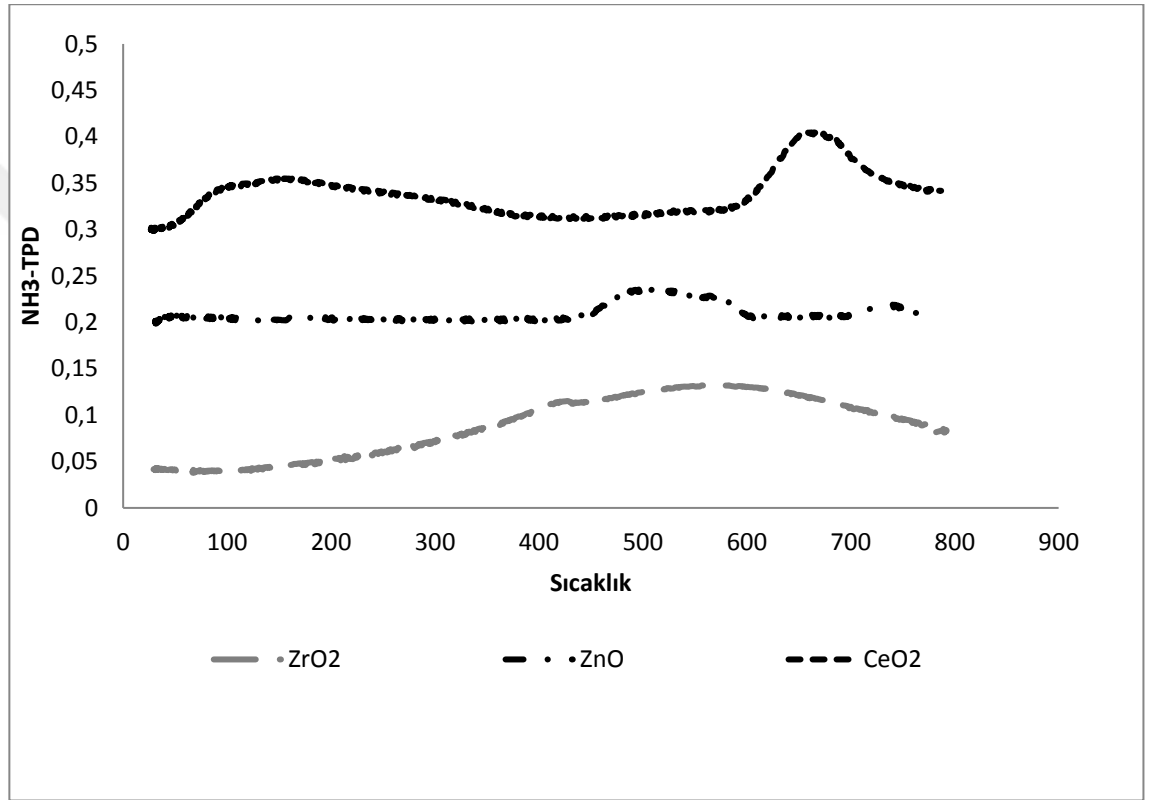
Çizelge 5.1’de sentezlenen katalizörlerin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri; Şekil 5.10’da bu katalizörlerin NH₃-TPD eğrileri verilmiştir. CeO₂ katalizörü için incelendiğinde 150-200°C ve 600-750°C sıcaklıkları aralığında iki amonyak desorpsiyon zirvesi göstermiştir. ZnO katalizörü için ise bu değerler sadece 500-600 °C sıcaklığı aralığında desorpsiyon göstermiştir. ZrO₂ katalizörü için de maksimum pik yüksekliği 550-600 °C ilk sıcaklık aralığı zayıf asitliği gösterirken ikinci sıcaklık aralığı ise kuvvetli asitliği göstermektedir.

Çizelge 5.2. ZrO₂, ZnO ve CeO₂ nano metal oksit katalizörlerin zayıf asitlik, kuvvetli asitlik ve toplam asitlikleri.

	Zayıf Asitlik		Kuvvetli Asitlik		Toplam Asitlik (mmol/g)
	Td(°C)	Alan(mmol/g)	Td(°C)	Alan(mmol/g)	
ZrO ₂	-	0,001	596,2	0,459	0,460
ZnO	-	0,001	503,1	0,349	0,359
CeO ₂	150,3	0,005	697,5	0,364	0,369

Şekil 5.10' da gösterildiği gibi NH₃ -TPD, toplam yoğunluk ve katalizörlerin asit yerlerinin mukavemetine niteliksel bilgileri göstermektedir. Genel olarak, düşük

sıcaklıkta desorpsiyon tepeleri, fizisorp ve hidrojenle bağlanmış amonyağın veya zayıf tutulan protonlu amonyağın evrimini yansıtır. Yüksek sıcaklıkta desorpsiyon tepeleri, Lewis asit bölgelerine koordine edilen ve Brønsted asidi üzerinde protonlanmış amonyağın kuvvetle tutulan amonyağın kopmasına karşılık gelir. Düşük desorpsiyon sıcaklıklarındaki piklerin esas olarak amonyağın Brønsted asitten desorpsiyonundan kaynaklanması düşünülebilirken, daha yüksek desorpsiyon sıcaklıklarındaki pikler amonyağın Lewis asidinden desorpsiyonuna bağlanır [33].



Şekil 5.10. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 nano metal oksit katalizörlerinin NH_3 -TPD eğrileri.

TPD farklı sıcaklıklarda amonyağın desorpsiyonunu tespit edilerek yapıdaki asit ve baz bölgelerinin kuvvet bölge dağılımını ortaya koymaktadır. Düşük desorpsiyon sıcaklıklarındaki pikler amonyağın Brønsted asitten kaynaklanmasını gösterirken, daha yüksek desorpsiyon sıcaklıklarındaki pikler amonyağın Lewis asidinden desorpsiyonunu göstermektedir [30].

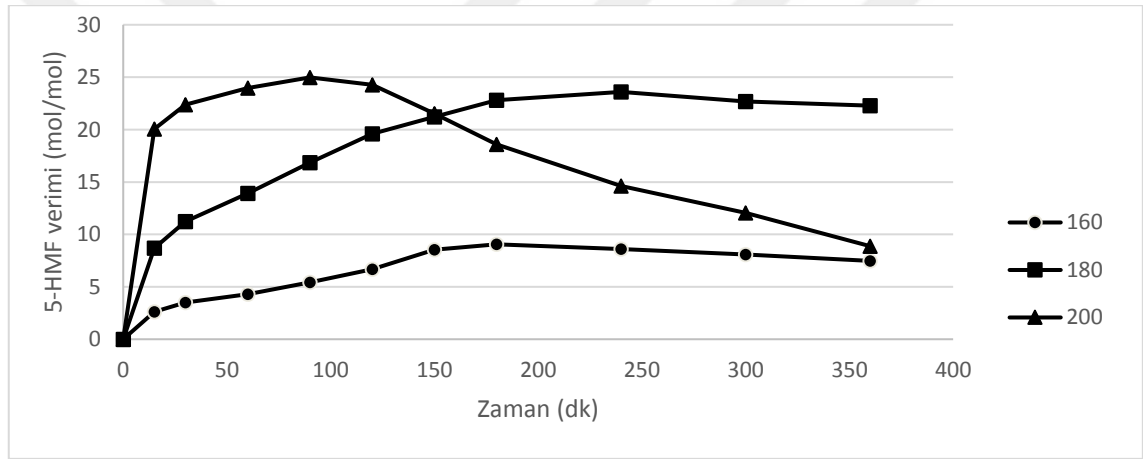
Dong vd laktik asit üretimini arttırmak için Sn-Zeolit katalizör yapışana lewis asit bölgelerini azaltması baz bölgelerinin kuvvetini arttırması için yapıya ZnO bağlamaktadır [31].

5.5. Nano Metal Oksit Katalizörlerinin Glikozun Katalitik Dönüşümü

Bu bölümde, sentezlenen nano metal oksitlerin glikozun (1/100 katı/sıvı oranı (a/h), 1/4 (a/a) katalizör/katı oranı, 200 rpm ve 6 sa reaksiyon şartlarında) platform kimyasallarına dönüşümü üzerine etkileri incelenmiştir

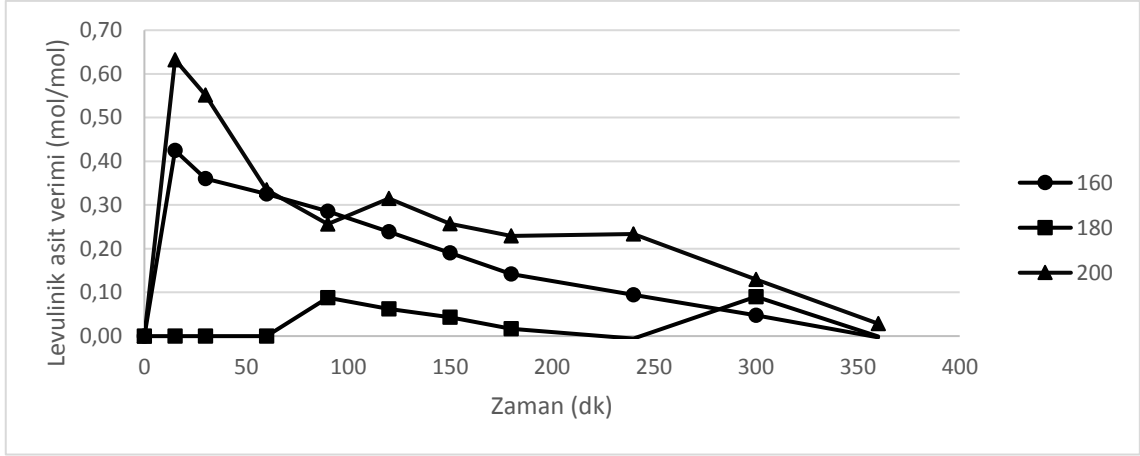
5.5.1. ZrO_2 nano metal oksit katalizörünün glikozun katalitik dönüşümü üzerine etkisi

Sıcaklığın ZrO_2 nano metal oksit katalizörü varlığında 5-HMF verimi üzerine etkisi Şekil 5.11’de verilmiştir. Buna göre en yüksek verim 200°C de %24,98 iken en düşük 5-HMF verimi %9,06 ile 160 °C ‘de elde edilmiştir.



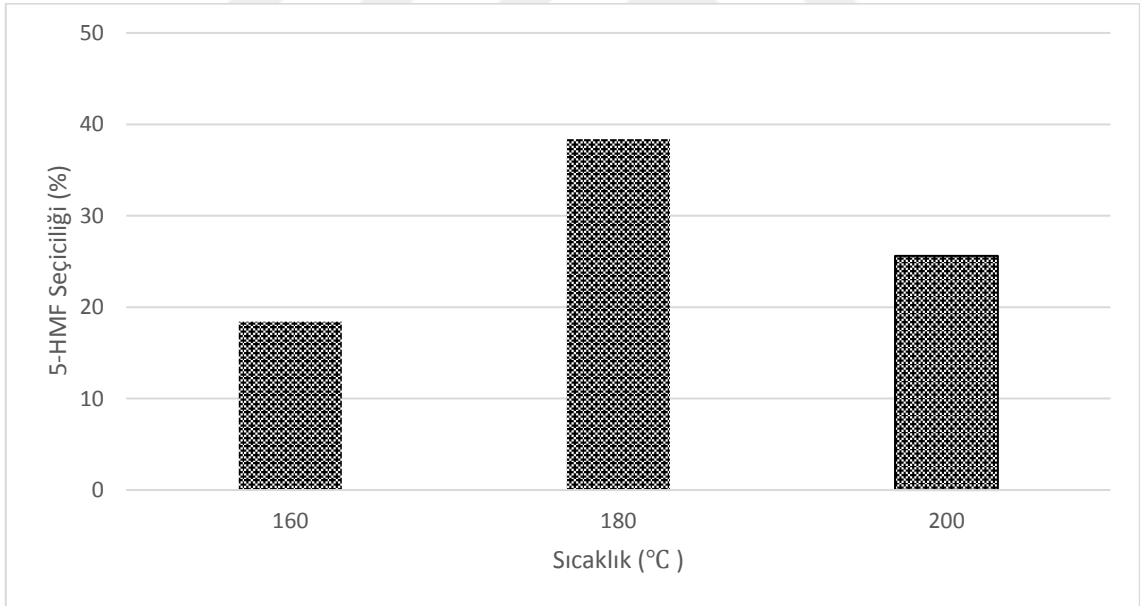
Şekil 5.11. ZrO_2 katalizörü varlığında sıcaklığın 5-HMF verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.12 de ZrO_2 nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile yan ürün olan levulinik asite dönüşümü verilmiştir. Nano- ZrO_2 ’in glikozu HMF e dönüştürdükten sonra diğer ürünlere parçalanmasını engellediği görülmektedir. Seçicilik incelendiğinde (Şekil 5.13) 5-HMF için sulu reaksiyon ortamında nano- ZrO_2 katalizörünün yüksek seçiciliğe (%40) sahip olduğu görülmektedir.



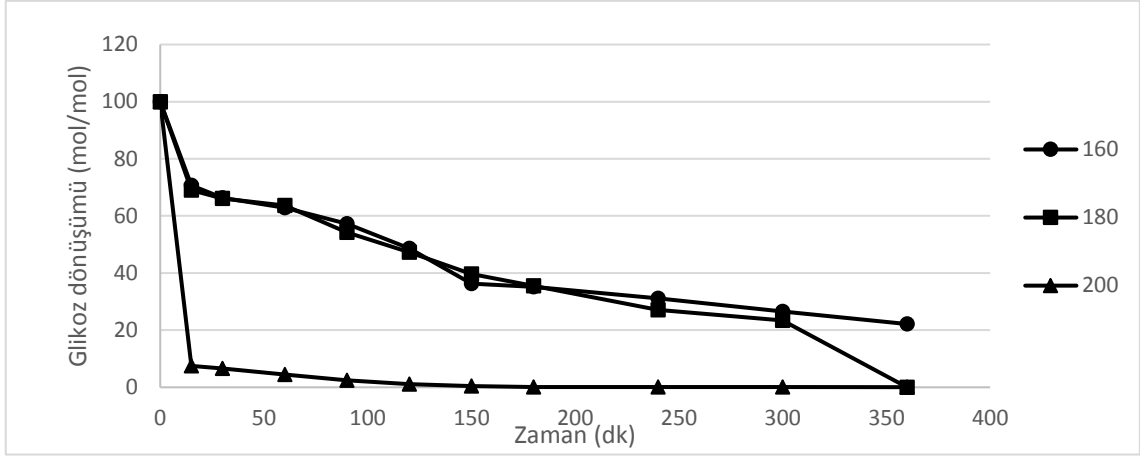
Şekil 5.12. ZrO_2 katalizörü varlığında sıcaklığın levulinik asit dönüşümü üzerine etkisi.

Şekil 5.13' te ZrO_2 nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile 5-HMF dönüşümü üzerine seçicilikleri verilmiştir. Seçicilik değerleri 5-HMF veriminin en yüksek olduğu zamandaki değeri verilmiştir.



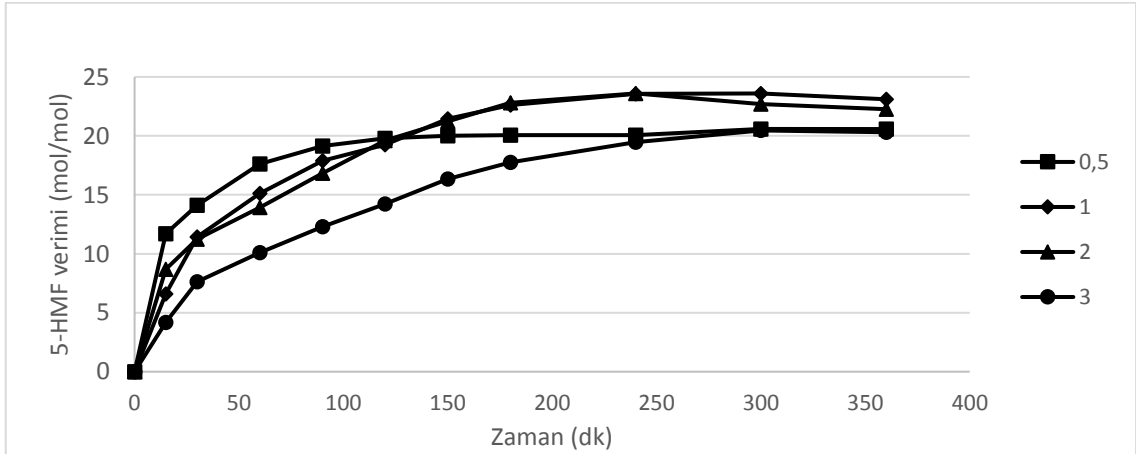
Şekil 5.13. ZrO_2 katalizörü sıcaklık ile 5-HMF seçicilik üzerine etkisi.

Şekil 5.14'de ZrO_2 nano metal oksit katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde reaksiyon sıcaklığının toplam glikoz dönüşümüne etkisi verilmiştir. 200°C de glikozun yaklaşık %93'ü ilk on beş dakikada dönüşürken, 160 ve 180°C sıcaklıklarında dönüşüm sadece %30 dur.



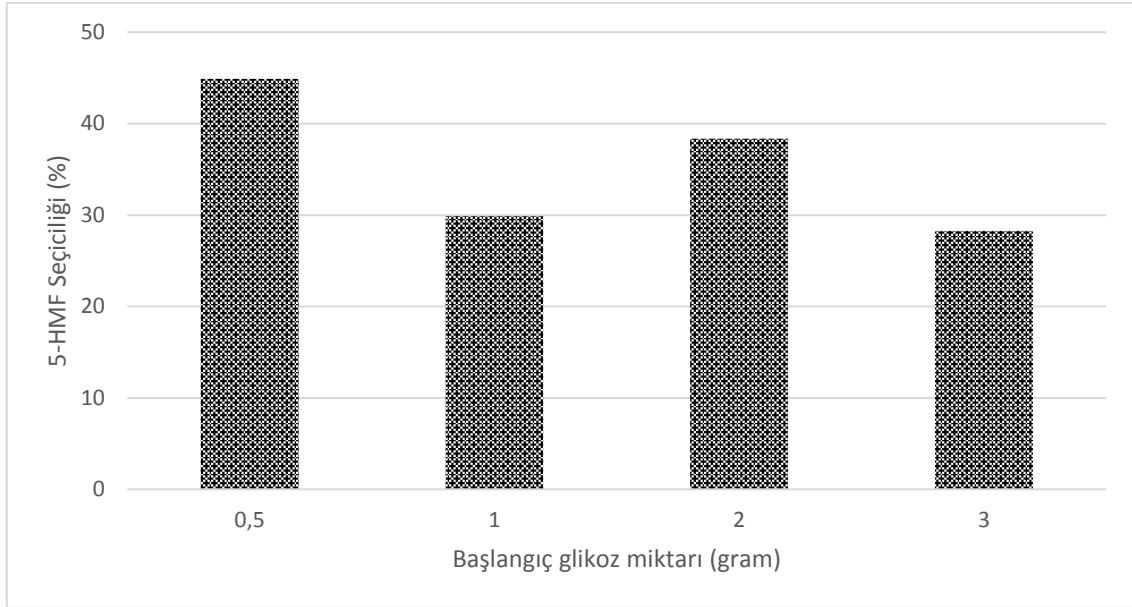
Şekil 5.14. ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam glikoz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.15’de ZrO_2 nano metaloksit katalizörü kullanılarak 180°C de başlangıç glikoz miktarlarının 5-HMF verimleri üzerine etkisi verilmiştir. Buna göre en yüksek 5-HMF verimine 1 g ve 2 g glikoz miktarı ile ulaşılmıştır. Glikoz miktarı 3g olduğunda, reaksiyon sonunda katalizörler incelendiğinde katalizörlerin siyah renkte olduğu gözlenmiştir. Katalizörlerin yüzeylerinin humin ile kaplandığını sonucunda da verimin azaldığını göstermektedir.



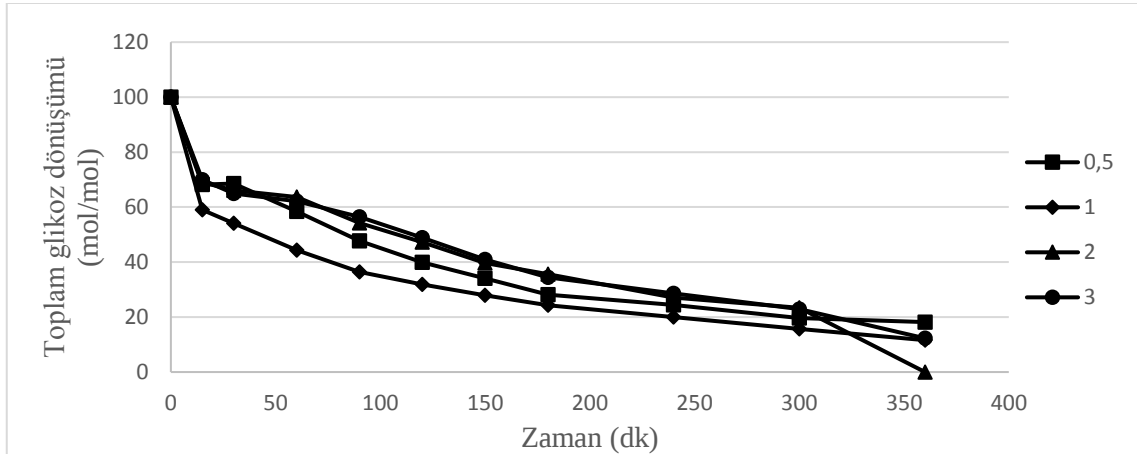
Şekil 5.15. ZrO_2 katalizörüne glikoz miktarının ile 5- 5-HMF verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.16’da ZrO_2 nano metal oksit katalizörünün glikoz miktarı ile 5-HMF dönüşümü üzerine seçicilikleri verilmiştir. ZrO_2 nano metal oksit katalizörü için verimler de dikkate alınarak en uygun glikoz miktarının 2 gr olduğu söylenebilir.



Şekil 5.16. ZrO_2 katalizörü varlığında glikoz miktarının 5-HMF seçiciliği üzerine etkisi.

Şekil 5.17’ de ZrO_2 nano metal oksit katalizörü varlığında $180^\circ C$ ’de gerçekleştirilen katalitik işlemlerde reaksiyon başlangıç glikoz miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi verilmiştir. İncelenen glikoz miktarlarında, glikozun ilk yarım saatte yaklaşık %30-40’unun dönüştüğü, reaksiyon sonunda (6 sa) ise dönüşümün %80-%99 arasında olduğu gözlenmiştir.



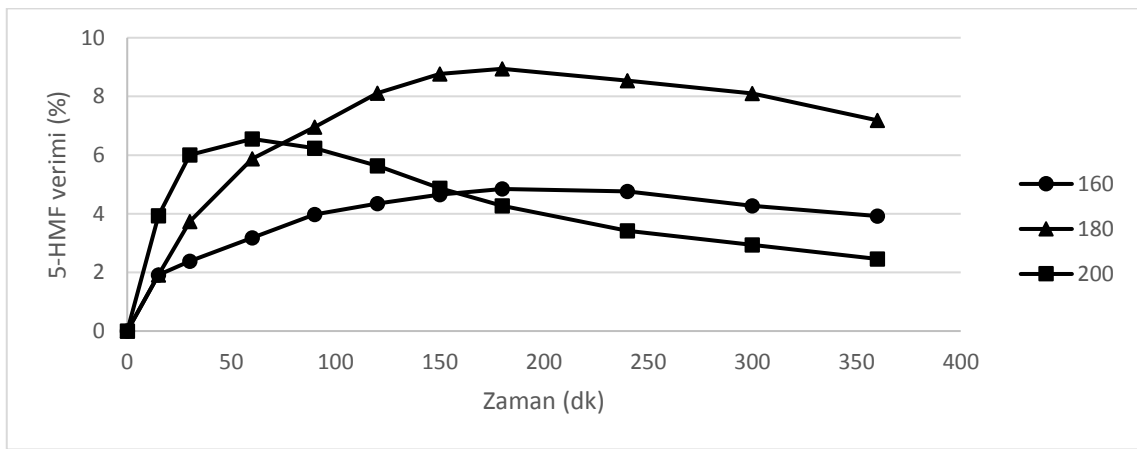
Şekil 5.17. ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde glikoz miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi.

Yapılan çalışmalar sonucunda, en yüksek 5-HMF dönüşümleri $180^\circ C$ sıcaklıkta 1:4 oranında katalizör glikoz miktarı ile ulaşılmıştır. Ayrıca en yüksek 5-HMF seçiciliği ZrO_2

katalizörü ile ulaşılmıştır. Şeker reaksiyonlarında yüksek sıcaklıkta katalizörlerin yüzeyini kaplayan humin katalizörün aktivitesini azaltmaktadır [35].

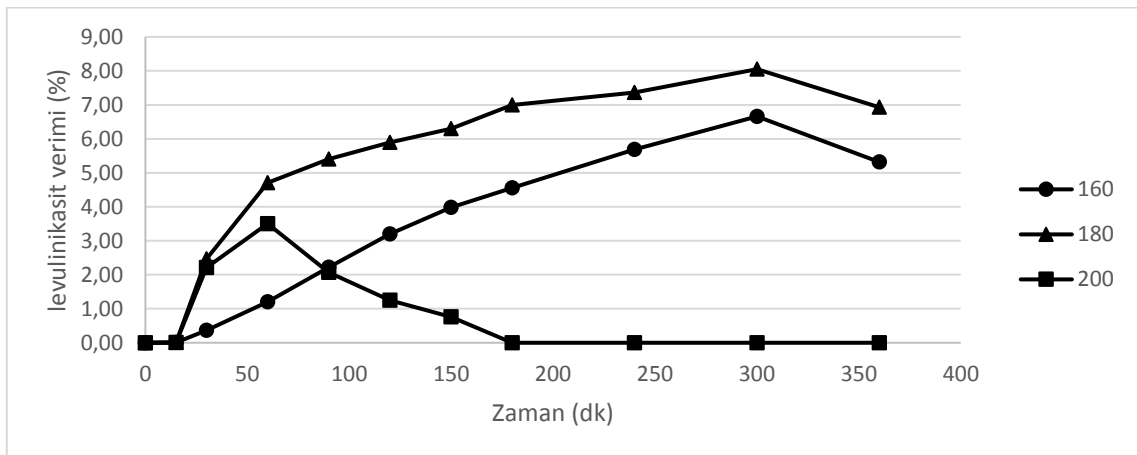
5.5.2. ZnO nano metal oksit katalizörünün glikozun katalitik dönüşümü üzerine etkisi

Şekil 5.18’de ZnO nano metal oksit katalizörü varlığında sıcaklığın 5-HMF verimi üzerine etkileri gösterilmiştir. Buna göre en yüksek dönüşüm 180°C de %8,94 gerçekleşmiştir. En düşük 5-HMF verimi %4,84 ile 160 °C’de gerçekleşmiştir. 200 °C’ de ise 5-HMF verimi %6,55’dir.



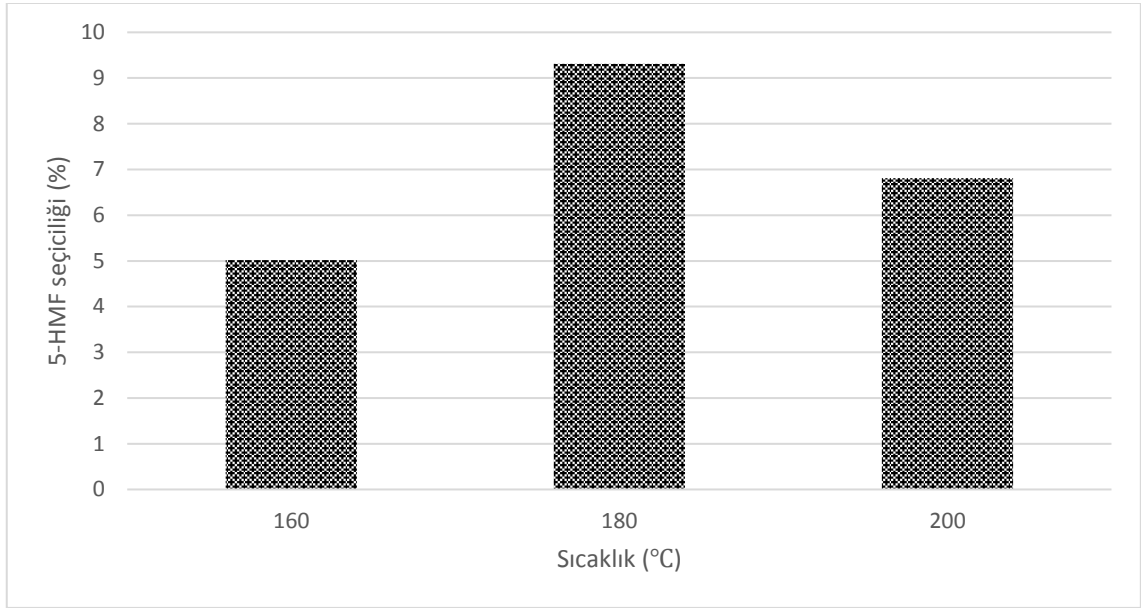
Şekil 5.18. ZnO katalizörünü sıcaklık ile 5-HMF verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.19’da ZnO nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile levulinik asit dönüşümü üzerine etkisi verilmiştir. ZnO katalizörü 5-HMF’in parçalanması ile levulinik asit oluşumunu artırmıştır. Nano-ZnO varlığında 5-HMF seçiciliği (Şekil 5.20) 180°C de en yüksek değere (%9,31) ulaşmıştır.



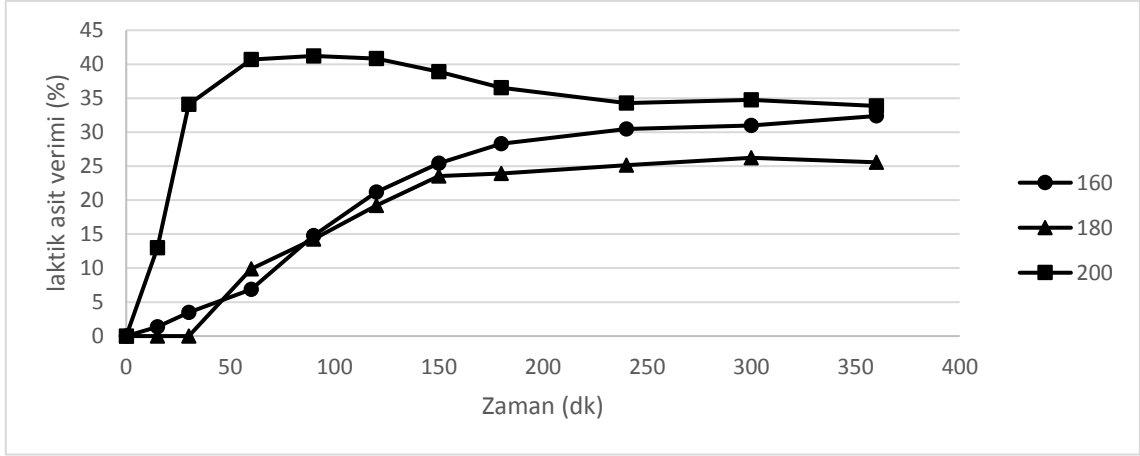
Şekil 5.19. *ZnO katalizörü varlığında sıcaklığın levulinik asit verimine etkisi*

Şekil 5.20’ de ZrO_2 nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile 5-HMF dönüşümü üzerine seçicilikleri verilmiştir. ZrO_2 nano metal oksit katalizörü için optimum reaksiyon sıcaklığı $180^\circ C$ olarak seçilmiştir.



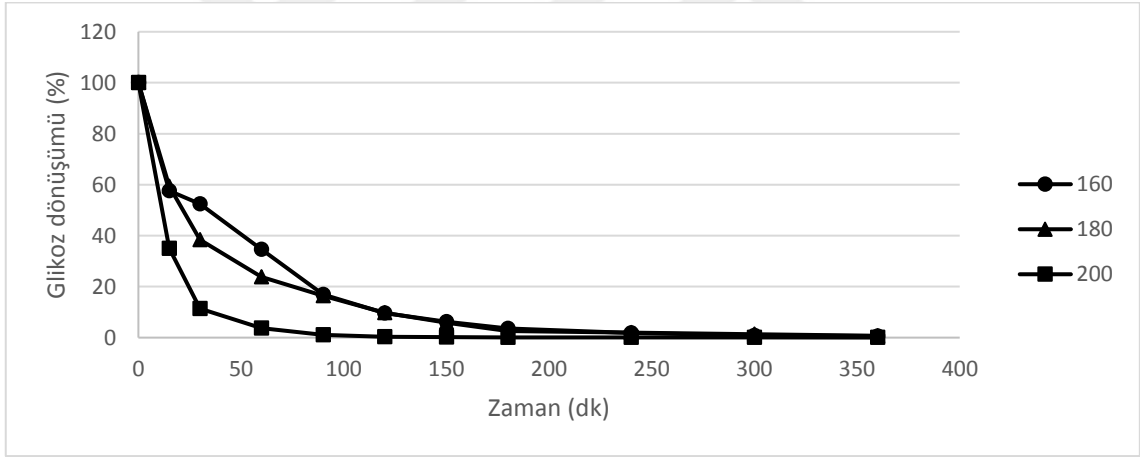
Şekil 5.20. *ZnO katalizörü varlığında sıcaklık ile 5-HMF seçiciliği üzerine etkisi*

Şekil 5.21. ZnO nano metal oksit katalizör varlığında sıcaklığın laktik asit dönüşümü üzerine etkisi verilmiştir. Buna göre en yüksek laktik asit verimi $200^\circ C$ de 60 dk reaksiyon sonunda %41,21 olarak gerçekleşmiştir. En düşük laktik asit verimi %26,23 ile $180^\circ C$ gerçekleşmiştir. $160^\circ C$ de ise laktik asit verimi %32,38’dir.



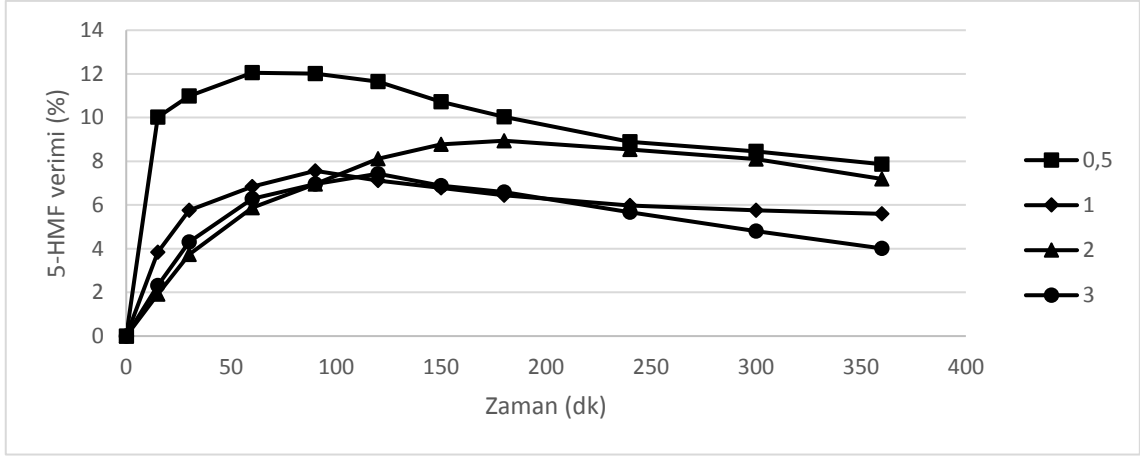
Şekil 5.21. ZnO katalizörünü sıcaklık ile laktik asit verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.22 ZnO nano metal oksit katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde reaksiyon sıcaklığının toplam glikoz dönüşümüne etkisi verilmiştir. 6 sa sonucunda bütün sıcaklıklarda 150. dk'dan sonra glikozun tamamı dönüşmüştür.



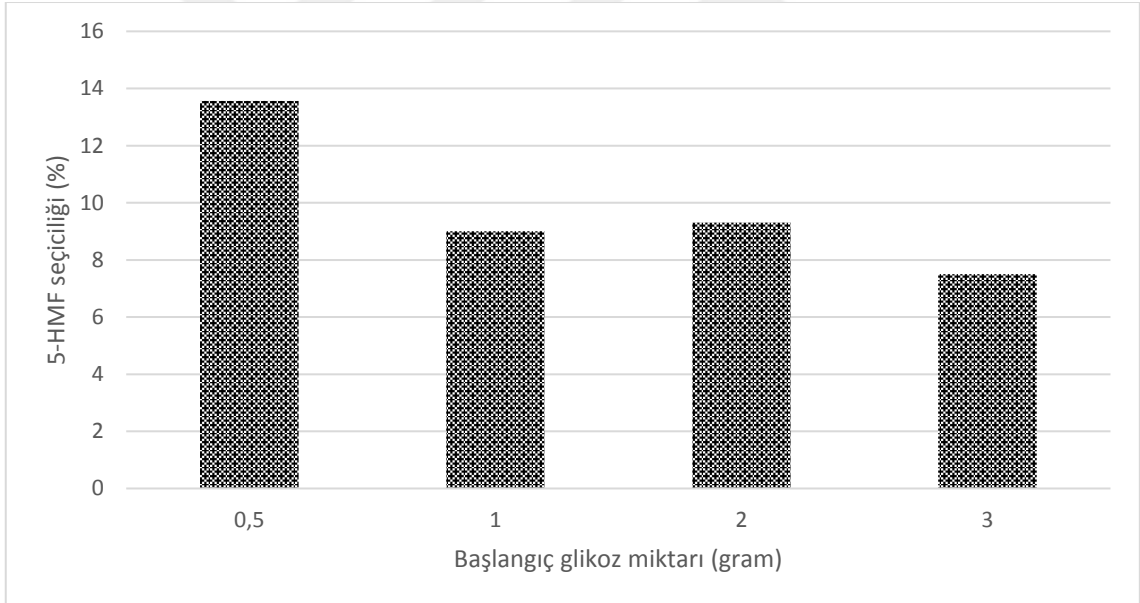
Şekil 5.22. ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam glikoz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.23' te ZnO nano metal oksit katalizörünün glikoz miktarlarının değiştirilerek 5-HMF verimleri incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 180 °C de yapılmıştır. Buna göre en yüksek 5-HMF verimi 0,5 gram glikoz için %12,05 verim ile gerçekleştirilmiştir.



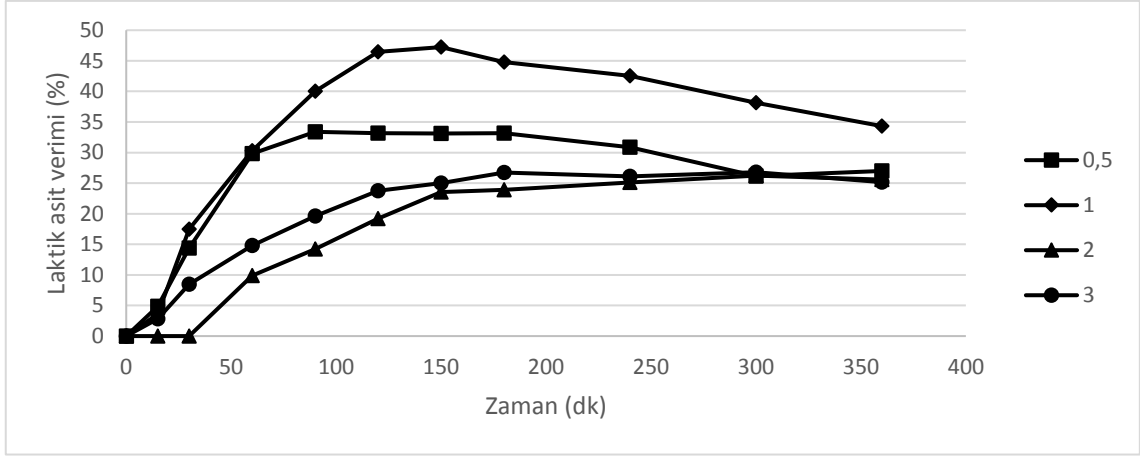
Şekil 5.23. ZnO katalizörüne glikoz miktarının ile 5- 5-HMF verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.24'te ZnO nano metal oksit katalizörünün glikoz madde miktarı ile 5-HMF dönüşümü üzerine seçicilikleri verilmiştir. ZnO katalizörü seçiciliğinin en yüksek olduğu glikoz miktarı 0,5 gramdır.



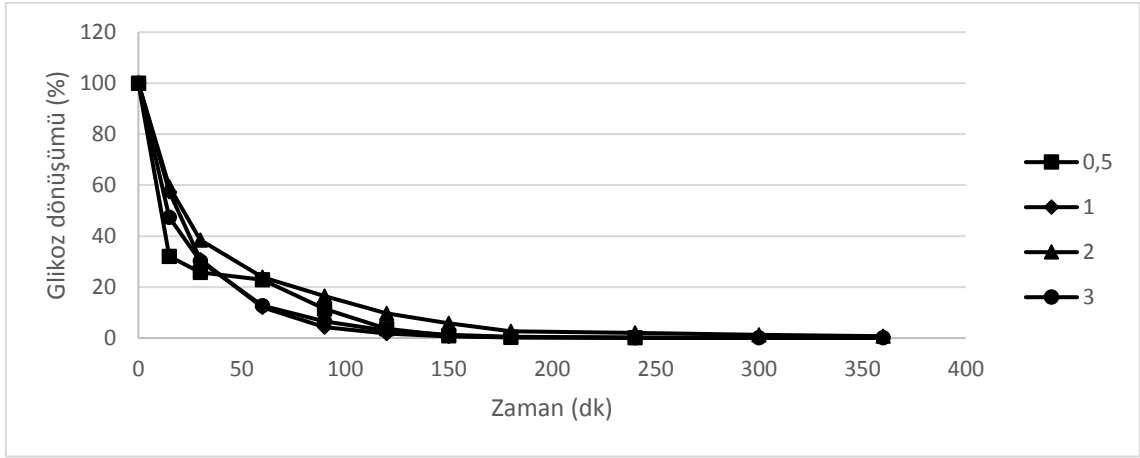
Şekil 5.24. ZnO katalizörü varlığında glikoz miktarının 5- HMF seçiciliği üzerine etkisi.

Şekil 5.25'de ZnO nano metal oksit katalizörü glikoz miktarının laktik asit dönüşümü üzerine etkileri verilmiştir. Buna göre en yüksek laktik asit verimi (%47,24) 1 g glikoz kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 5.25. ZnO katalizörüne glikoz miktarının ile laktik asit verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.26’ da ZnO nano metal oksit katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde reaksiyon başlangıç glikoz miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi verilmiştir. Reaksiyonda 150. dakikadan sonra glikozun tamamı dönüşmüştür.

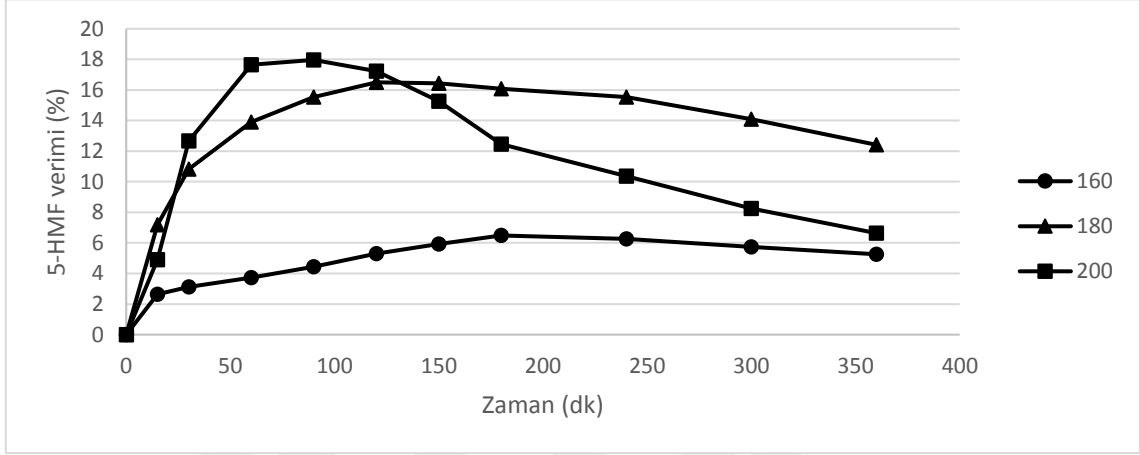


Şekil 5.26. ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde glikoz miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi.

Yapılan ZnO katalizörü çalışmaları sonucunda, tüm sıcaklık (160, 180 ve 200°C) değerlerinde en düşük 5-HMF dönüşümleri elde edilmiştir. CZnO katalizörünün yapısının bronsted bazının özelliğini gösterdiği bildirilmiştir [33]. Reaksiyonda laktik asit veriminin yüksekliği (%47) katalizörün bazik özelliğinden kaynaklanabilir [33].

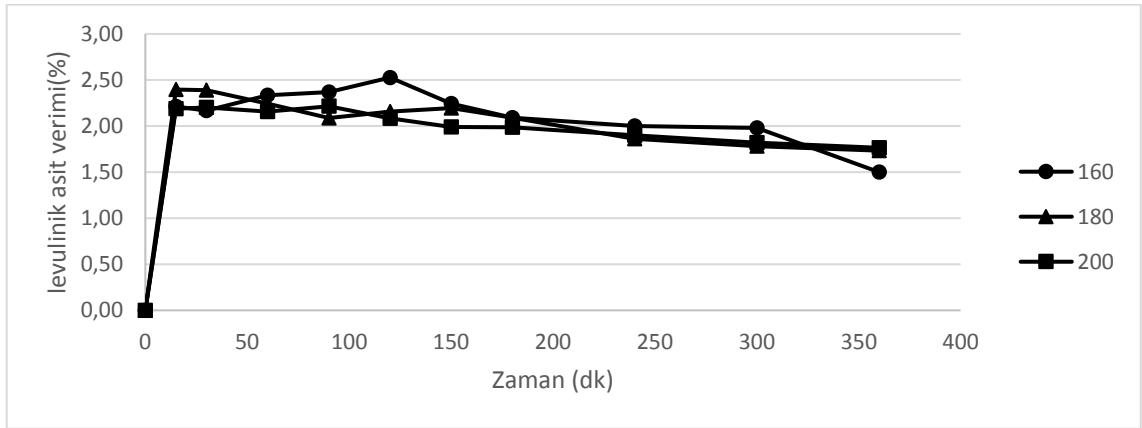
5.5.3. CeO₂ nano metal oksit katalizörünün glikozun katalitik dönüşümü üzerine etkisi

Şekil 5.27’ de CeO₂ nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile 5-HMF verimi üzerine etkileri verilmiştir. Buna göre en yüksek verim 200°C’de 60 dk’da %17,97 olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.27. CeO₂ katalizörü varlığında sıcaklığın 5- HMF verimi üzerine etkisi.

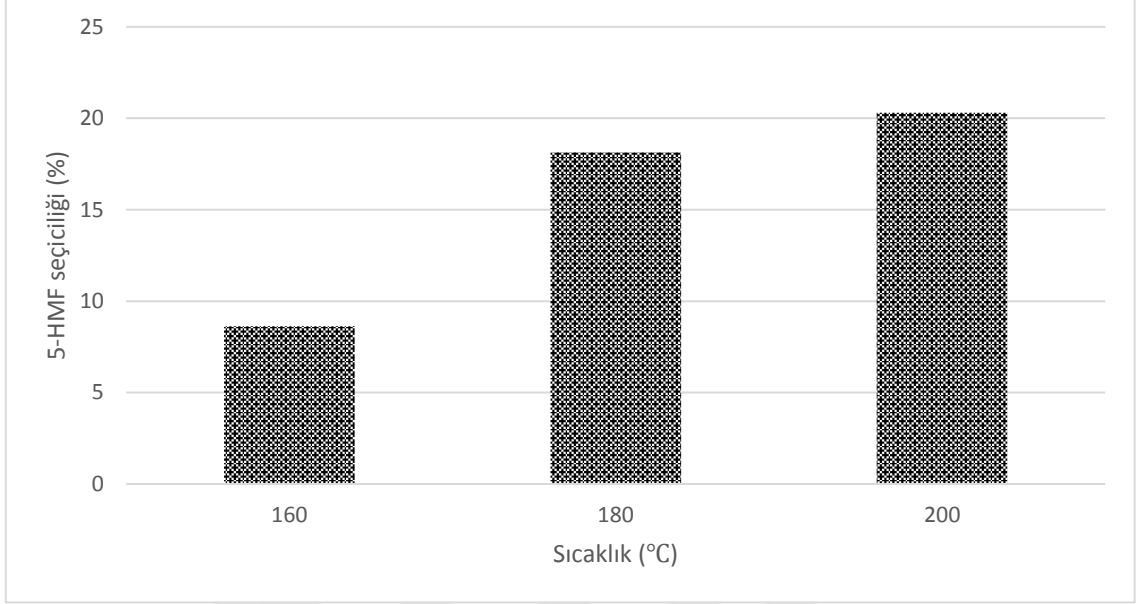
Şekil 5.28’ de CeO₂ nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile levulinik asit verimi üzerine etkisi verilmiştir. CeO₂ katalizörünün levulinik asite dönüşümü tüm sıcaklıklarda %2-3 aralığında gözlenmiştir.



Şekil 5.28 CeO₂ katalizörünün sıcaklık ile levulinik asiti verimi üzerine etkisi.

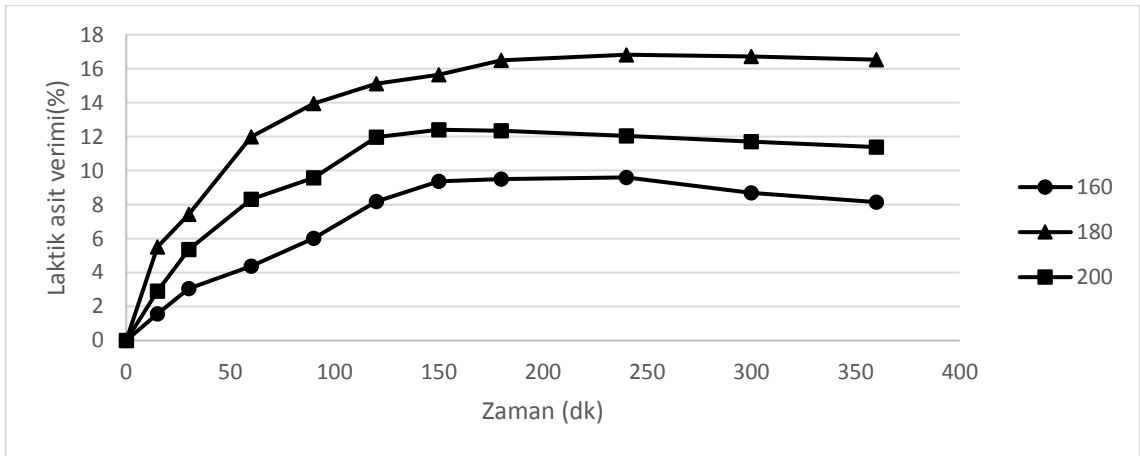
Şekil 5.29’ da CeO₂ nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile 5-HMF dönüşümü üzerine seçicilikleri verilmiştir. Seçicilikler 5-HMF verimini en yüksek olduğu anda

alınan değerlerdir. CeO₂ nano metal oksit katalizörü için maksimum seçicilik 200 °C’de de %20,31 olarak gözlenmiştir.



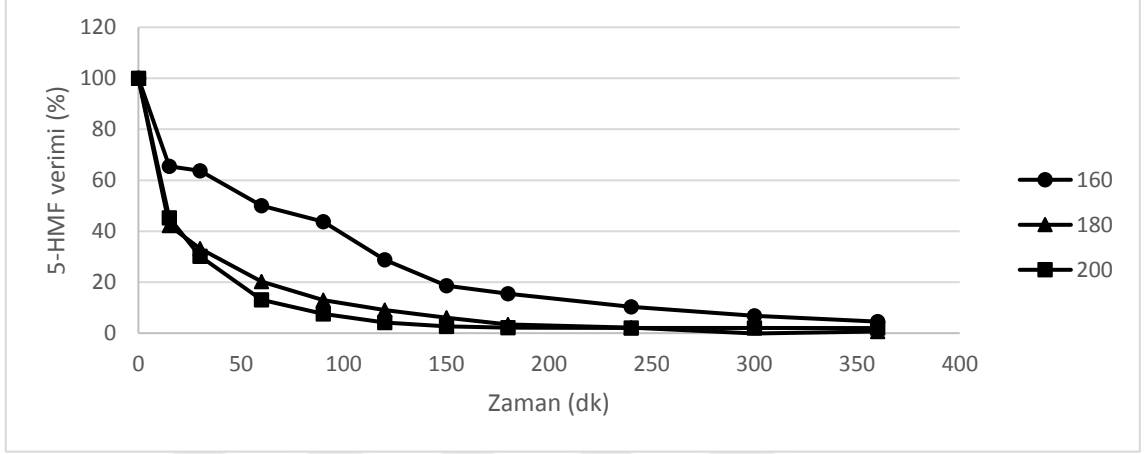
Şekil 5.29. CeO₂ katalizörünün sıcaklık ile 5- 5-HMF seçiciliği üzerine etkisi.

Şekil 5.30’ da CeO₂ nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile laktik asit dönüşümü üzerine etkileri verilmiştir. Buna göre en yüksek dönüşüm 180°C’de %16,82 iken, en düşük laktik asit verimi %9,60 ile 160°C’de elde edilmiştir. 200 °C de ise laktik asit verimi %12,41’dir



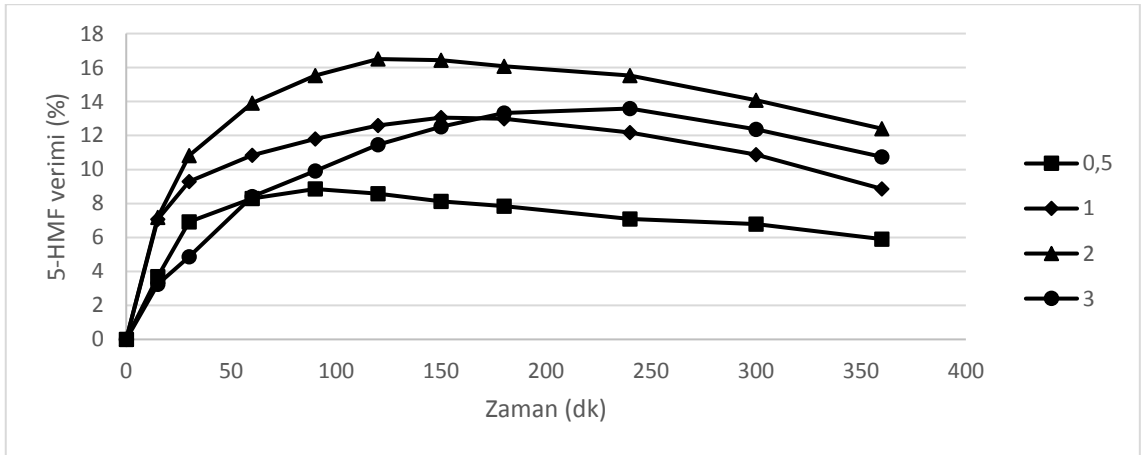
Şekil 5.30. CeO₂ katalizörünü sıcaklık ile laktik asit verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.31’ de CeO_2 nano metal oksit katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde başlangıç glikoz miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi verilmiştir. CeO_2 katalizörü varlığında 180°C ve 200°C de 150. dk dan sonra glikozun tamamı dönüşmüştür.



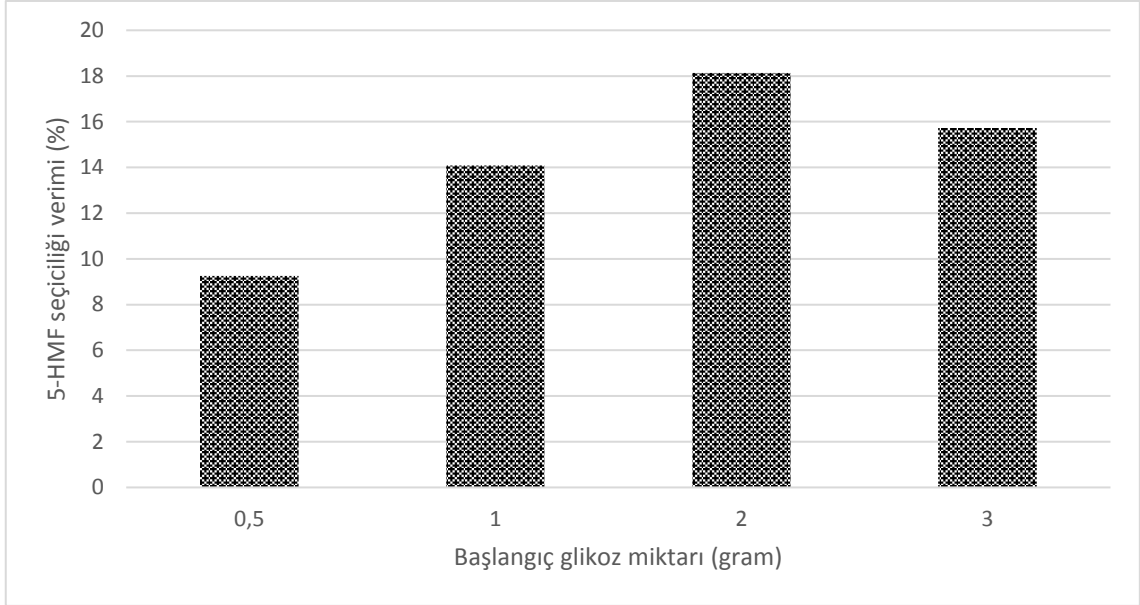
Şekil 5.31. CeO_2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam glikoz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.32’ de CeO_2 katalizörünün 180°C glikoz miktarlarının değiştirilerek 5-HMF verimleri incelenmiştir. Buna göre en yüksek 5-HMF verimi 2 g glikoz ve 2 g katalizör miktarı ile %16,50 olarak elde edilmiştir. Glikoz miktarı azaldıkça 5-HMF verimi azalmıştır.



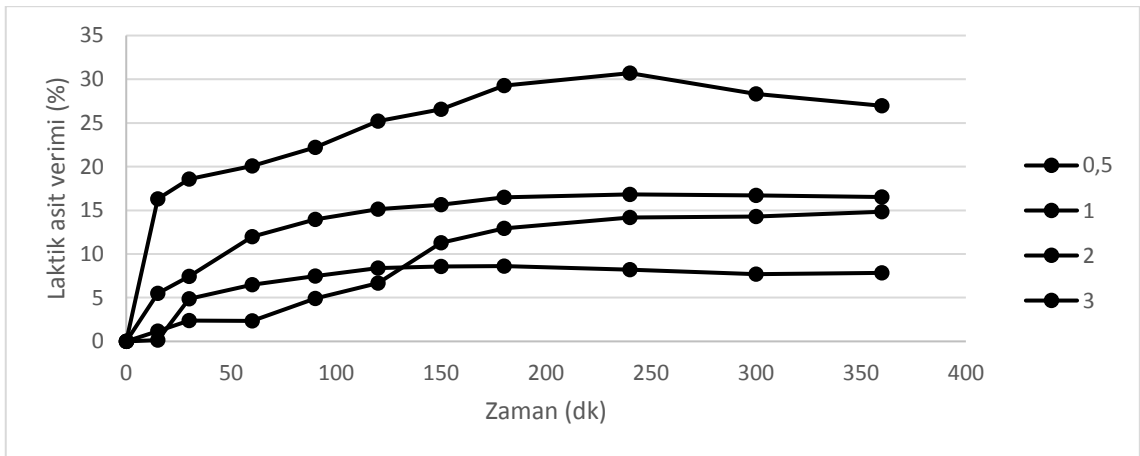
Şekil 5.32. CeO_2 katalizörü varlığında glikoz miktarının 5- HMF verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.33’ de CeO_2 nano metal oksit katalizörünün glikoz madde miktarı ile 5-HMF dönüşümü üzerine seçicilikleri verilmiştir. Seçicilik değeri 5-HMF dönüşümünün en yüksek olduğu andaki değeridir. CeO_2 katalizörü seçiciliğinin en yüksek olduğu glikoz miktarı 2 gramdır.



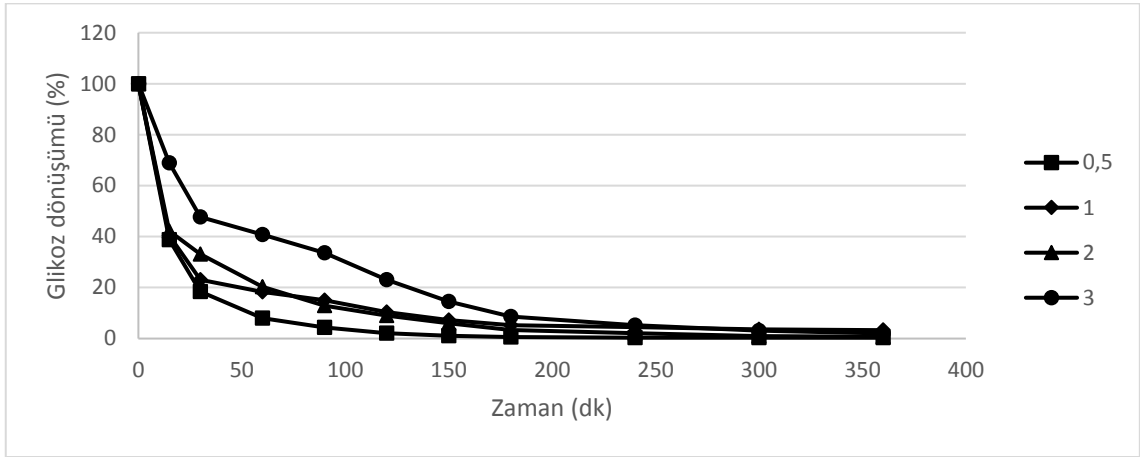
Şekil 5.33. CeO_2 katalizörü varlığında glikoz miktarının 5- HMF seçiciliği üzerine etkisi.

Şekil 5.34’ te CeO_2 nano metal oksit katalizörü varlığında 180 °C’ de glikoz miktarının laktik asit dönüşümü üzerine etkileri verilmiştir. Buna göre en yüksek dönüşüm 1 gram glikoz da %30,70 gerçekleşmiştir. En düşük laktik asit verimi %8,62 ile 0,5 gram glikoz da gerçekleşmiştir.



Şekil 5.34. CeO_2 katalizörü varlığında glikoz miktarının laktik asit verimi üzerine etkisi.

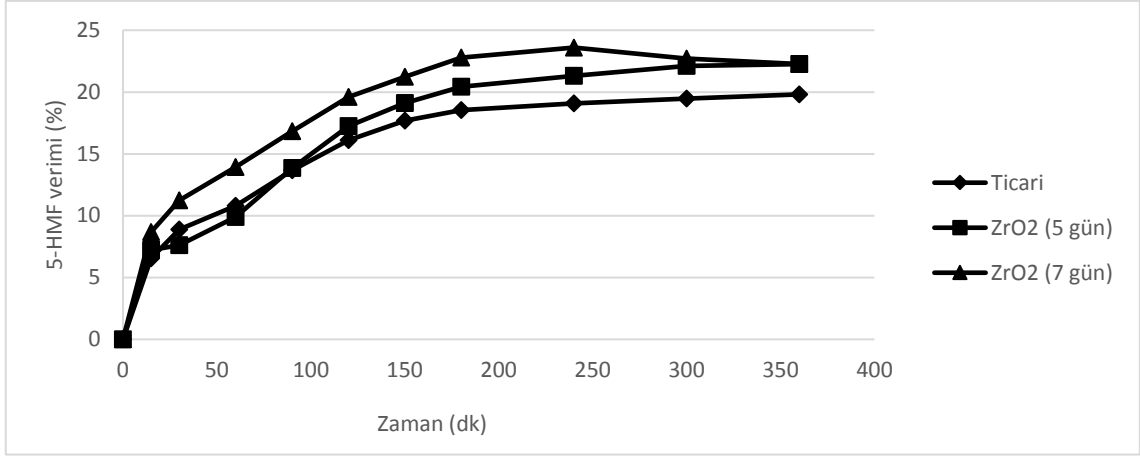
Şekil 5.35’de CeO₂ nano metal oksit katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde reaksiyon başlangıç glikoz miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi verilmiştir. Reaksiyon 180. dk dan sonra glikozun tamamı dönüşmüştür.



Şekil 5.35. CeO₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde glikoz miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi.

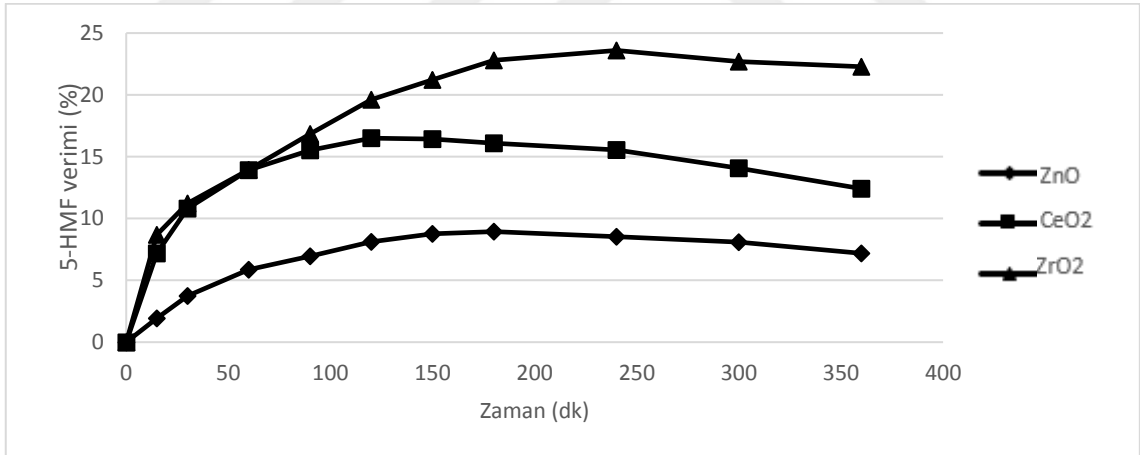
Stosic vd seryumun indirgenme ve yükseltgenme özelliğinin ($Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$) seryumun katalitik aktivitesi için çok önemli olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte katalitik aktivitesi bazı reaksiyon koşullarından etkilenebilir [34].

Şekil 5.36’ da ZrO₂ metal oksiti için ticari ve hidrotermal olarak elde edilen katalizör yapısının (5 gün ve 7 gün 200 °C sıcaklıkta) 5-HMF dönüşümü üzerine etkileri verilmiştir. Buna göre ticari ZrO₂ %20 dönüşüm gerçekleştirirken ZrO₂ (5 gün) ve %22,12 ZrO₂ (7 gün) %23,60 en yüksek dönüşüm gerçekleşmiştir.



Şekil 5.36. Glukoz dönüşümünde ticari ZrO_2 ve ticari ve nano ZrO_2 katalizörlerinin 5-HMF dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.37' de sentezlenen 3 farklı nano metal oksit katalizörlerin %10 sülfirik asit muamelesi sonucu elde edilen katalizör yapılarının 5-HMF dönüşümü üzerine etkileri verilmiştir. Buna göre sülfatlama sonucunda verim değerlerinde bir değişiklik görünmemektedir.



Şekil 5.37. Glukoz dönüşümünde sülfatlanmış ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 5-HMF dönüşümüne etkisi.

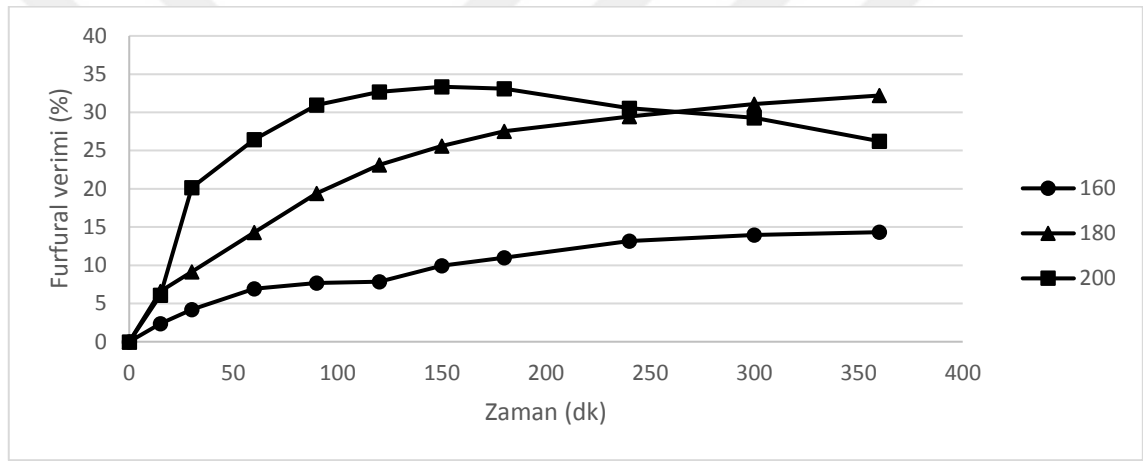
Literatürde incelendiğinde mezo gözenek yapılı zirkonya sülfatlama yapıldığında yüksek asitlik alanına sahip olduğu görülmekte [37]. Bununla birlikte, geleneksel sülfatlı zirkonyum, genellikle düşük bir spesifik yüzey alanına sahiptir [38]. Bununla birlikte yapı nano boyuta geçtiğinde bu özellikler katalizör yüzeyindeki aktif bölgelere ulaşmasına engel olmaktadır.

5.6. Nano Metal Oksit Katalizörlerinin Ksilozun Katalitik Dönüşümü Üzerine Etkisi

Bu kısımda, sentezlenen nano metal oksitlerin ksilozun dönüşümü üzerine etkisi incelenmiştir. Dehidrasyon reaksiyonunda 200 rpm, 1/100 (a/h) katı/sıvı oranı ve 6 sa reaksiyon süresi sabit tutularak, sentezlenen her bir katalizör için sıcaklığın ve başlangıç ksiloz miktarının furfural ve yan ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır

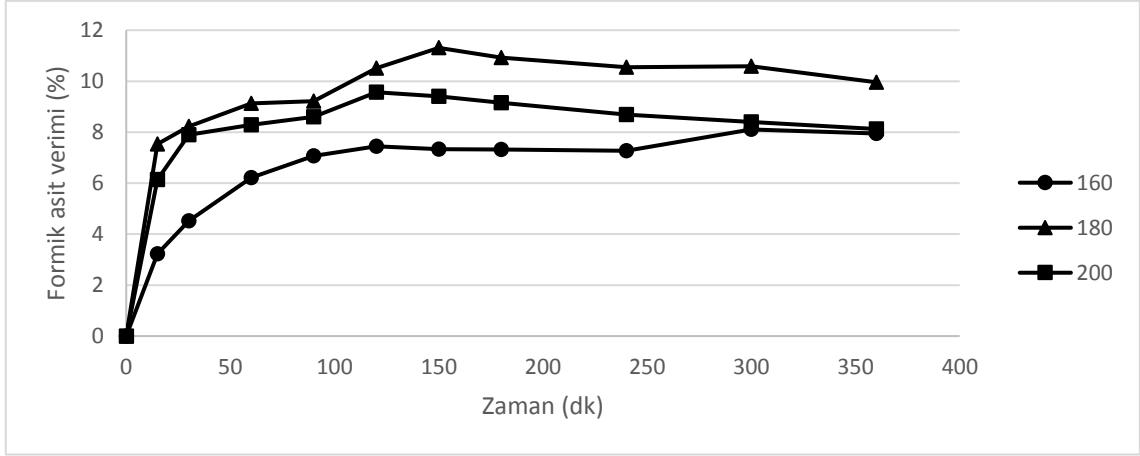
5.6.1. ZrO_2 nano metal oksit katalizörünün ksilozun katalitik dönüşümü üzerine etkisi

Şekil 5.38’de ZrO_2 nano boyutlu metal oksit katalizörünün sıcaklık ile furfural verimi üzerine etkileri verilmiştir. En yüksek furfural verim $200^\circ C$ de %33,35 olarak elde edilirken bu değeri $180^\circ C$ ’de %32,20 ve $160^\circ C$ ’de %14,33 izlemiştir.



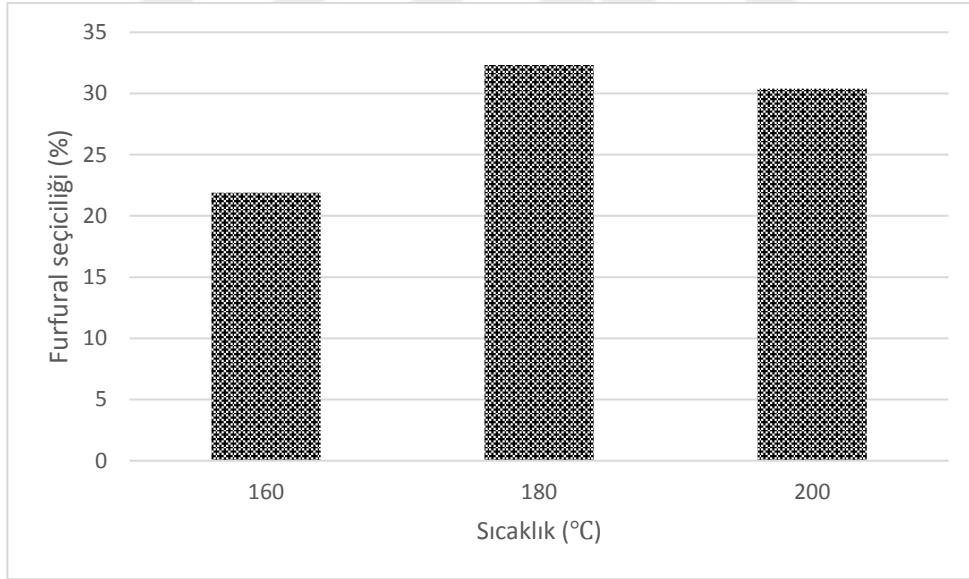
Şekil 5.38. ZrO_2 katalizörünün sıcaklık ile furfural verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.39.’da ZrO_2 nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile yan ürün olan formik asite dönüşümü verilmiştir. 150 dk’da formik asit verimleri %7,34-%11,31 arasında değişmektedir.



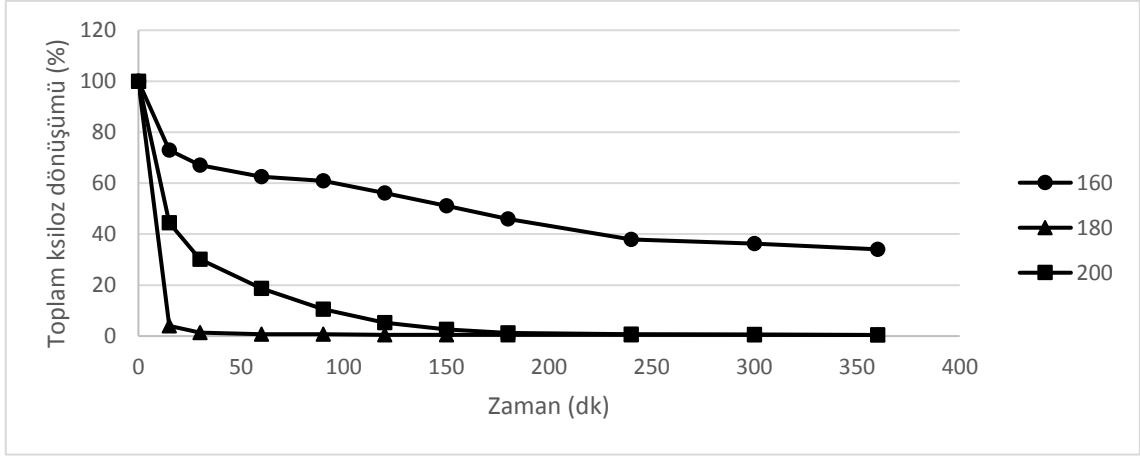
Şekil 5.39. ZrO₂ katalizörün varlığında sıcaklığın formik asit verimi üzerine etkisi

Şekil 5.40 'de ZrO₂ nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile furfural dönüşümü üzerine seçicilikleri verilmiştir. ZrO₂ katalizörü için reaksiyon sıcaklığı 200 °C de seçicilik daha yüksektir. Ancak verimlilik ile değerlendirme yapıldığında en uygun reaksiyon sıcaklığı 180°C olarak seçilmiştir.



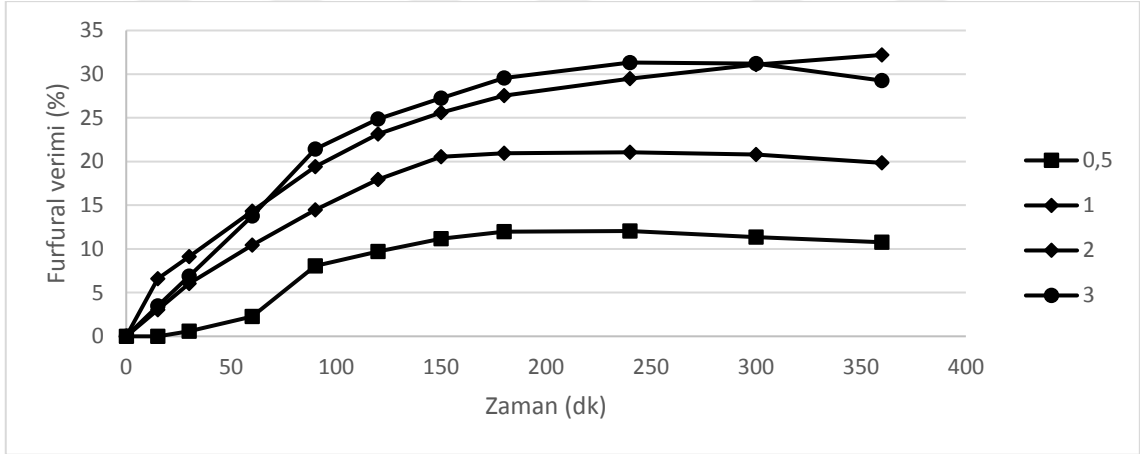
Şekil 5.40 ZrO₂ katalizörü varlığında sıcaklık ile furfural seçicilik üzerine etkisi.

Şekil 5.41' de ZrO₂ nano metal oksit katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde reaksiyon sıcaklığının miktarının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi verilmiştir. 6 sa sonunda en yüksek glikoz dönüşümü 0,5g'lık katalizör ile 180 °C ve 200 °C de elde edilmiştir.



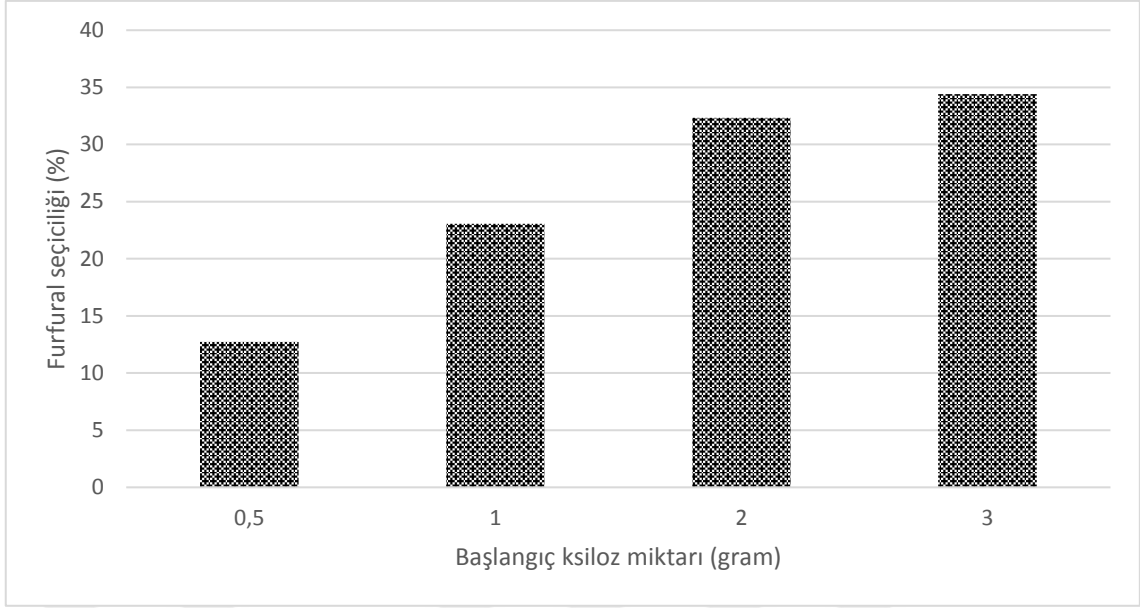
Şekil 5.41. ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.42' de ZrO_2 katalizörünün ksiloz miktarlarının değiştirilerek furfural verimleri incelenmiştir. Sıcaklık olarak 180 °C de reaksiyonlar yapılmıştır. Buna göre en yüksek furfural verimi olan %32,20 değerine 2 gram glikoz ile 0,5 gram katalizör miktarı ile ulaşılmıştır.



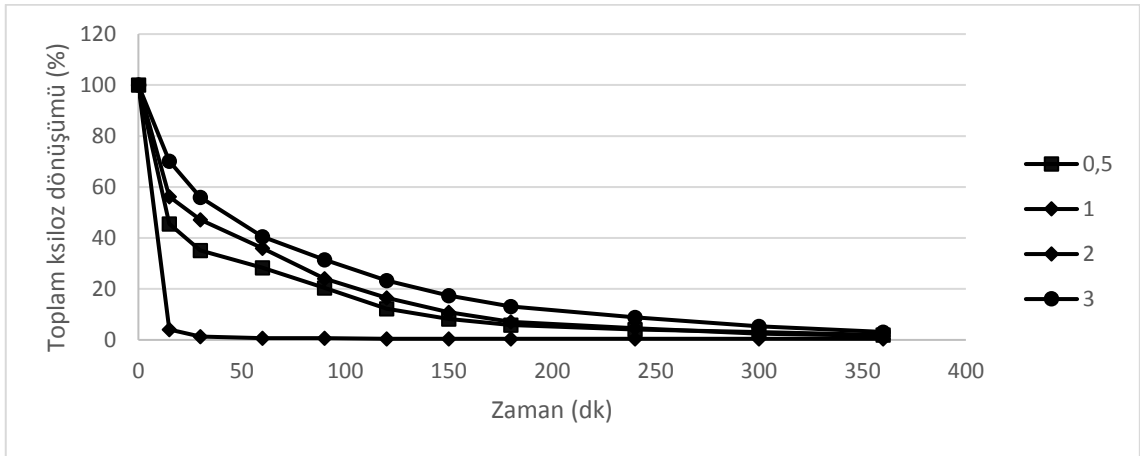
Şekil 5.42. ZrO_2 katalizörüne ksiloz miktarının ile furfural verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.43. ZrO_2 nano metal oksit katalizörünün ksiloz miktarı ile furfural verimi üzerine seçicilikleri verilmiştir. ZrO_2 katalizörü için maksimum seçicilik 3 gram ksiloz miktarında olduğu görünmekte ancak dönüşüm verimi ile sonuçlar değerlendirildiğinde 2 gram ksiloz miktarının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.43. ZrO_2 katalizörüne ksiloz miktarının ile Furfural seçiciliği üzerine etkisi.

Şekil 5.44' te ZrO_2 nano metal oksit katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde başlangıç ksiloz miktarının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi verilmiştir. Reaksiyon sonucunda en yüksek toplam ksiloz dönüşümü 0,5g'lık katalizör ile 2 g ksilozun tamamı ilk yarım saatte dönüşmüştür.



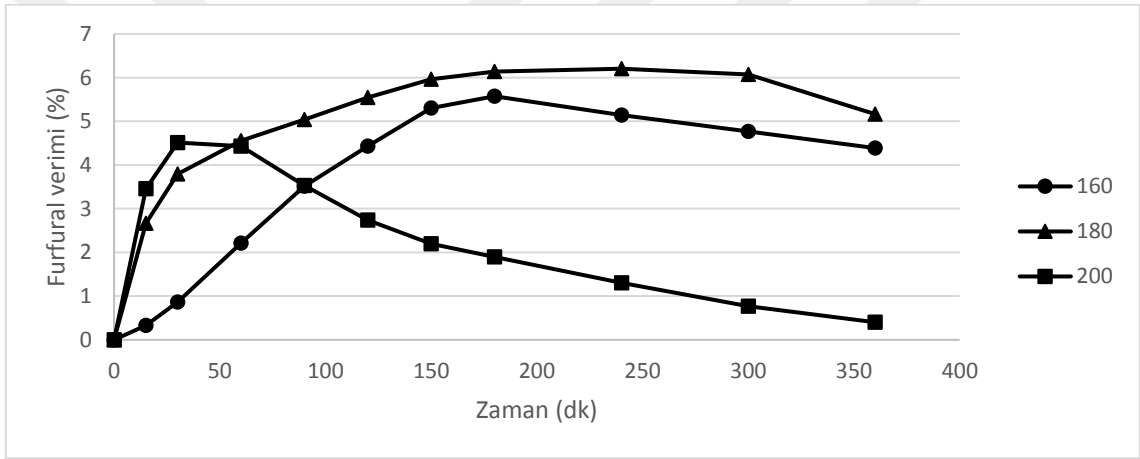
Şekil 5.44. ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde ksiloz miktarının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.

Yapılan çalışmalar sonucunda, en yüksek furfural dönüşümleri $200^{\circ}C$ sıcaklıkta 1:6 oranında katalizör glikoz miktarı ile ulaşılmıştır. Ayrıca en yüksek furfural seçiciliği ZrO_2 katalizörü ile ulaşılmıştır.

Literatürde ZrO_2 reaksiyonlarında ksiloz dönüşümü ve furfural seçiciliği artmış ve maksimum furfural verimi yüksek sıcaklıkta elde edilmiştir. ZrO_2 ile $200^\circ C$ de ksiloz %98,7 oranında dönüşmüş ve furfural için seçicilik %42,7' olarak bildirilmiştir [38].

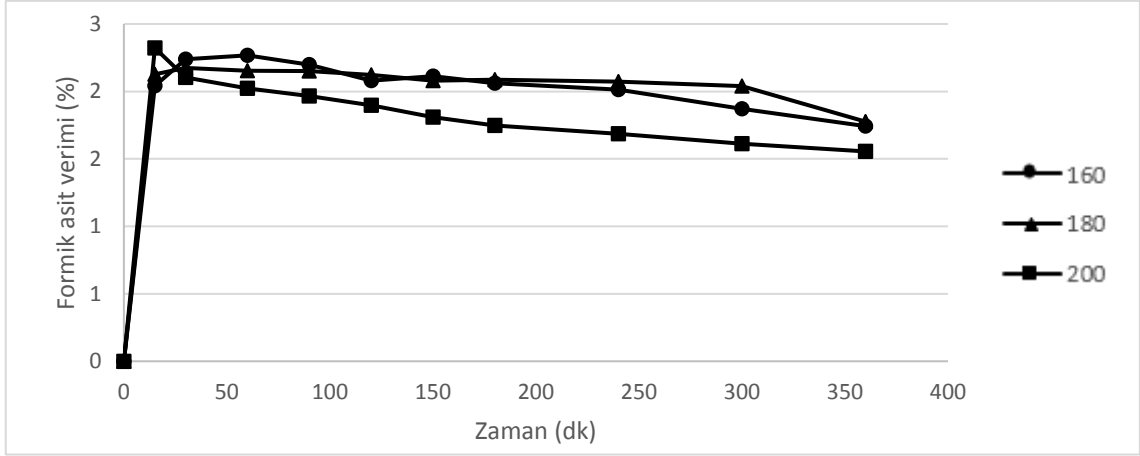
5.6.2. ZnO nano metal oksit katalizörünün ksilozun katalitik dönüşümü üzerine etkisi

Şekil 5.45.'de ZnO katalizörü kullanılarak sıcaklık ile furfural verimlerinin değişimi verilmiştir. Buna göre $200^\circ C$ %4,51 en düşük dönüşüm gerçekleşmiştir. En yüksek dönüşüm $180^\circ C$ de %6,20 (4 sa) olarak elde edilmiştir.



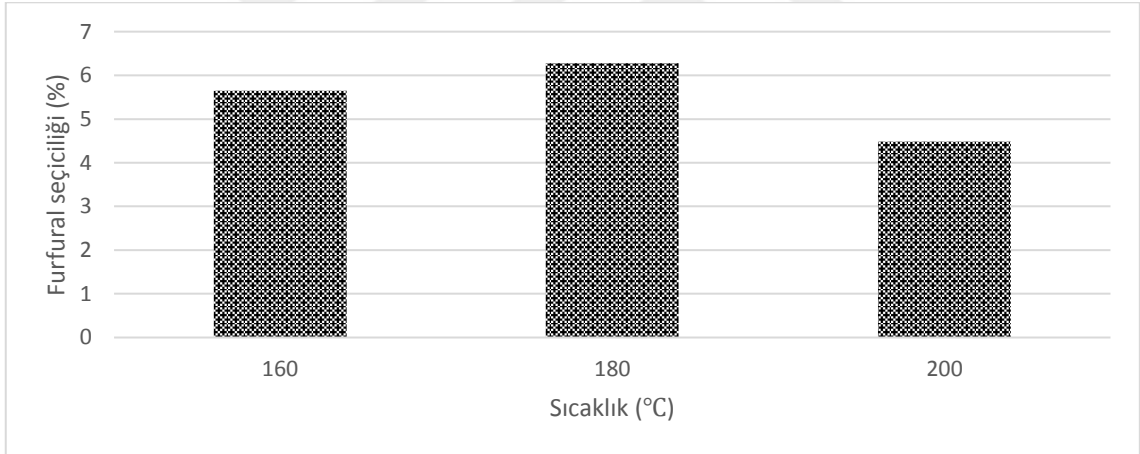
Şekil 5.45. ZnO katalizörü varlığında sıcaklığın furfural verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.46'da ZnO nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile yan ürün olan formik asite dönüşümü verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde katalizör glikozu furfurala dönüştürdükten sonra diğer yan ürünlere dönüşmektedir.



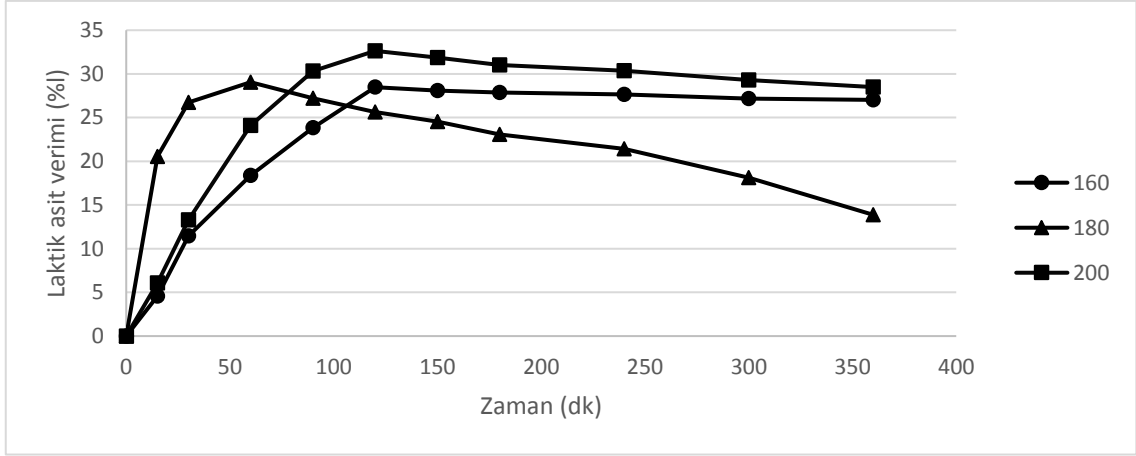
Şekil 5.46. ZnO katalizörünü sıcaklık ile formik asit verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.47’de ZnO nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile furfural dönüşümü üzerine seçicilikleri verilmiştir. ZnO nano metal oksit katalizörü için maksimum seçicilik ve maksimum verimlilik 180 °C elde edilmiştir.



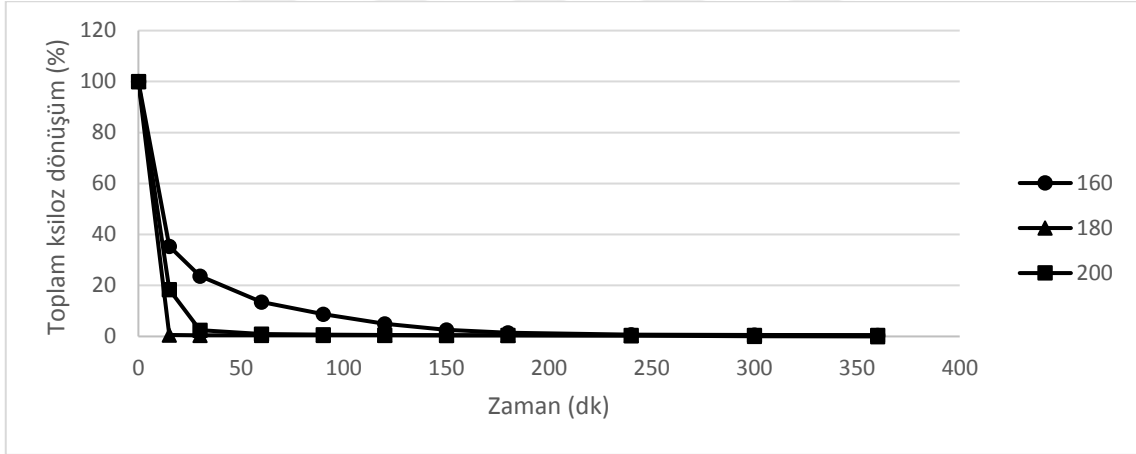
Şekil 5.47. ZnO katalizörünü sıcaklık ile furfural seçiciliği üzerine etkisi.

Şekil 5.48 ZnO nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile laktik asit dönüşümü üzerine etkileri verilmiştir. Buna göre en yüksek verim (120.dk’da) 200°C de %32,64 olarak gerçekleşmiştir.



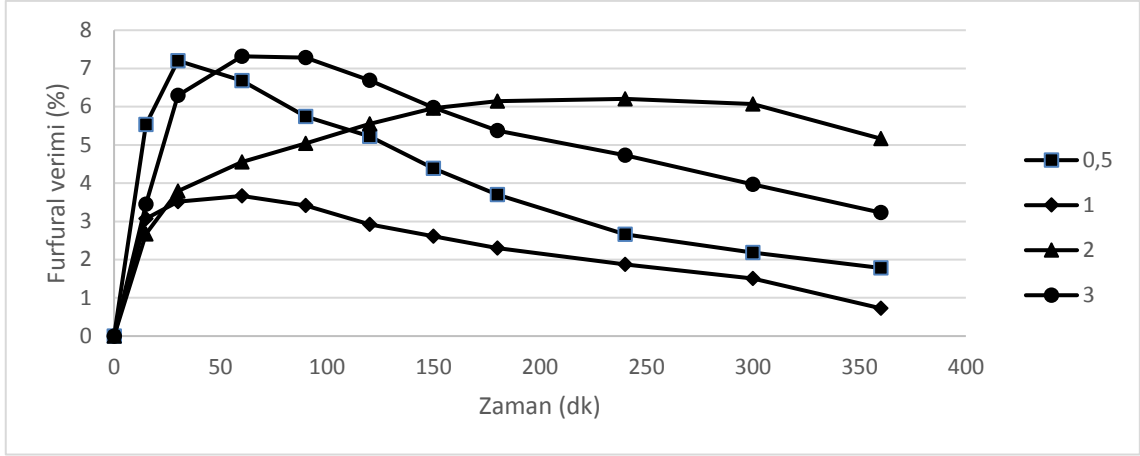
Şekil 5.48. ZnO katalizörünün sıcaklık ile laktik asit verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.49 ZnO nano metal oksit katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde reaksiyon sıcaklığının miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi verilmiştir. 180 ve 200°C sıcaklıklarda ilk 30 dk'da ksilozun tamamı dönüşmüştür.



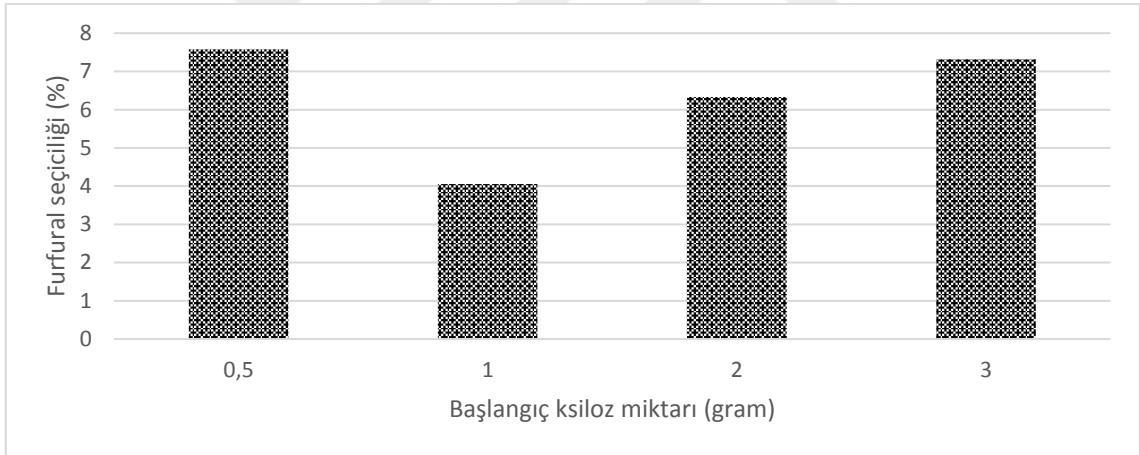
Şekil 5.49. ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.50 ZnO nano metal oksit katalizörünün 180°C'de ksiloz miktarlarının değiştirilerek furfural verimleri incelenmiştir. Buna göre furfural verimi 0,5 gram ksiloz için %7,00 ile 30.dk'da elde edilmiştir.



Şekil 5.50. ZnO katalizörüne ksiloz miktarının furfural verimi üzerine etkisi.

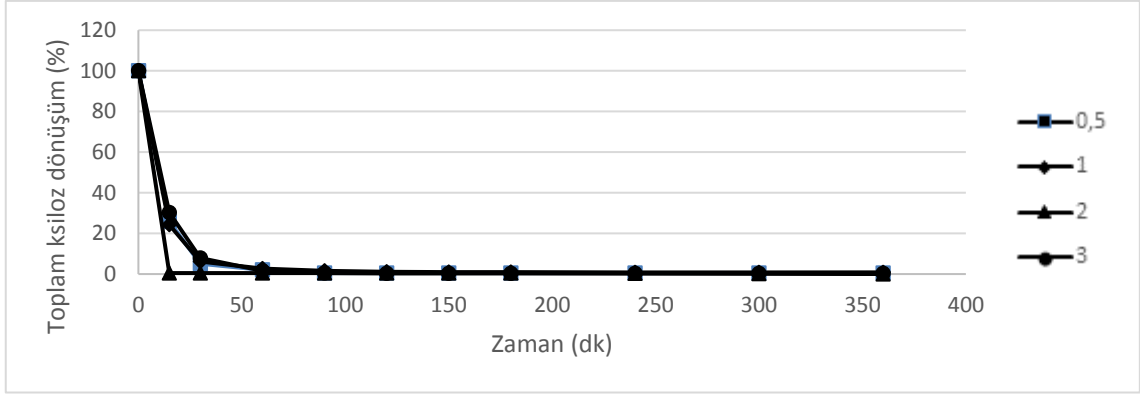
Şekil 5.51’de ZnO nano metal oksit katalizörünün ksiloz madde miktarı ile furfural dönüşümü üzerine seçicilikleri verilmiştir. ZnO nano metal oksit katalizörü seçiciliğinin en yüksek olduğu ksiloz miktarı 0,5 gramdır.



Şekil 5.51. ZnO katalizörü varlığında ksiloz miktarının ile furfural seçiciliği üzerine etkisi.

Literatürde şekerlerin laktik aside dönüştürülmesi için ZnO’in ideal bir katalizör olduğu bildirilmiştir [31]. Bazı özellik gösterdiği için ZnO reaksiyonun furfural yönüne devam etmesini engelleyerek laktik aside dönüşümünü artırmaktadır [31].

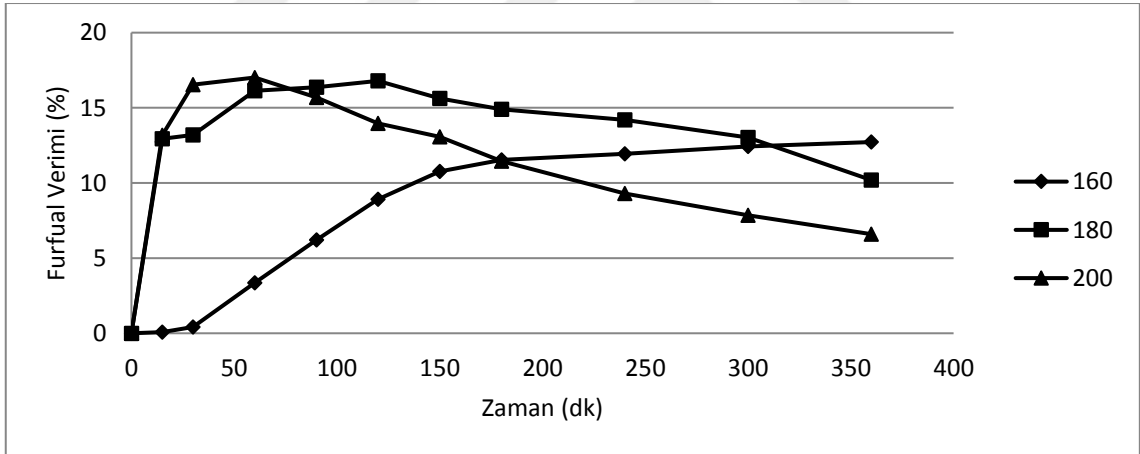
Şekil 5.52’de ZnO nano metal oksit katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde reaksiyon başlangıç ksiloz miktarının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi verilmiştir. Reaksiyon 30. dk dan sonra ksilozun tamamı dönüşmüştür.



Şekil 5.52. ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde glikoz miktarının toplam glikoz dönüşümüne etkisi.

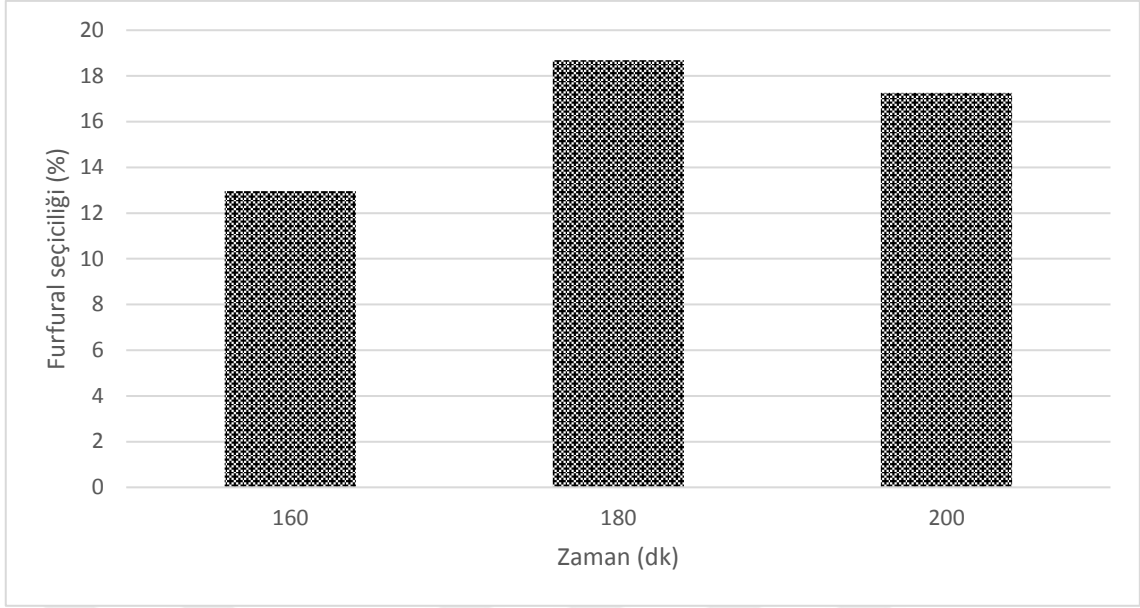
5.6.3. CeO₂ nano metal oksit katalizörünün ksilozun katalitik dönüşümü üzerine etkisi

Şekil 5.53.'de CeO₂ nano boyutlu metal oksit katalizörünün sıcaklık ile furfural verimi üzerine etkileri verilmiştir. Buna göre en yüksek verimlerin 180°C ve 200 °C'de %%17,02 (60.dk) ve %16,79 (120. dk) olduğu görüşmüştür.



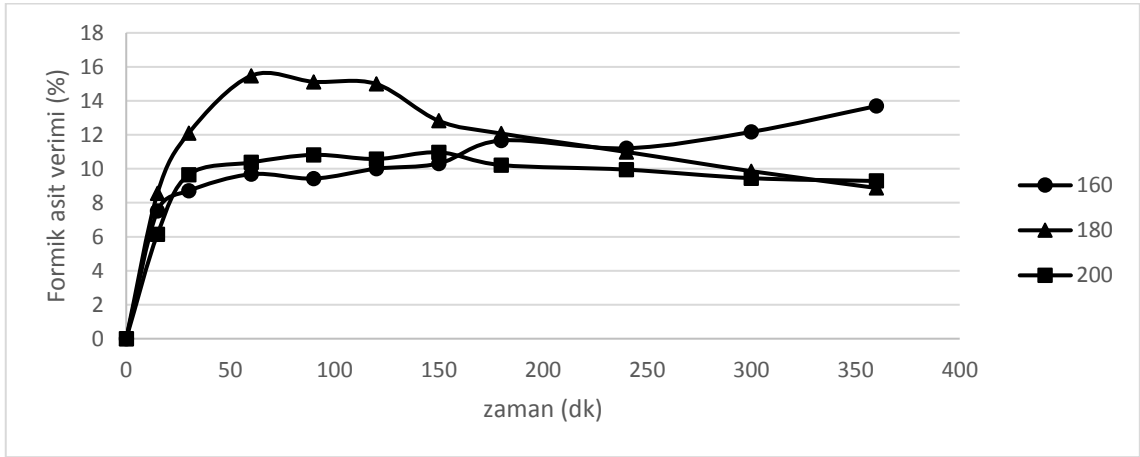
Şekil 5.53. CeO₂ katalizörü varlığında sıcaklık ile furfural veriminin değişimi.

Şekil 5.54'de CeO₂ nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile furfural dönüşümü üzerine seçicilikleri verilmiştir. ZnO nano metal oksit katalizörü için maksimum seçicilik 180°C elde edilmiştir.



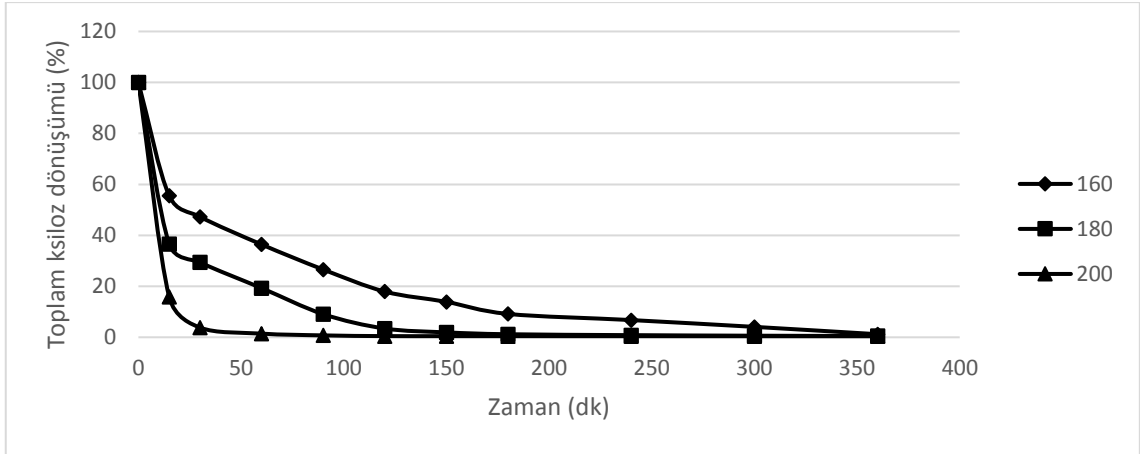
Şekil 5.54. CeO_2 katalizörü varlığında sıcaklığın furfural seçiciliği üzerine etkisi

Şekil 5.55’ te CeO_2 nano metal oksit katalizörünün sıcaklık ile yan ürün olan formik asite dönüşümü verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde katalizör ile 180°’de 60 dk’da yaklaşık %15,5 formik asit verimi elde edilmiştir ksilozu 5-HMF’e dönüştürdükten sonra diğer yan ürünlere dönüşmektedir.



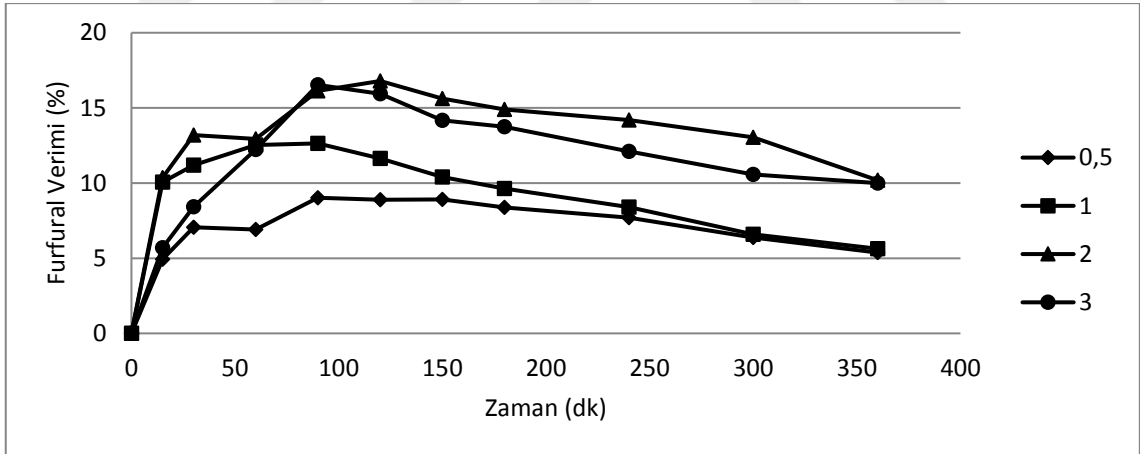
Şekil 5.55. CeO_2 katalizörünün sıcaklık ile formik asit verimi üzerine etkisi

5.56’ da CeO_2 nano metal oksit katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde reaksiyon başlangıç ksiloz miktarının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi verilmiştir. Sıcaklık 200°C reaksiyon da ksiloz dönüşümü hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Diğer sıcaklıklarda ise ksilozun tamamı 120. dk dan sonra dönüşmüştür.



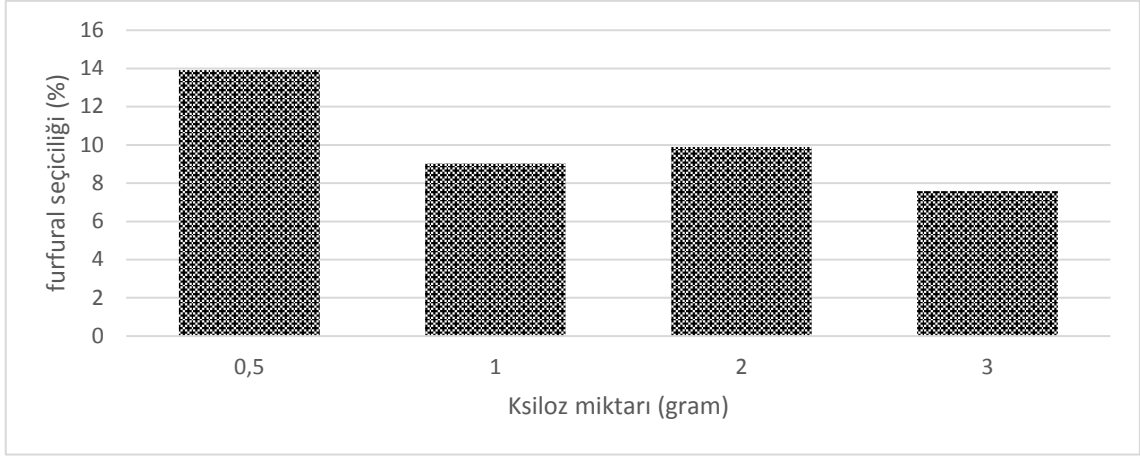
Şekil 5.56. CeO₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde sıcaklığın toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.

Şekil 5.57’de CeO₂ katalizörü ile 180oC’de ksiloz miktarlar ile furfural verimleri incelenmiştir. Buna göre furfural, 2 g ksiloz ile 90 dk içinde %16,5 verim ile elde edilebilmektedir Ksiloz miktarı azaldıkça furfural verimi azalmıştır.



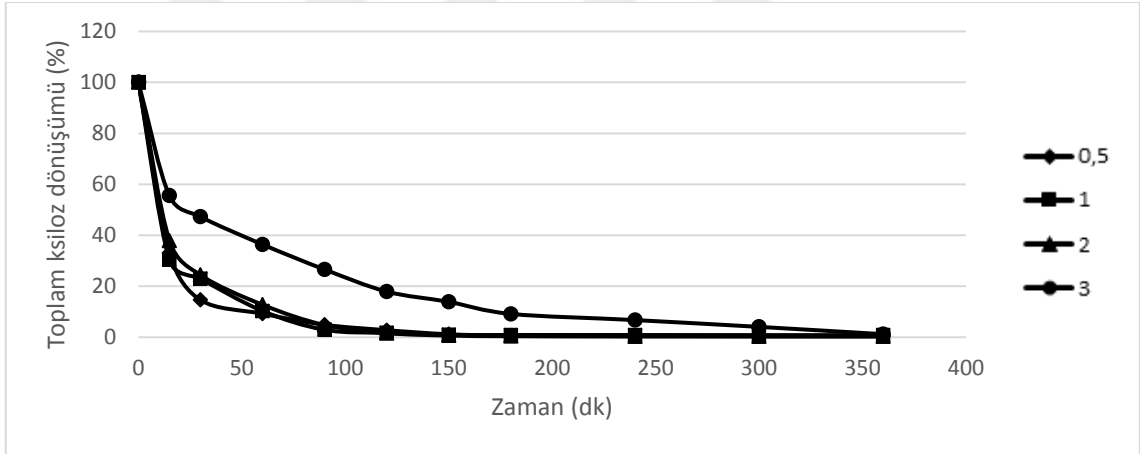
Şekil 5.58. CeO₂ katalizörü varlığında ksiloz miktarının furfural verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.59’ de CeO₂ nano metal oksit katalizörünün ksiloz madde miktarı ile furfural dönüşümü üzerine seçicilikleri verilmiştir. CeO₂ nano metal oksit katalizörü seçiciliği furfural veriminin en yüksek olduğu zamanda alınmıştır. Bu anda seçicilik %13,92, ksiloz miktarı 0,5 g’ dır.



Şekil 5.59 CeO₂ katalizörü ile ksiloz miktarının furfural seçiciliği üzerine etkisi

Şekil 5.60'da CeO₂ nano metal oksit katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde reaksiyon başlangıç ksiloz miktarının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi verilmiştir. Toplam ksiloz dönüşümü, ksiloz miktarı (0,5-2 g) ile azalmıştır.

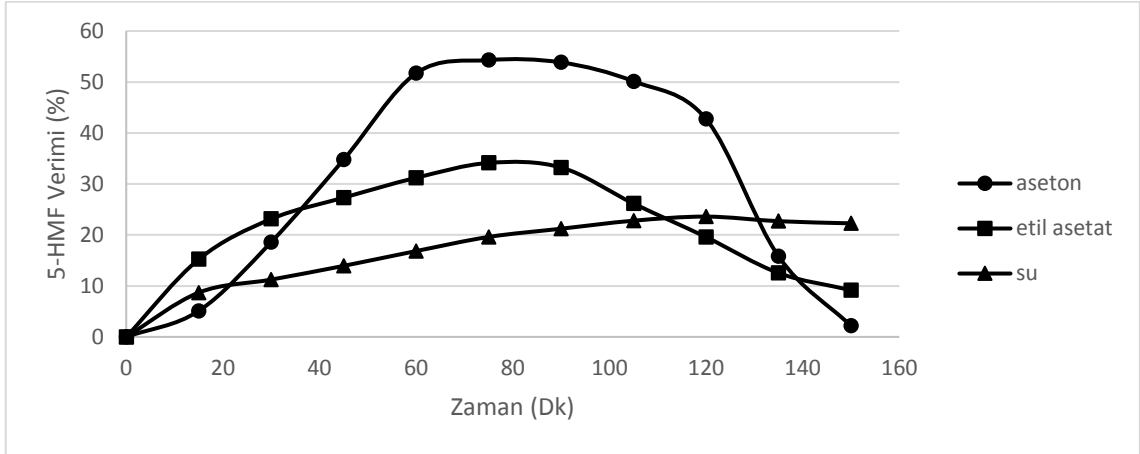


Şekil 5.60. CeO₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde glikoz miktarının toplam ksiloz dönüşümüne etkisi.

5.7. Farklı Çözücü Ortamlarının Glikozun ve Ksilozun Katalitik Dönüşümlerine Etkisi

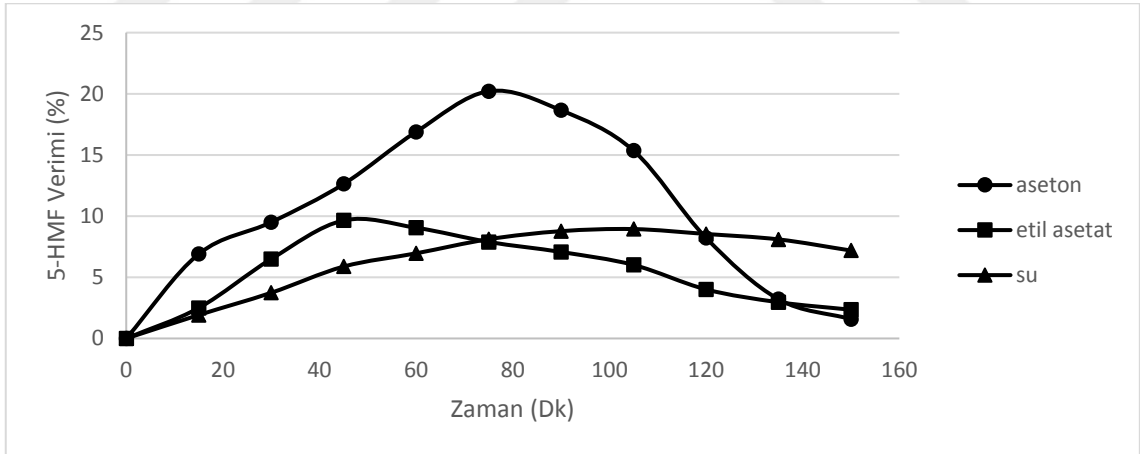
Bu kısımda, ZrO₂, ZnO ve CeO₂ nano metal katalizörlerinin aseton ve etil asetat ortamlarındaki katalitik dönüşüm işlemleri incelenmiştir.

Şekil 5.61'de, ZrO₂ nano metal katalizörü varlığında gerçekleştirilen dönüşüm işlemlerinde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen 5-HMF verimleri verilmiştir. Aseton varlığında 5-HMF verimi 60.dk'ya kadar hızlı bir şekilde yükselmiş ve en yüksek %53,84'e ulaşmıştır. 6 sa sonunda elde edilen 5-HMF de formik ve levulinik asit olarak diğer yan ürünlere dönüşmüştür.



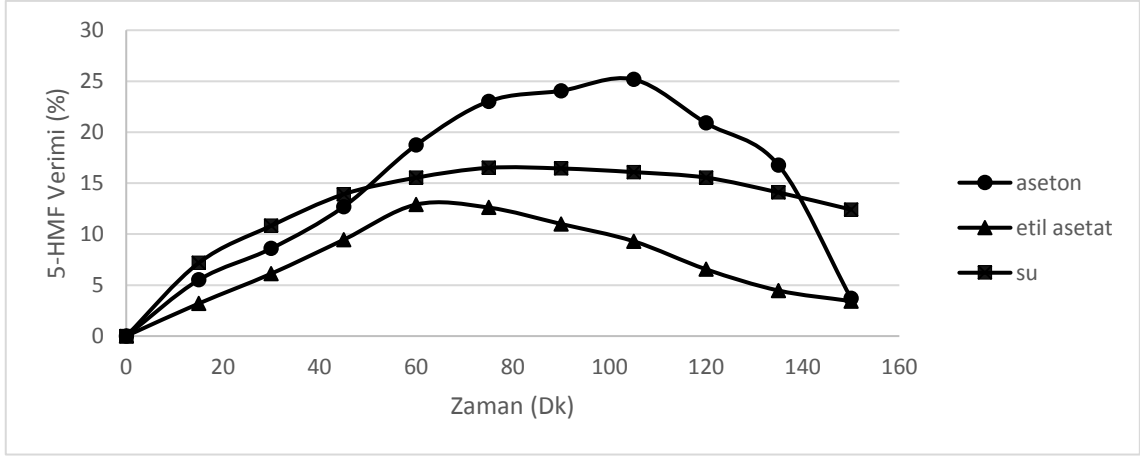
Şekil 5.60. ZrO_2 katalizörünün aseton, etil asetat ve su ortamlarında 5-HMF verimine etkisi.

Şekil 5.62'de, ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen dönüşüm işlemlerinde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen glikoz 5-HMF dönüşümleri verilmiştir. Aseton varlığında 5-HMF verimi hızlı bir şekilde yükselmiş ve 80. dk'dan sonra azalmaya başlamıştır. Katalitik işlemlerde aseton varlığında etil asetata göre daha yüksek (%20,21) verim elde edilmiştir.



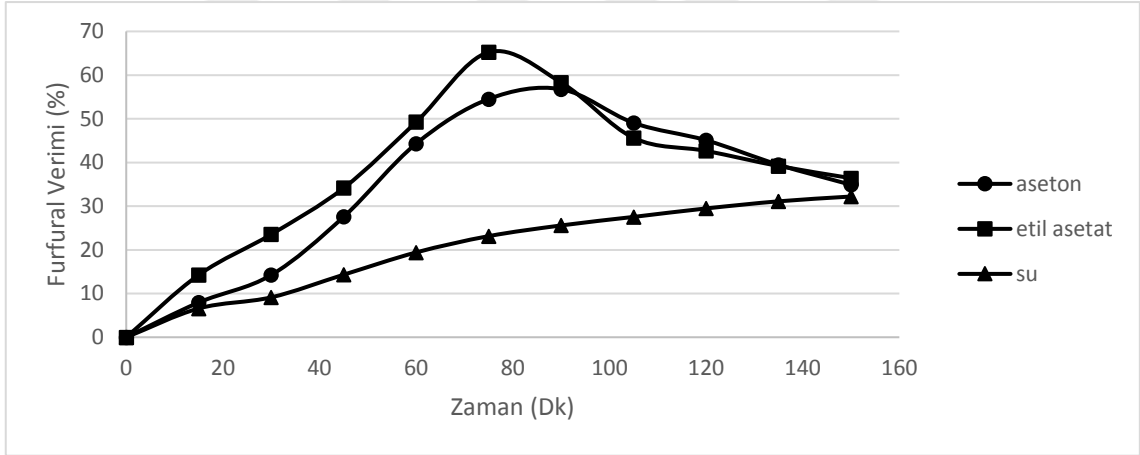
Şekil 5.624. ZnO katalizörünün aseton, etil asetat ve su ortamlarında 5-HMF verimi üzerine etkisi.

Şekil 5.63'de ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen dönüşüm işlemlerinde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen glikoz 5-HMF dönüşümleri verilmiştir. En yüksek verim (%20,21) asetonlu ortamda elde edilmiştir.



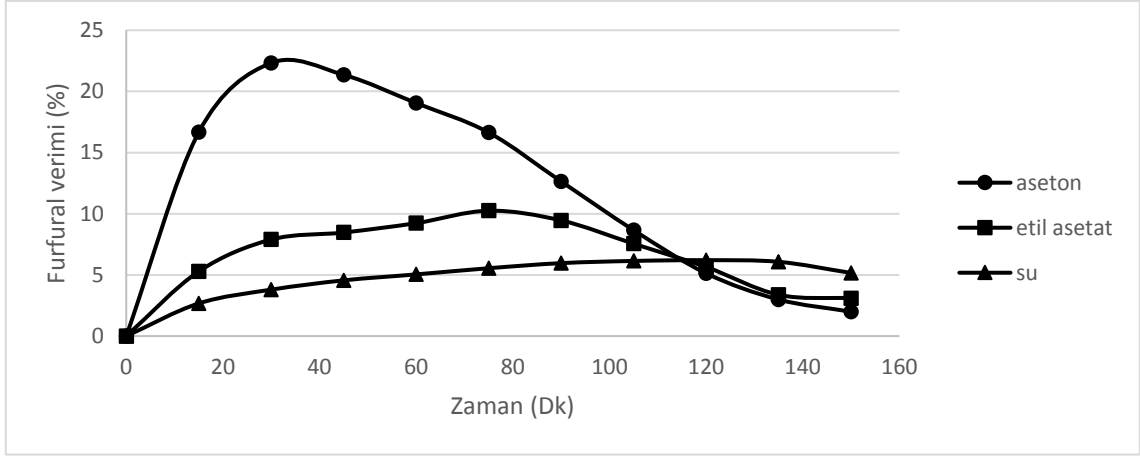
Şekil 5.63. CeO₂ katalizörünün aseton, etil asetat ve su ortamlarında 5-HMF verimine etkisi

Şekil 5.64’de ZrO₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen dönüşüm işlemlerinde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen ksiloz furfural dönüşümleri verilmiştir. Etil asetat varlığında furfural verimi 75. dk’ya kadar yükselmiş (%65,23) ve sonradan azalmaya başlamıştır.



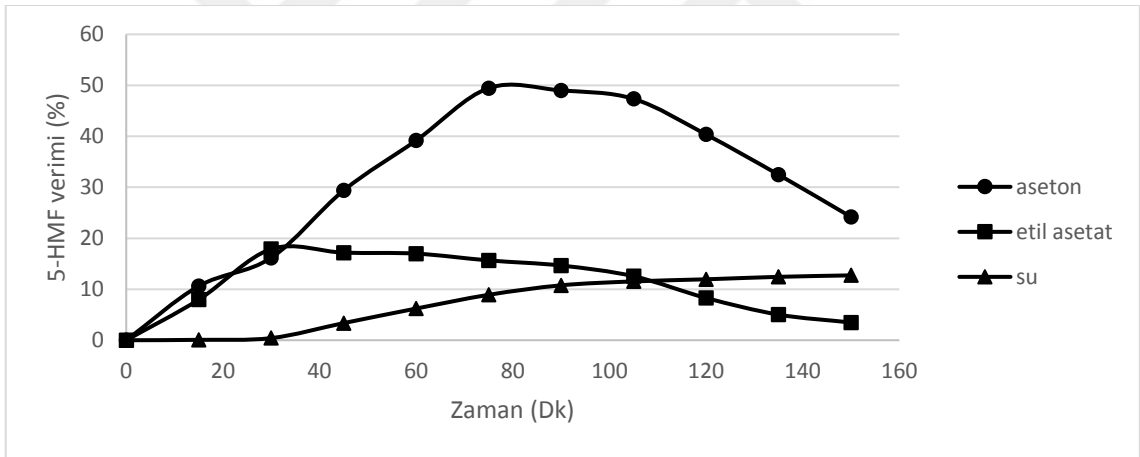
Şekil 5.64. ZrO₂ katalizörünün aseton, etil asetat ve su ortamlarında furfural verimine etkisi

Şekil 5.65’de ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen dönüşüm işlemlerinde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen ksiloz furfural dönüşümleri verilmiştir. Aseton varlığında ilk 30 dk’da furfural verimi %22,32’ye ulaşılmıştır.



Şekil 5.65 ZnO katalizörünün aseton, etil asetat ve su ortamlarında furfural verimine etkisi.

Şekil 5.66'da CeO₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen dönüşüm işlemlerinde aseton ve etil asetat ortamlarında ile elde edilen ksiloz furfural dönüşümleri verilmiştir. Maksimum furfural verimi %49,45 ile aseton:su ile elde edilmiştir.



Şekil 5.66. CeO₂ katalizörünün aseton, etil asetat ve su ortamlarında furfural verimi üzerine etkisi

Şeker reaksiyonlarında yüksek sıcaklıkta katalizörlerin yüzeyini kaplayan humin katalizörün aktivitesini azaltmaktadır [35]. CeO₂ katalizörü reaksiyon sonrasında siyah bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir

Katalizör indirgenme ve yükseltgenme özelliğinin ($Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$) seryumun katalitik aktivitesinin yüksek olduğunu göstermektedir [34]. Katalitik aktivitesinin Ce^{3+} de göstermesi katalizörün ksilozu diğer ürün olan laktik asit reaksiyonuna yöneltmektedir.

5.6. Katalizörlerin Tekrar Kullanımın İncelenmesi

Bu kısımda katalizörün tekrar kullanımı incelenmiştir. Tekrar kullanım çalışmaları katalizörün işlem sonunda glikoz ve ksiloza uygulanmıştır. ZrO₂, CeO₂ ve ZnO

katalizörleri dört kez 180°C’ de katalizör:kati madde 1:4 oranında kullanılmış ve sentezlenen katalizörlerin tekrar kullanımı durumunda stabilitesi elde edilen toplam dönüşüm, 5-HMF ve furfural verimleri göz önünde bulundurularak incelenmiştir.

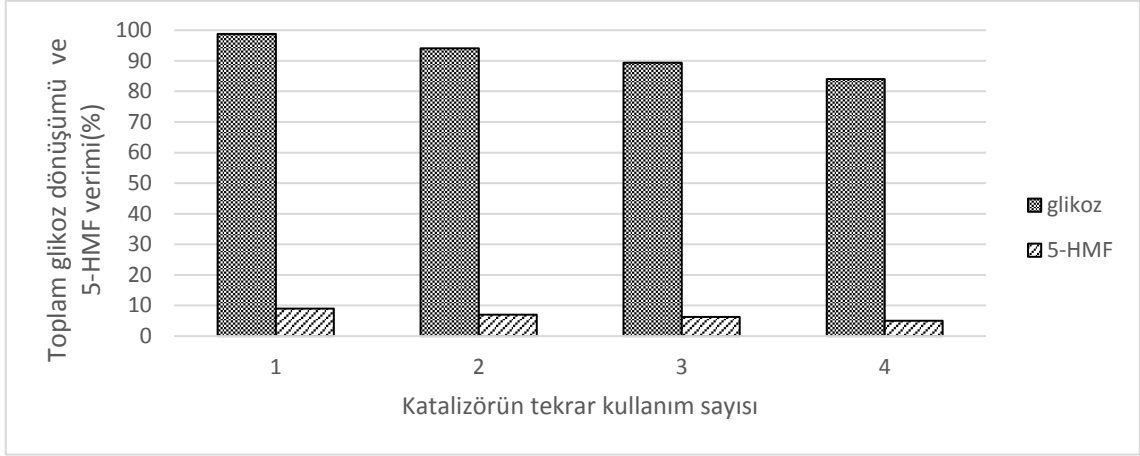
5.6.1. Glikoz çalışmalarında katalizörün tekrar kullanımı

Şekil 5.66’ da ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen glikozun katalitik işlemlerde tekrar kullanımının etkisi verilmiştir. İlk kullanımda %23,60, ikinci kullanımda %21,32, üçüncü kullanımda %20,09 ve son kullanımda %18,56 5-HMF verimleri elde edilmiştir.



Şekil 5.66. ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının glikoz dönüşümü ve 5-HMF verimine etkisi.

Şekil 5.67’ de ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen glikozun katalitik işlemlerde tekrar kullanımının etkisi verilmiştir. İlk kullanımda %8,94 ikinci kullanımda %7,02 üçüncü kullanımda %6,26 ve son kullanımda %5,03 5-HMF verimleri elde edilmiştir.



Şekil 5.67. *ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının glikoz dönüşümü ve 5-HMF verimine etkisi*

Şekil 5.68’ de CeO₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen glikozun katalitik işlemlerde tekrar kullanımının etkisi verilmiştir. İlk kullanımda %16,79 ikinci kullanımda %16,55, üçüncü kullanımda %16,03 ve son kullanımda %15,43 5-HMF verimleri elde edilmiştir.



Şekil 5.68. *ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının glikoz dönüşümü ve 5-HMF verimine etkisi*

Belirtilen koşullarda katalizörlerin tekrar kullanımları glikoz ve HMF verimi birinci kullanımdan dördüncü kullanıma kadar düşüş göstermiştir; ancak bu tekrar kullanımlar katalizörlerin önemli miktarda katalitik aktivite kayıpları gözlenmemiştir. Kısmi katalitik aktivite kayıpları katalizörlerin aktif yüzey alanlarının huminler tarafında kaplanması nedeniyle oluşabileceği belirtilmiştir [39].

5.6.2. Ksiloz çalışmalarında katalizörün tekrar kullanımı

Şekil 5.69’ da ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen ksilozun katalitik işlemlerde tekrar kullanımının etkisi verilmiştir. İlk kullanımda %32,2, ikinci kullanımda %32, üçüncü kullanımda %31,12 ve son kullanımda %29,01 furfural verimleri elde edilmiştir.



Şekil 5.69. ZrO_2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının ksiloz dönüşümü ve furfural verimine etkisi.

Şekil 5.70’ de ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen ksilozun katalitik işlemlerde tekrar kullanımının etkisi verilmiştir. İlk kullanımda %6,20 ikinci kullanımda %5,98 üçüncü kullanımda %5,45 ve son kullanımda %4,56 furfural verimleri elde edilmiştir.



Şekil 5.70. ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının ksiloz dönüşümü ve furfural verimine etkisi.

Şekil 5.71’ de CeO₂ katalizörü varlığında gerçekleştirilen ksilozun katalitik işlemlerde tekrar kullanımının etkisi verilmiştir. İlk kullanımda %17,74 ikinci kullanımda %16,89, üçüncü kullanımda %16,03 ve son kullanımda %15,99 furfural verimleri elde edilmiştir.



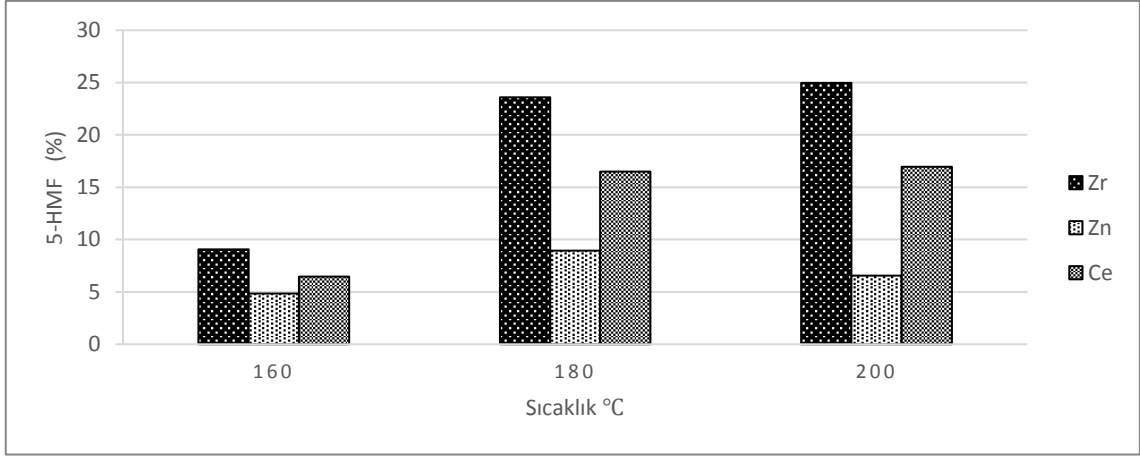
Şekil 5.71. ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde katalizörün tekrar kullanımının ksiloz dönüşümü ve furfural verimine etkisi

Belirtilen kullanım koşullarından sonra katalitik aktivitelerde düşüşlerin meydana gelmesi, glikoz kullanımlarında olduğu gibi ksiloz kullanımlarında humin oluşumu ile açıklanabilir. Katalizörün yüzey aktif alanları huminler tarafından kaplanmış ya da katalizörler ksilozu başka ürünlere dönüştürmüş olabilir [40].

5.7. Nano metal katalizörlerin 5-HMF ve Furfural verimi ve seçicilikleri üzerine etkisi

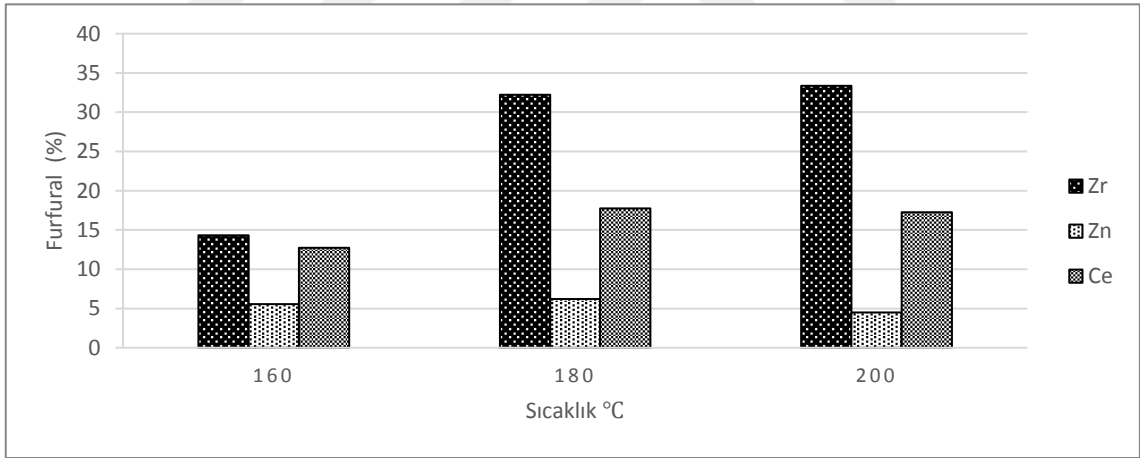
Bu bölümde sentezlenen nano metal katalizörlerinin 5-HMF ve furfural verimi ve seçiciliklerine etkileri üzerinden karşılaştırmaları yer almaktadır.

Şekil 5.72’de ZrO₂, ZnO ve CeO₂ nano metal katalizörlerinin varlığında gerçekleştirilen glikozun katalitik işlemlerde sıcaklığın 5-HMF verimine etkisi verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda en yüksek verim ZrO₂ katalizörüne aittir. Sıcaklık yükseldikçe verim ZrO₂ ve CeO₂ katalizöründe sürekli artmıştır ancak ZnO katalizörü ile 200°C’de verim düşmektedir.



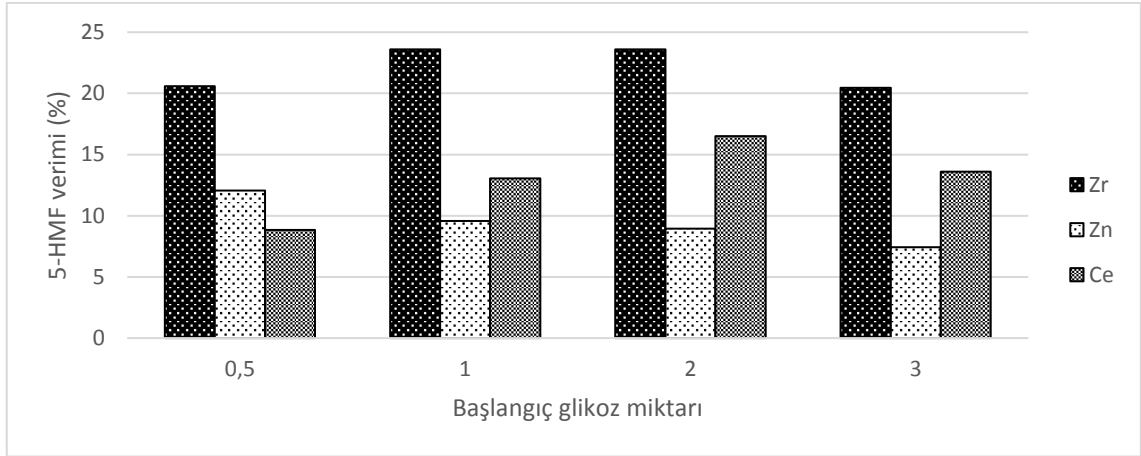
Şekil 5.72. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 nano metal katalizörlerinin sıcaklıkla 5-HMF verimine etkisi

Şekil 5.73’ de ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 katalizörlerinin varlığında gerçekleştirilen ksilozun katalitik işlemlerde sıcaklığın furfural verimine etkisi verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda en yüksek verim ZrO_2 katalizörüne aittir. Sıcaklık 200°C’ de furfural verimi 180 °C’ye göre verim düşmektedir.

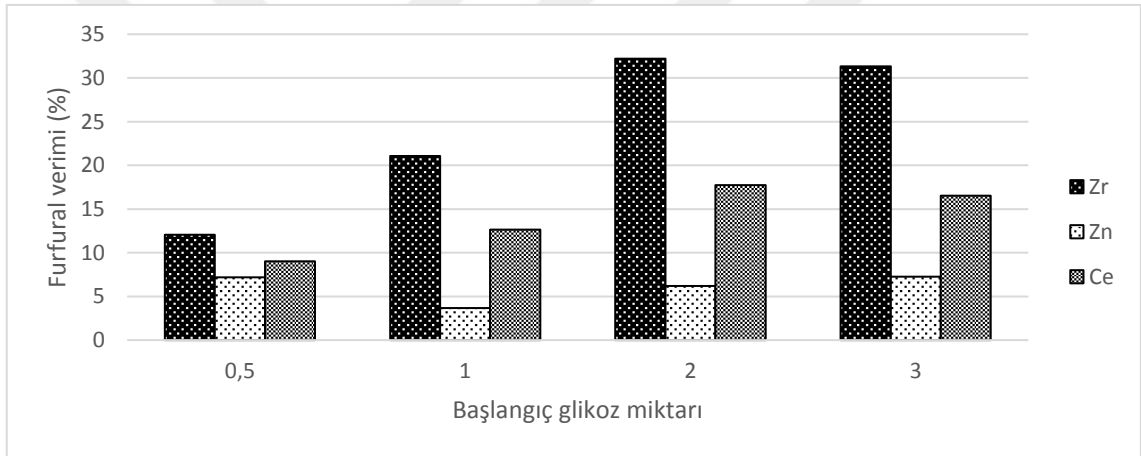


Şekil 5.73. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 nano metal katalizörlerinin sıcaklıkla furfural verimine etkisi

Şekil 5.74 ve 5.75’de ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 nano metal katalizörlerinin varlığında gerçekleştirilen katalitik işlemlerde başlangıç glikoz miktarının 5-HMF ve furfural verimine etkisi verilmiştir. Katalizör başlangıç madde miktarı 1:4 oranında en yüksek verim elde edilmiştir.

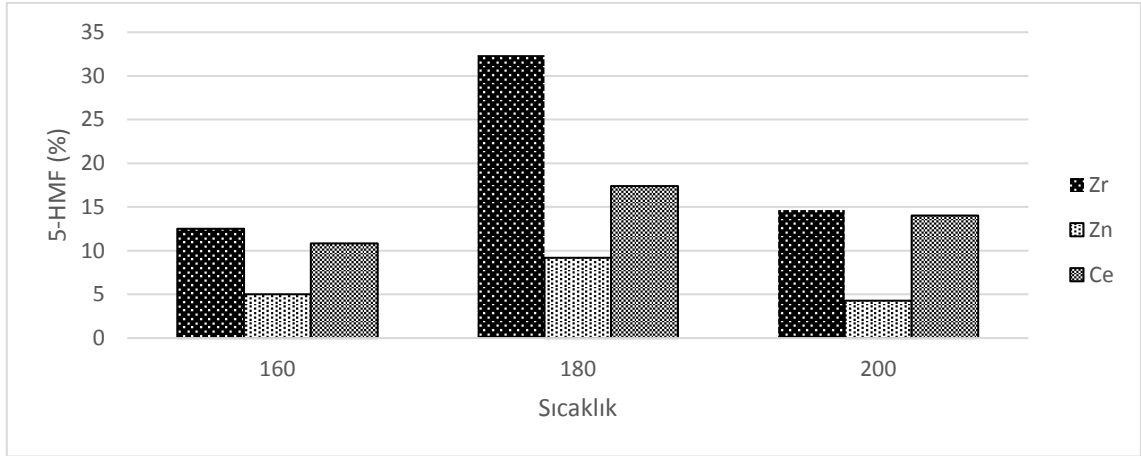


Şekil 5.74. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 nano metal katalizörleri ile başlangıç glikoz miktarının 5-HMF verimine etkisi

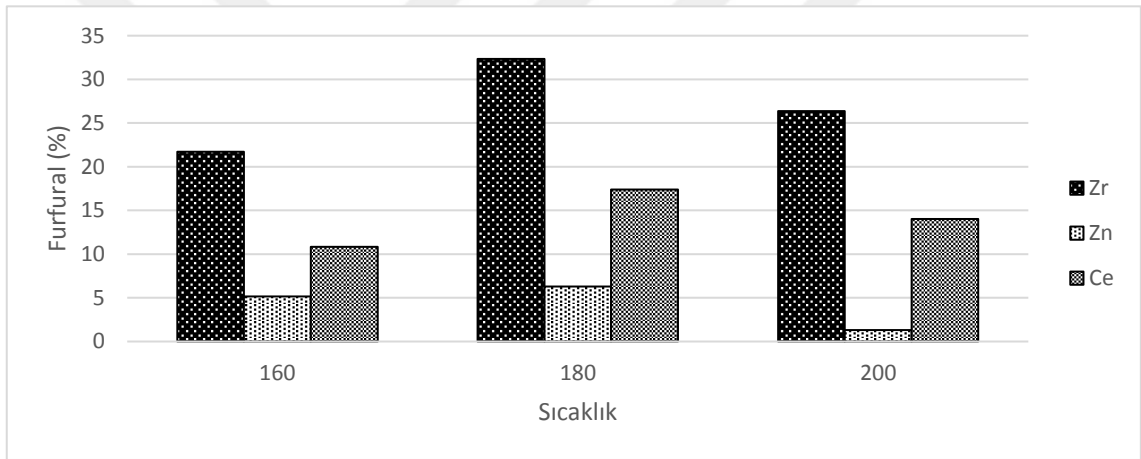


Şekil 5.75. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 katalizörleri ile başlangıç ksiloz miktarının furfural verimine etkisi

Şekil 5.76 ve 5.77’de ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 katalizörlerinin varlığında gerçekleştirilen glikozun katalitik işlemlerde farklı sıcaklıkların 5-HMF ve furfural seçiciliklerine etkisi verilmiştir. Tüm katalizörler için en yüksek seçicilik (%32,36, 5-HMF ve %32,34 furfural) $180^{\circ}C$ ’ de nano- ZrO_2 ile elde edilmiştir.

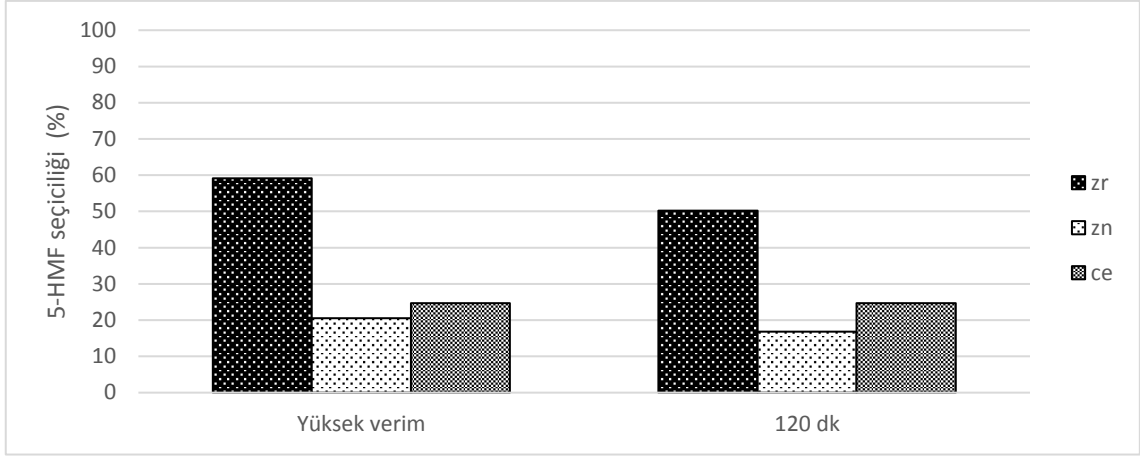


Şekil 5.76. ZrO₂, ZnO ve CeO₂ katalizörlerinin farklı sıcaklıklardaki 5-HMF seçiciliğine etkisi.

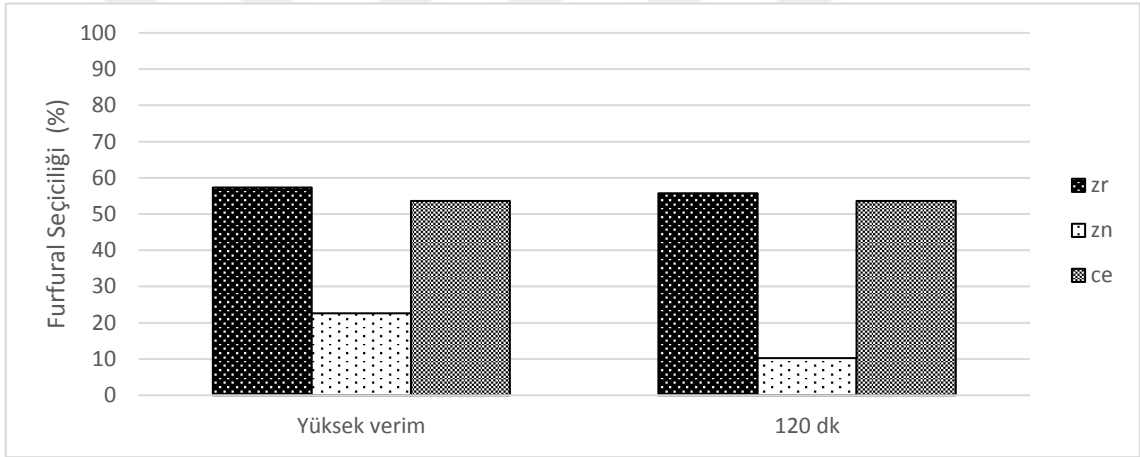


Şekil 5.77. ZrO₂, ZnO ve CeO₂ katalizörlerinin farklı sıcaklıklarda furfural seçiciliğine etkisi.

Aseton:su (1:1) ortamında en yüksek verimde ve sabit 120. dk hesaplanan seçilimler Şekil 5.78 ve 5.79’da verilmiştir. ZrO₂ katalizörü kullanıldığında furfural (%57,34) ve 5-HMF (%59,15) için en yüksek seçicilik elde edilmiştir.



Şekil 5.78. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 katalizörlerinin aseton:su (1:1) çözücü ortamında 5-HMF seçiciliğine etkisi.



Şekil 5.79. ZrO_2 , ZnO ve CeO_2 katalizörlerinin aseton:su (1:1) çözücü ortamında furfural seçiciliğine etkisi.

6. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, glikoz ve ksilozun değerli kimyasallara dönüşümünde üç çeşit metal oksit katalizör (ZrO_2 , ZnO ve CeO_2) nano boyutta sentezlenmiştir. Katalizörlerin BET, SEM, XRD ve NH_3 -TPD analizleri sonucunda yapısal özellikleri belirlenmiştir. Sentezlenen nano metal oksit katalizörlerin katalitik aktiviteleri için öncelikle sıcaklığın glikoz ve ksilozun dönüşümlerine etkisi incelenmiştir. En uygun sıcaklık seçildikten sonra sabit katalizör miktarında glikoz ve ksiloz miktarlarının dönüşüme etkisi çalışılmıştır.

Nano- ZrO_2 katalizörü varlığında glikozun 5-HMF'e dönüşümünde sıcaklığın etkisi incelenmiş sıcaklık $160^\circ C$ 'den $180^\circ C$ yükseltildiğinde 5-HMF veriminin (%23,59) yaklaşık olarak üç kat arttığı görülmüştür. Sıcaklık $200^\circ C$ 'ye çıktığında ise verim %24,26 olarak elde edilmiş ve bu sıcaklıkta katalizörün seçiciliğini düşmüştür..

Nano- ZrO_2 katalizörü için $180^\circ C$ 'de başlangıç glikoz miktarının 5-HMF dönüşüm verimleri incelendiğinde katalizör:başlangıç glikoz miktarı 1:4 oranına kadar arttıkça 5-HMF veriminin arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek 5-HMF verimi 1:4 oranda %23,59 olarak elde edilmiştir. Başlangıç glikoz miktarın 1:6 oranında olduğunda 5-HMF verimi %20,45 düşmüştür. Bu sonuçlara göre nano- ZrO_2 katalizörü kullanılarak glikozun 5-HMF'e dönüşümünde en uygun çalışma koşullarının $180^\circ C$ de katalizör:glikoz 1:4 oranı olduğu söylenebilir.

Nano- ZrO_2 katalizörü için en uygun parametreler bulunduktan sonra nano- ZnO oksit için aynı parametreler tekrarlanmış ve en uygun koşul olarak 2 gram glikoz, $180^\circ C$ de reaksiyon dönüşüm %8,94 5-HMF verimi elde edilmiştir. Elde edilen 5-HMF verimi nano- ZrO_2 'ye göre oldukça düşüktür. ZnO katalizörü bazik özellik gösterdiği için reaksiyon laktik asit tepkimesine yönelmiştir. En yüksek laktik asit verimi (%26,23) $180^\circ C$ de katalizör:glikoz 1:4 oranında elde edilmiştir.

Nano- CeO_2 katalizörü incelendiğinde $180^\circ C$ ve 2 gram başlangıç glikoz miktarı için 5-HMF verimi %16,44'dür. Nano- CeO_2 varlığında laktik asit verimi %16,2 olarak elde edilmiştir.

ZrO_2 katalizörü 5-HMF dönüşüm tepkimelerinde yüksek aktiviteye ve seçiciliğe sahiptir. Reaksiyonda 5-HMF verimi yüksektir ve herhangi bir yan ürün oluşmamaktadır. Ancak ZnO ve CeO_2 dönüşümlerinde katalizörlerin seçicilikleri daha düşük ve yan ürün olarak laktik asit dönüşmektedir.

Ksiloz dönüşüm işlemleri farklı sıcaklık ve başlangıç madde miktarı ile yeniden incelenmiş 180°C sıcaklıkta nano-ZnO ile furfural verimi (%6,2), nano-CeO₂ kullanılarak ise furfural verimi (%17,74) olarak elde edilmiştir. Furfural veriminin düşük olması yan ürün olarak elde edilen laktik asit verimlerinin yüksek olmasından kaynaklanmıştır. ZnO ve CeO₂ katalizörleri ZrO₂ katalizörüne göre bazik özellik göstermektedir. ZnO₂ katalizör kullanılarak 180°C ve 200°C’de furfural verimleri sırası ile %32,20 ve %33,35’dir.

Katalizörler farklı çözücü ortamı olan aseton ve etil asetat varlığında deneyler yapılmış ve verimler karşılaştırılmıştır. En yüksek HMF verimi (%54,30) aseton:su varlığında ZrO₂ katalizörü ile elde edilmiştir. En yüksek furfural verimine (%66,52) etil asetat su varlığında ulaşılmıştır. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği karşılaştırılmıştır. İlk deneyde (%23,6) çıkan HMF verimi 4. deneyde verimine (%18,56) düşmüştür. Her üç katalizörün de stabilitesini koruduğu görülmüştür.

ÖNERİLER

Çalışmadan elde edilen sonuçlar incelendiğinde özellikle ZrO₂ nano metal katalizörün glikoz ve ksiloz dönüşümlerinde oldukça etkili olduğu gözlenmiştir. Çalışmanın devamında özellikle ZrO₂ nano metal katalizörü için

- Nano ZrO₂’in farklı sentez yöntemi geliştirilebilir
- Nano ZrO₂ yüzeyi modifiye edilerek katalitik aktiviteleri artırılabilir
- Reaksiyon ortamı için farklı çözücü sistemleri denenebilir.

7. KAYNAKÇA

- [1] Adıyaman, Ç., Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Politikaları, *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü*, 2012, Niğde.
- [2] Uskan, B., Odun talaşının hidrotermal dönüşümünden elde edilen kimyasalların karakterizasyonu, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 2009, Ankara.
- [3] Toğrul, T., Behiye. E., Çay fabrikası atığının pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi, *Ankara üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 2006, Ankara.
- [4] Ağaçbiçer, G. (2010). Yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye ekonomisine katkısı ve yapılan swot analizler, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Doktora tezi*, Çanakkale.
- [5] Yılmaz, Ö. (2015). Patates atığından termokimyasal gazlaştırma ile hidrojen üretimi ve modellenmesi. *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Doktora Tezi*, 2015, Eskişehir.
- [6] Lloyd, L. L., Kennedy, J. F., Methacanon, P., Paterson, M., & Knill, C. J. (1998). Carbohydrate polymers as wound management aids. *Carbohydrate Polymers*, 37(3), 315-322.
- [7] Chen, H., Liu, J., Chang, X., Chen, D., Xue, Y., Liu, P., ... & Han, S. (2017). A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. *Fuel Processing Technology*, 160, 196-206.
- [8] Adıgüzel, A. O. (2013). Biyoetanolün genel özellikleri ve üretimi için gerekli hammadde kaynakları, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2), 204-220.
- [9] Şahin, H. T., Arslan, M. B., & Cengiz, M. (2001). Lignoselülozik maddelerin asit hidrolizi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü*, 50-53, Isparta.
- [10] Meryemoğlu, B., (2009), Buğday Samanından Farklı Katalizörler Kullanılarak Sulu Faz Reformlama Yöntemi ile Gazlaştırılması, *Çukurova Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Adana.
- [11] Kurtuluş, M. (2010). lignoselülozik materyallerden termokatalitik işleme suda çözündürülen polisakkaritlerin moleküler yapılarının incelenmesi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Adana.

- [12] Chaturvedi, V., & Verma, P. (2013). An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value added products. *3 Biotech*, 3(5), 415-431.
- [13] Shrotri, A., Kobayashi, H., & Fukuoka, A. (2017). Catalytic conversion of structural carbohydrates and lignin to chemicals. In *Advances in Catalysis* (Vol. 60, pp. 59-123). Academic Press.
- [14] Tunç, E., (2017), Montmorillonit Destekli Geçiş Metalleri Yüklenmiş Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Biyokütle Türevi Karbonhidratlardan Furfural Ve Hidroksimetilfurfural (5-HMF) Üretimi İçin Kullanımı, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi.
- [15] Sert, M., Arslanoğlu, A., & Ballice, L. (2018). Conversion of sunflower stalk based cellulose to the valuable products using choline chloride based deep eutectic solvents. *Renewable Energy*, 118, 993-1000.
- [16] Rinaldi, R., & Schüth, F. (2009). Design of solid catalysts for the conversion of biomass. *Energy & Environmental Science*, 2(6), 610-626.
- [17] MUTLU, S. F. (2010). İki basamaklı tepkime ile sıvı özütlemeli yöntem kullanarak fındık tohum kabuklarından furfural üretimi için en uygun koşulların istatistik yöntem ile belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25(1).
- [18] Çöteli, B., A., Fındık kabuklarından tek kademeli özütlemeli sistemde furfural üretimi için uygun koşulların belirlenmesi, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi*, 2007.
- [19] Peleteiro, S., Rivas, S., Alonso, J., L., Santos, V., Parajo, J., C., (2016) Furfural production using ionic liquids: A Review, *Bioresource Technology*, 202, 181-19.
- [20] Gözaydın, G. (2016). Conversion of hazelnut shell into value-added chemicals by using sub-critical water as a reaction medium (Master's thesis, Izmir Institute of Technology).
- [21] Shaikh, M., Singh, S. K., Khilari, S., Sahu, M., & Ranganath, K. V. (2018). Graphene oxide as a sustainable metal and solvent free catalyst for dehydration of fructose to 5-HMF: a new and green protocol. *Catalysis Communications*, 106, 64-67.
- [22] Gallezot, P. (2007). Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catalysis Today*, 121(1-2), 76-91.

- [23] Mukherjee, A., Dumont, M. J., & Raghavan, V. (2015). Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, 72, 143-183.
- [24] Zhou, C. H., Xia, X., Lin, C. X., Tong, D. S., & Beltramini, J. (2011). Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*, 40(11), 5588-5617.
- [25] Silahua-Pavón, A. A., Espinosa-González, C. G., Ortiz-Chi, F., Pacheco-Sosa, J. G., Pérez-Vidal, H., Arévalo-Pérez, J. C., ... & Torres-Torres, J. G. (2019). Production of 5-HMF from glucose using TiO₂-ZrO₂ catalysts: Effect of the sol-gel synthesis additive. *Catalysis Communications*, 105723.
- [26] Sudarsanam, P., Peeters, E., Makshina, E. V., Parvulescu, V. I., & Sels, B. F. (2019). Advances in porous and nanoscale catalysts for viable biomass conversion *Chemical Society Reviews*, 48(8), 2366-2421.
- [27] Bicker, M., Hirth, J., & Vogel, H. (2003). Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub-and supercritical acetone. *Green Chemistry*, 5(2), 280-284.
- [28] Behbahani, A., Roshenzemir, S., Esmailifard, A., (2012), Hydrothermal synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia,, *Procedia Engineering*, 42, 908-917.
- [29] Teiomouri, A., Mazaheri, M., Chermahini, A., N., Salavati, H., (2015) Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) using nano-POM/nano-ZrO₂/nano- γ -Al₂O₃, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 40-50.
- [30] Lopes, M., Dussan, K., Leahy, J. J., Silva, V. D., (2016), Conversion of D-glucose to 5-hydroxymethylfurfural using Al₂O₃-promoted sulphated tin oxide as catalyst, *Catalysis Today*, 279, 233-243
- [31] Watanabe, M., Aizawa, Y., Lida, T., Nishimura, R., Inomata, H., (2005), Catalytic glucose and fructose conversions with TiO₂ and ZrO₂ in water at 473 K: Relationship between reactivity and acid–base property determined by TPD measurement, *Applied Catalysis A: General*, 295(2), 150-156.
- [32] Zhang, W., Zhu, Y., Xu, H., Gaborieau, M., Huang, J., Jiang, J., (2018), Glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural on zirconia: Tuning surface sites by calcination temperatures, *Catalysis Today*.

- [33] Cheng, L., Liu, H., Cui, Y., Xue, N., Ding, W., (2014), Direct conversion of cob to formic and acetic acids over nano oxide catalysts, *Journal of Energy Chemistry*, Volume, 23(1), 23-29.
- [34] Zak, A. K., Wang, H. Z., Yousefi, R., Golsheikh, A. M., & Ren, Z. F. (2013). Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures. *Ultrasonics sonochemistry*, 20(1), 395-400.
- [35] Kavigarasu, K., Manikadan, E., Nur, Z. Y., Maaza, M., (2015) Investigation on the structural properties of CeO₂ nanofibers via CTAB surfactant, , *Materials Letters*, 160, 61-63.
- [36] Kourieh, R., Rakic, V., Bennici, S., Auroux, A., (2013) Relation between surface acidity and reactivity in fructose conversion into 5-HMF using tungstated zirconia catalysts, 2013, cataysis, communications, 30, 5-13.
- [37] Pirola C., Bianchi C. L., Boffito D. C., Carvoli G., Ragaini V., (2010) Vegetable oil deacidification by amberlyst: study of catalyst lifetime and a suitable reactor configuration, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(10), 49, 4601-4606.
- [38] Shi, X., Wu, Y., Li, P., Yi, H., Yang, M., Wang, G., (2011) Catalytic conversion of xylose to furfural over the solid acid SO₄-2/ZrO₂-Al₂O₃/SBA-15 catalysts, *Carbohydrate Research*, 346(4), 480-487.
- [39] Jiménez-Morales, I., Moreno-Recio, M., Santamaría-González, J., Maireles-Torres, P., & Jiménez-López, A. (2015). Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using aluminium doped MCM-41 silica as acid catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 70-76.
- [40] Li, H., Chen, X., Ren, J., Deng, H., Peng, F., & Sun, R. (2015). Functional relationship of furfural yields and the hemicellulose-derived sugars in the hydrolysates from corncob by microwave-assisted hydrothermal pretreatment. *Biotechnology for biofuels*, 8(1), 127.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Hakan ERARSLAN

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : Bursa/1993

E-Posta : hakanerarslan@eskisehir.edu.tr

Mesleki Geçmişi:

- 09.2012-06.2016, Lisans, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- 09.2006-06.2011 Tophane Anadolu Teknik ve Mesleki Lisesi, Bursa