

T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GLİKOZUN HİDROTALSİT DESTEKLİ METALLER VE
FONKSİYONLANDIRILMIŞ MEZOGÖZENEKLİ KATALİZÖRLER İLE
BİYOYAKIT TÜREVLERİNE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

DOKTORA TEZİ

Hülya AÇAR KILIÇ

EYLÜL, 2023
UŞAK

T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GLİKOZUN HİDROTALSİT DESTEKLİ METALLER VE
FONKSİYONLANDIRILMIŞ MEZOGÖZENEKLİ KATALİZÖRLER İLE
BİYOYAKIT TÜREVLERİNE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

DOKTORA TEZİ

Hülya AÇAR KILIÇ

EYLÜL, 2023
UŞAK

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hülya Açar Kılıç



**GLİKOZUN HİDROTALSİT DESTEKLİ METALLER VE
FONKSİYONLANDIRILMIŞ MEZOGÖZENEKLİ KATALİZÖRLER İLE
BİYOYAKIT TÜREVLERİNE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ
(Doktora Tezi)**

Hülya Açar Kılıç

**UŞAK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Eylül 2023

ÖZET

Dünya'nın artan enerji ihtiyacı ve fosil yakıtların tükenmesine bağlı olarak; yenilenebilir, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarına olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu doktora tez çalışmasının amacı da, değerli bir biyokütle olan glikozun yüksek seçicilikte biyoyakıt türevlerine katalizör varlığında çevre dostu ve ekonomik yöntemlerle dönüştürülmesidir. Bu amaç doğrultusunda; glikozun dehidrasyonu, sentezlenen ftalosiyonin ve organik metal kompleksler varlığında gerçekleştirilmiş ve önemli bir yakıt hammaddesi olan 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF) elde edilmiştir. Bu çalışmanın devamında da; hidrojen kaynağı olarak kullanılan formik asidin üretimi için bazik ve redoks özellikleri dikkate alınarak hidrotalsit benzeri metal katalizörler sentezlenmiştir ve bu katalizörler yardımı ile de glikoz okside olarak formik asit elde edilmiştir. Glikozun dehidrasyon ve oksidasyon reaksiyonları için yüksek aktivite ve seçicilik gösteren katalizörler belirlenmiştir. Her bir reaksiyon için parametrik çalışmalar (çözücü çeşidi, reaksiyon sıcaklığı ve süre, katalizör/glikoz oranı) yapılmış ve optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin XRD, FT-IR ve yüzey morfoloji analizleri yapılmıştır. Glikozun dehidrasyonu dimetil sülfoksit içerisinde alüminyum ftalosiyanın (AlPcCl) katalizörü ile gerçekleştirilmiş ve %53,0 5-HMF verimi elde edilmiştir ve optimum reaksiyon koşulları 130 °C, 1/5 katalizör/glikoz oranı ve 3

saat olarak belirlenmiştir. Glikoz oksidasyonu için yapılan çalışmaların sonucunda da, etanol ortamında Mg-Al (1:3) katalizörü ile 70 °C’de atmosferik basınçta 6 saatin sonunda ~ %99 formik asit seçiciliği elde edilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda da; glikozun biyoyakıt türevlerine çevre dostu, ekonomik ve yüksek seçicilikte dönüştürülmesi katalitik yöntemlerle sağlandığı gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Glikoz, oksidasyon, dehidrasyon, biyoyakıt, ftalosiyanın, formik asit, 5-hidroksimetil furfural, katalizör, hidrotalsit, bimetallik oksit.

Sayfa Adedi : 135

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yaşar GÖK



**CONVERSION OF GLUCOSE TO BIOFUEL-DERIVATIVES BY
HYDROTALCITE SUPPORTED METALS AND FUNCTIONALIZED
MESOPOROUS CATALYSTS**

(PhD Thesis)

Hülya Açar Kılıç

**UŞAK UNIVERSITY
GRADUATE EDUCATION INSTITUTE
Chemical Engineering Department**

September, 2023

ABSTRACT

The demand of renewable , sustainable and green energy source are increasing because global energy demand is increasing and depletion of fossil fuels. The aim of the doctoral thesis is to convert glucose, valuable biomass, into high selective biofuel derivatives with green and economical process in the presence of a catalyst. For this purpose, the dehydration of glucose was carried out with phthalocyanine and organic metal complexes to obtain 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) which is the important fuel raw material. Accordance to the thesis's purpose, hydrotalcite-like catalysts and bimetallic oxide in consideration of redox and basic properties were synthesized and tested in glucose oxidation to obtain formic acid, which can be used as hydrogen source. High active and selective catalysts were determined for both the dehydration and oxidation reactions of glucose. Parametric studies (type of solvent, reaction temperature and time, catalyst/glucose ratio) were investigated and optimum reaction conditions were determined for each reactions. XRD, FT-IR and surface morphology of the synthesized catalysts were analyzed. Dehydration of glucose was carried out with aluminum phthalocyanine (AlPcCl) catalyst in dimethyl sulfoxide and 53.0% 5-HMF yield was obtained and optimum reaction conditions were determined as 130 °C, 1/5 : catalyst/glucose ratio and 3 hours. As a result of the studies for glucose oxidation, ~99% formic acid selectivity was obtained after 6 hours at 70 °C at atmospheric pressure with

Mg-Al (1:3) catalyst in ethanol medium. All in all glucose was converted to high selective biofuel derivatives in a green, economical and catalytic methods, successfully.

Keywords : Glucose, oxidation, dehydration, bio-fuel, phthalocyanine, formic acid, 5-hydroxymethylfurfural, catalyst, hydrotalcite, bimetallic oxide.

Number of pages : 135

Advisor : Prof. Dr. Yaşar GÖK



TEŞEKKÜR

Doktora tezimin ilk aşamasından tamamlanma aşamasına kadar geçen sürede, değerli fikirleri ile tezimi yönlendiren ve tezimin tamamlanması için tüm desteğini veren, sonsuz bilgisiyle yoluma ışık tutan ve yüreklendiren değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Yaşar Gök'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitemde yer alarak değerli görüşleri ile araştırmanın şekillenmesini sağlayan Prof. Dr. Menderes Levent ve Doç. Dr. Yaser Açıkbaş hocalarıma çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımnda malzeme sentezi konusunda ortak çalışma yaparak tezimin zenginleşmesine olanak sağlayan Prof. Dr. Nilgün Kabay ve Öğr. Gör. Dr. Yasemin Bayğu hocalarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için maddi destek sağlayan Uşak Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine ve emeği geçen herkese çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım için laboratuvar imkanı ve bazı cihazların kullanımını için desteklerini esirgemeyen Uşak Üniversitesi Bilimsel Analiz ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi Eski Müdürü Dr. Selahattin Bozkurt'a teşekkür ederim.

DTS projesinin oluşmasında büyük emek veren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Dr. Lütfü Erden'e çok teşekkür ederim.

Yoğun çalışmalarım sırasında bana moral vermeyi hiç bırakmayan ve başaracağıma inanan ve inandıran eşim Emre Kılıç'a. Kendim oynarım diyerek evde çalışmama fırsat veren en büyük motivasyon kaynağım biricik kızım Eylül Kılıç'a ve hep arkamda olan her türlü desteği veren annem Hüsnüye Açar, babam Kemalettin Açar ve abicim İsmail Açar'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bana moral ve destek olan Doç. Dr. Zeynep Cigeroğlu ve Öğr. Gör. Dr. Gürkan Küçük yıldız hocalarıma çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bana yardımcı olup laboratuvar imkanlarını sağladığı için Kimya Mühendisliği Bölümüne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ BİLDİRİMİ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGE ve KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GLİKOZUN DEĞERLİ KİMYASALLARA DÖNÜŞÜMÜ.....	4
2.1. GLİKOZUN DEHİDRASYONU.....	4
2.2. GLİKOZUN OKSİDASYONU.....	7
3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	12
3.1. GLİKOZUN DEHİDRASYONU.....	12
3.1.1. Katalitik Glikoz Dehidrasyonu.....	14
3.1.2. Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	25
3.2. GLİKOZUN OKSİDASYONU.....	31
3.2.1. Katalitik Glikoz Oksidasyonu.....	31
3.2.2. Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	35
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
4.1. KATALİZÖR SENTEZİ.....	39
4.1.1. Ftalosiyeninler ve Kobalt Oksim Sentezi.....	39
4.1.2. Hidrotalsit Tipi Metal Oksitlerin Sentezi.....	41
4.1.3. Mg-Al Hidrotalsitlerinin Sentezi.....	42

4.2. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONLARI.....	43
4.2.1. X-Işını Kırımı Cihazı (XRD).....	43
4.2.2. Yüzey Analizi.....	43
4.2.3. Fourier Dönüşüm Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR/ATR).....	44
4.3. REAKSİYON TESTLERİ.....	44
4.3.1. Glikoz Dehidrasyonu ve İzomerizasyonu.....	44
4.3.2. Hidrotalsit Tipi Metal Oksitlerin Glikoz Oksidasyon Testleri.....	46
4.3.3. Mg-Al Hidrotalsitlerinin Glikoz Oksidasyon Testleri.....	47
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	50
5.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONLARI.....	50
5.1.1.Ftalosiyaninler ve Kobalt Oksim Karakterizasyonu.....	50
5.1.2. Hidrotalsit Tipi Metal Oksitlerin Karakterizasyonu.....	51
5.1.3. Mg-Al Hidrotalsitlerin Karakterizasyonu.....	58
5.2. REAKSİYON TESTLERİ.....	67
5.2.1. Glikoz Dehidrasyonu ve İzomerizasyonu.....	67
5.2.1.1. Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	71
5.2.2. Glikoz Oksidasyonu.....	76
5.2.2.1. Hidrotalsit Tipi Metal Oksitler.....	76
5.2.2.2. Mg-Al Hidrotalsitlerin Aktivite Testleri.....	93
6. SONUÇLAR.....	109
KAYNAKLAR.....	111
EKLER.....	122
EK-1 Şeker standartlarının miktarları, absorbans değerleri ve HPLC kalibrasyon grafiği (RI dedektörü).....	123

EK-2 Furanlar ve organik asitlerin standart miktarları, absorbens değeri ve HPLC kalibrasyon grafiği (UV Dedektörü, Dalga Boyu: 210 nm).....	125
EK-3 Furanlar ve organik asitlerin standartlarının miktarları, absorbens değeri ve HPLC kalibrasyon grafiği (UV Dedektör, Dalga Boyu: 190 nm).....	129
EK-4 Furanlar ve organik asitlerin standartlarının miktarları, absorbens değeri ve HPLC kalibrasyon grafiği (UV Dedektör, Dalga Boyu: 284 nm).....	133
ÖZGEÇMİŞ.....	135



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Glikoz dehidrasyonunda test edilen metal tuzları.....	39
Çizelge 4.2. Glikoz dehidrasyonunda test edilen katalizörler.....	39
Çizelge 4.3. Farklı Mg/Al oranlarına sahip hidrotalsit tipi katalizörlerin sentezlenmesinde kullanılan kimyasallar.....	42
Çizelge 4.4. Sentezlenen heterojen katalizörler ve deneysel koşulları.....	47
Çizelge 4.5. Sentezlenen heterojen katalizörler ve deneysel koşulları.....	48
Çizelge 5.1. Sentezlenen ftalosiyanin katalizörlerinin yapısal özellikleri.....	50
Çizelge 5.2. Farklı Metal Oksitlerin yapısal analiz sonuçları.....	58
Çizelge 5.3. Farklı oranlarda sentezlenen hidrotalsit benzeri yapıların yapısal ve elementel analiz sonuçları.....	62
Çizelge 5.4. Farklı metal klorürlerin DMSO'da glikoz dehidrasyonu üzerindeki performansları (130 °C, 3 saat, Katalizör/Glikoz Oranı=1/5, ağ./ağ.).....	69
Çizelge 5.5. Farklı sentezlenmiş metal ftalosiyaninlerin DMSO'da glikoz dehidrasyonu üzerindeki performansları (130 °C, 3 saat, Katalizör/Glikoz Oranı=1/5, ağ./ağ.).....	71
Çizelge 5.6. 130 °C'de 3 saat boyunca farklı reaksiyon ortamlarında glikoz dönüşümü...	76
Çizelge 5.7. Farklı metal oksitlerin ürün dağılım verimleri (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	80
Çizelge 5.8. Kalsine edilen farklı metal oksitlerin ürün dağılım verimleri (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	84
Çizelge 5.9. Foksiyonlandırılmış Mg-Al HT'lerin ürün dağılım verimleri (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Glikozun fruktoza izomerizasyon adımları.....	4
Şekil 2.2. a) CrCl_3 , b) AlCl_3 ve c) Sn-beta zeolit katalizörlerinin su içersindeki aktif merkezleri.....	5
Şekil 2.3. Glikozun levulinik asit ve formik aside dönüşme mekanizması.....	6
Şekil 2.4. Brønsted ve Lewis asit merkezlerinde gerçekleşen reaksiyonlar.....	7
Şekil 2.5. Glikozun oksidasyon mekanizması.....	10
Şekil 2.6. Glikozun hidrotermal oksidasyon reaksiyonu.....	11
Şekil 3.1. Glikoz dehidrasyonu sonucu oluşan ürünler.....	14
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan iyonik sıvıların organik şekilleri.....	17
Şekil 3.3. Glikozun Hidrotermal oksidasyon reaksiyonu.....	31
Şekil 4.1. Metal ftalosiyanınların yapısı.....	40
Şekil 4.2. Di-kobalt oksim kompleks yapısı.....	41
Şekil 5.1. Farklı metal oksitlerin XRD desenleri.....	52
Şekil 5.2. Farklı metal oksitlerin XRD desenleri.....	52
Şekil 5.3. Sr içeren bimetalik katalizörlerin FT-IR spektrumları.....	54
Şekil 5.4. Ce içeren bimetalik katalizörlerin FT-IR spektrumları.....	54
Şekil 5.5. Al içeren bimetalik katalizörlerin FT-IR spektrumları.....	55
Şekil 5.6. Farklı metal oksitlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon İzotermli.....	57
Şekil 5.7. Farklı Mg/Al oranlarında sentezlenmiş hidrotalsit benzeri yapıların XRD desenleri.....	60
Şekil 5.8. Mg-Al (3:1) katalizörünün farklı sıcaklıklarda HT-XRD desenleri.....	61
Şekil 5.9. N_2 Hidrotalsit benzeri katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermli (a) Mg-Al(3:1) b) Mg-Al(3:1)-650 c) Mg-Al(3:1)-900 d) Mg-Al(6:1).....	63
Şekil 5.10. N_2 Hidrotalsit benzeri katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon İzotermli (a) Mg-Al(1:6) b) Mg-Al(1:3) c) Mg-Al(1:1) d) Mg-Al(1:3)-K.....	64
Şekil 5.11. BJH farklı Mg-Al oranına sahip katalizörlerin gözenek boyutu dağılımları.....	64
Şekil 5.12. Farklı oranlarda sentezlenmiş hidrotalsit benzeri yapıların kurutma sonrası alınan FT-IR spektrumları.....	65
Şekil 5.13. Farklı oranlarda sentezlenmiş ve kalsine edilmilmiş hidrotalsit benzeri yapıların FT-IR spektrumları.....	66

Şekil 5.14. Mg-Al (1:3) ve Mg-Al (1:3)-tekrar kullanım katalizörlerinin XRD desenleri.....	67
Şekil 5.15. AlPcCl katalizörü üzerinde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen glikoz dehidrasyonunda, dönüşüm ve ürün verimlerinin zamana göre değişimleri a) 90 °C, b) 110 °C, c) 130 °C, katalizör/glikoz oranı=1/5 (ağ.), çözücü: DMSO, (Glikoz Dönüşümü:●, HMF Verimi:▲, Fruktöz Verimi:□, Organik Asit Verimi: X).....	72
Şekil 5.16. DMSO içinde AlPcCl katalizörü üzerinde gerçekleştirilen glikoz dehidrasyonunda katalizör/glikoz oranının glikoz dönüşümü ve ürün verimine etkisi, 110 °C, 3 saat.....	73
Şekil 5.17. Glikozun AlPcCl katalizörü üzerinde birinci mertebeden dönüşümü a) 90 °C, b) 110 °C, c) 130 °C Katalizör/Glikoz oranı=1/5, ağ./ağ., DMSO ortamı.....	74
Şekil 5.18. Farklı metal oksitlerin glikoz dönüşümleri (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	78
Şekil 5.19. Farklı metal oksitlerin formik asit verimi (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	79
Şekil 5.20. Kalsine edilen metal oksitlerin glikoz dönüşümleri (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	82
Şekil 5.21. Kalsine edilen farklı metal oksitlerin formik asit verimi (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	83
Şekil 5.22. Foksiyonlandırılmış Mg-Al-450 katalizörlerinin glikoz dönüşümü (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	85
Şekil 5.23. Foksiyonlandırılmış Mg-Al-450 katalizörlerinin formik asit (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	86
Şekil 5.24. Mg-Al-450 katalizörlerinin farklı sıcaklıklarda su ortamında zamana bağlı glikoz dönüşüm değerleri (Çözücü: su, Sıcaklık: 60, 70, 80 ve 90°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	88

Şekil 5.25. Glikozun kalsine edilen Mg-Al HT katalizörü üzerinde birinci mertebeden dönüşümü (Çözücü: Su, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	89
Şekil 5.26. Kalsine edilmiş Mg-Al HT'in farklı reaksiyon sıcaklığında elde edilen glikoz dönüşüm ve ürün verimleri (Çözücü: Su, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	90
Şekil 5.27. Mg-Al-450'in farklı reaksiyon sıcaklığında elde edilen glikoz dönüşüm ve ürün seçicilikleri (Çözücü: Su, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	91
Şekil 5.28. Mg-Al-450'nin formik asit ilave edilerek yapılan deneyin glikoz dönüşümü ve ürün verimleri (Çözücü: etanol, Sıcaklık:70°C Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %1,6 Glikoz Yükleme,%250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	92
Şekil 5.29. Farklı Mg-Al oranlarına sahip kurutulmuş hidrotalsit benzeri katalizörlerin glikoz dönüşümleri (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	94
Şekil 5.30 Farklı Mg-Al oranlarına sahip kurutulmuş hidrotalsitlerin formik asit karbon verimi (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	95
Şekil 5.31. Farklı Mg-Al oranlarına sahip kalsine edilmiş hidrotalsitlerin glikoz dönüşüm miktarı (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C).....	96
Şekil 5.32. Farklı Mg-Al oranlarına sahip kalsine edilmiş hidrotalsitlerin formik asit seçiciliği (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C).....	97
Şekil 5.33. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Mg-Al(3:1) katalizörünün glikoz dönüşümü, formik asit karbon verimi ve formik asit seçiciliği (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	98
Şekil 5.34. Farklı reaksiyon ortamında kalsine edilen Mg-Al(3:1) katalizörünün glikoz dönüşümü (Sıcaklık: 70°C, süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	100

Şekil 5.35. Farklı reaksiyon ortamında kalsine edilen Mg-Al(3:1) katalizörünün formik asit seçiciliği (Sıcaklık: 70°C, süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi).....	101
Şekil 5.36. Mg-Al(1:3) kalsine edilmiş hidrotalsitlerin farklı reaksiyon sıcaklığında elde edilen glikoz dönüşümü (Çözücü: Etanol, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C).....	102
Şekil 5.37. Mg-Al(1:3) kalsine edilmiş hidrotalsitlerin farklı reaksiyon sıcaklığında elde edilen formik asit seçiciliği (Çözücü: Etanol, Reaksiyon süresi: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C).....	103
Şekil 5.38. Mg-Al(1:3) kalsine edilmiş hidrotalsitlerin farklı katalizör/glikoz oranlarında elde edilen glikoz dönüşümü (Çözücü: Etanol, Reaksiyon Sıcaklığı: 70°C, % 2 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C).....	104
Şekil 5.39. Mg-Al(1:3) kalsine edilmiş hidrotalsitlerin farklı katalizör/glikoz oranlarında elde edilen formik asit seçiciliği (Çözücü: Etanol, Reaksiyon Sıcaklığı: 70°C, % 2 Glikoz Yükleme, % 250 H ₂ O ₂ Çözeltisi, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C).....	105
Şekil 5.40. Mg-Al(1:3) kalsine edilmiş hidrotalsitlerin farklı H ₂ O ₂ miktarı elde edilen glikoz dönüşümü (Çözücü: Etanol, Reaksiyon Sıcaklığı: 70°C, % 2 Glikoz Yükleme, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C).....	106
Şekil 5.41. Mg-Al(1:3) kalsine edilmiş hidrotalsitlerin farklı H ₂ O ₂ miktarı elde edilen formik asit seçiciliği (Çözücü: Etanol, Reaksiyon Sıcaklığı: 70°C, % 2 Glikoz Yükleme, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C).....	107
Şekil 5.42. Mg-Al (1:3) HT katalizörünün tekrar kullanım reaksiyon sonuçları.....	108

SİMGELER ve KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simge	Açıklama
%	Yüzde
°C	Derece Santigrat
µm	Mikrometre

Kısaltma	Açıklama
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
cm	Santimetre
dk	Dakika
gkat	Gram katalizör
gr	Gram
MPa	Megapaskal
mM	Milimolar
AA	Asetik asit
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
FA	Formik asit
HMF	5-Hidroksimetilfulfural
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
MIBK	Metilizobütilketon
IL	İyonik Sıvı
PVDF	Poliviniliden florür
S _{BET}	BET methodu ile belirlenen yüzey alanı
THF	Tetrahidrofuran
UV	Ultraviole
HCl	Hidroklorik asit
AC	Aktif Karbon

IR	Kızılötesi Işın
HPA	Heteropoliasit
HF	Hidrojen Florür
SBP	2-sekonder bütülfenol
EtOH	Etanol
HT	Hidrotalsit
XRD	X-Işını Kırınım Cihazı
FT-IR	Fourier Dönüşüm Kızıl Ötesi
TOF	Katalitik Döngü Frekansı
X	Glikoz Dönüşümü
Y	Ürün Karbon Verimi
S	Ürün Karbon Seçicilikleri
Pc	Ftalosiyanin

1. GİRİŞ

Dünya'nın nüfus artışı ve teknolojik gelişmeler ile enerji talebi üstel bir hızda artmaktadır. Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir çoğunluğu petrol bazlı fosil kaynaklardan karşılanmaktadır. Çünkü, bu zamana kadar fosil kaynakların kullanımı enerji talebini sağlayan en ekonomik yoldu. Ancak fosil kaynak rezervlerinin sınırlı olması, plastiklerle beraber yoğun kullanımları sonucu ortaya çıkan çevre kirliliği, petrol kaynaklı küresel ısınma ve sera gazı emisyonlarının canlıların yaşamını olumsuz etkilemesi; bilim insanlarını sürdürülebilir ve yenilenebilir alternatif kaynaklar bulmaya yönlendirmiştir. Son yıllarda, iklim ve enerji krizini durdurmak için; ekonomik prosesler, çevre dostu kaynaklar ve yeşil üretim süreçlerinin geliştirilmesi dünya üzerinde araştırılan en önemli konulardan biridir.

Güneş, biyokütle, hidrolik, jeotermal, hidrojen ve okyanus enerjisi yenilenebilir önemli enerji kaynaklarıdır. Biyokütle, Güneş olduğu sürece ve bitkiler fotosentez yapmaya devam ettiği sürece Dünya'da var olacaktır. Biyokütle, fosilleşmemiş organik madde olarak içeriğinde karbon, hidrojen, azot ve oksijen bulunduran en önemli yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynağıdır. Bu yüzden, biyokütle ve biyokütleden elde edilen şekerler, petrol bazlı yakıtlara alternatif olarak ortaya çıkmıştır. 2050 yılında biyokütlenin, Dünya'nın enerji ihtiyacının %50'sini karşılaması beklenmektedir (Sudarsanam ve ark., 2018). Ülkemizde en çok bulunan biyokütle kaynakları lignoselülozik bazlı kaynaklardır (tarımsal atıklar, ormansal atıklar, hayvansal atıklar, kent ve endüstriyel atıklar). Bu kaynakların yüksek selüloz oranına sahip olması, değerli kimyasalların elde edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Lignoselülozik bazlı kaynakların, biyo-yakıtlara veya değerli kimyasallara dönüştürülmesi çoğunlukla biyolojik süreçler ile gerçekleştirilmektedir. Bu biyolojik süreçler, selülozun hidrolizi sonucu üretilen şekerlerin fermantasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Ancak biyolojik dönüşümlerin kontrolü endüstriyel açıdan zordur. Buna ek olarak, selülozun hidrolizi/parçalanması aşamasında ortaya çıkan kimyasallar, enzimleri kolayca deaktive edebilmektedir. Bu nedenle, biyokütlenin dönüşümünün kimyasal yöntemler ile gerçekleştirilmesi endüstride uygulanabilirliğini arttırmaktadır.

Katalitik yöntemler ile biyokütlenin değerli kimyasallara dönüştürülmesinde en önemli faktör katalizördür ve sentezlenen katalizörün aktif, kararlı ve seçici olması ve kimyasal süreçlerin çevre dostu yöntemler olarak geliştirilmesi çok önemlidir.

Selüloz karmaşık bir yapıya sahip, glikoz moleküllerinin birbirine bağlanması ile oluşmuş bir tür organik biyo-polimerdir. Yapıdaki glikozlar birbirine β -(1-4) glikozit bağ adı verilen kuvvetli bağlarla bağlanmışlardır. Selülozun türevi olan şekerlerden elde edilen yüksek katma değerlere sahip en önemli kimyasallardan biri 5-hidroksimetilfurfuraldır (HMF). HMF, biyoyakıtların, çözücülerin, farmasötik maddelerin ve petrol bazlı polimer maddelerin elde edilmesinde önemli bir hammadde olarak kullanılmaktadır (Teong ve ark., 2014; Yu ve Tsang, 2017). HMF'nin oksidasyonu sonucunda da çok değerli ürünler açığa çıkmaktadır. Bu ürünlerden bazıları; 2,5-furandikarboksilik asit (poliester üretiminde tereftalik asite alternatif) ve 2,5-dimetilfurandır (sıvı biyoyakıt olarak kullanılır) (Moreno-recio ve ark., 2016). HMF, Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı tarafından en değerli on platform kimyasalından biri olarak tanımlanmaktadır (Werpy ve Petersen, 2004). HMF, selülozun hidrolizi sonucu elde edilen şekerlerin (glikoz, fruktoz veya sakkaroz) dehidrasyonu sonucu elde edilmektedir. HMF üretimi ile ilgili bir çok çalışma yapılmasına rağmen mekanizması tam olarak çözülememektedir, bu sebeple henüz yüksek verimde, çevre-dostu ve ekonomik bir üretim süreci geliştirilememiştir.

Glikoz oksidasyonu ile de çok önemli kimyasal ve yakıt türevleri elde edilmektedir. Bunlar oksidasyon yardımı ile elde edilen organik asitlerdir (glikolik asit, formik asit, laktik asit vb). HMF üretiminde olduğu gibi organik asitlerin üretimi için de güncel olarak araştırmalar yoğunlaşmış ancak halihazırda yüksek verimde, çevre-dostu ve ekonomik bir üretim süreci geliştirilememiştir.

Bu tez çalışmasında, biyokütlenin yapı taşı olan glikozun, dehidrasyonu ve oksidasyonu ile değerli kimyasallar ve yakıt türevleri olan sırasıyla furfural ve organik asitlere katalitik dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Hedeflenen ürünler için; aktif, seçici ve kararlı katalizörler sentezlenmiş ve istenilen ürünlerin yüksek verimlerde elde edilmesi için özgün çalışmalar yapılmıştır. Her bir reaksiyonun (glikoz dehidrasyon ve

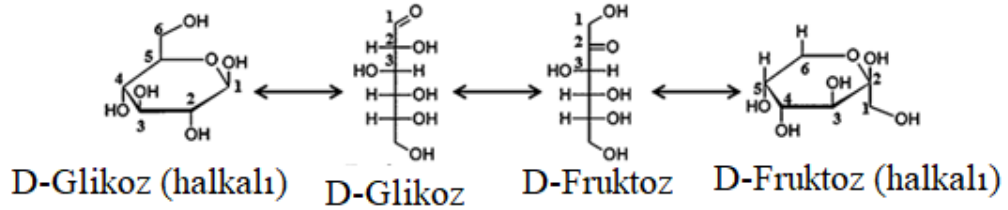
oksidasyon) optimum koşullarını (maksimum glikoz dönüşümü ve maksimum ürün seçiçiliğı) belirlemek için gerekli kinetik ve parametrik çalışmalar da gerçekleştirilmiştir.



2. GLİKOZUN DEĞERLİ KİMYASALLARA DÖNÜŞÜMÜ

2.1. Glikozun Dehidrasyonu

Sıvı biyoyakıt üretiminde hammadde olarak kullanılan HMF'nin elde edilmesi için başlangıçta glikozun (aldoz) izomerizasyonu ile fruktoz oluşmakta ve daha sonra fruktozun dehidrasyonu ile HMF üretilmektedir. Glikozun izomerizasyonu katalizörün Lewis veya bazik merkezleri üzerinde gerçekleşir. Birinci adımda, O-1 atomundaki hidrojen O-5 atomuna transfer olur ve glikoz halkasının açılması gerçekleşir. İkinci aşamada, O-2'deki hidrojen O-1 atomuna ve C-2 atomundaki hidrojen de C-1 atomuna transfer olarak glikozun fruktoza izomerizasyonu gerçekleşir. Üçüncü adımda da, O-5 atomundaki hidrojen O-1 atomuna transfer olur ve fruktoz halkasının kapanması gerçekleşir. Şekil 2.1'de glikozun fruktoza izomerizasyonu ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir (Choudhary ve ark., 2013b).

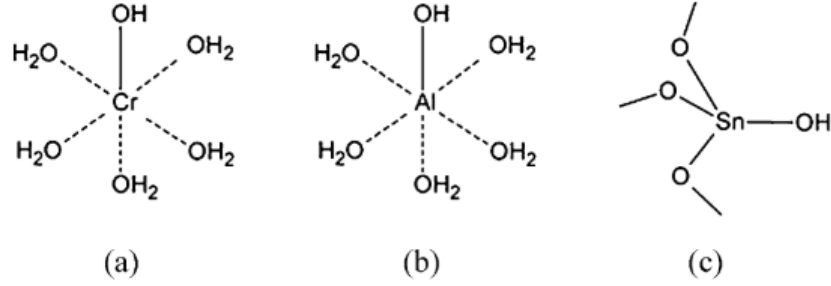


Şekil 2.1. Glikozun fruktoza izomerizasyon adımları

Literatürde yer alan başka bir mekanizmada da glikoz molekülündeki hidrojen atomu C-2'den C-1'e ve O-2'den O-1'e transfer olurken α -hidroksi aldehit, α -hidroksi ketona dönüşmektedir (Román-Leshkov, 2010). Aldozun O-2 ile O-1 arasındaki hidrojen transferi elektronegatif karbonil grubu ile hidroksil grubu arasında gerçekleşirken; C-2 ile C-1 arasındaki hidrojen transferi hidrid iyon ile ya da alkali koşullardaki bir proton ile gerçekleşmektedir (Nagorski ve Richard, 2001).

Metal merkezli bir katalizör üzerindeki izomerizasyon ve oluşan fruktozun HMF'ye dehidrasyon mekanizmaları Choudhary ve arkadaşlarının (2013) makalesinde incelenmiştir (Huang ve ark., 2010). Bu çalışmada; iki homojen katalizör olan AlCl_3 ve CrCl_3 metal tuzlarını ve heterojen bir katalizör olan Sn-Beta zeolitini kullanmışlar ve reaksiyonu su içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Su içerisinde çözününen metal tuzları, en

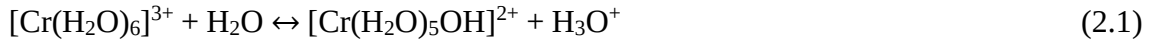
aktifleri olan $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ve $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ hidroliz iyonlarını oluşturmuştur. Sn-Beta ise su içerisinde $-\text{SnOH}$ merkezi açığa çıkarmıştır (Choudhary ve ark., 2013b). Şekil 2.2’de katalizörler şematik olarak gösterilmiştir. Görüldüğü üzere Sn-Beta zeoliti homojen katalizörler (AlCl_3 , CrCl_3) ile benzer hidroliz iyonu oluşturmaktadır.



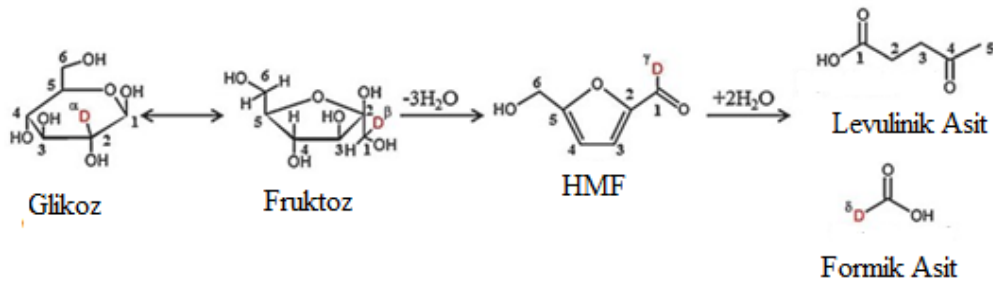
Şekil 2.2. (a) CrCl_3 , (b) AlCl_3 ve (c) Sn-beta zeolit katalizörlerinin su içersindeki aktif merkezleri

Üç katalizörde de, merkezdeki aktif katyona (Lewis asit) oksijen atomları ile koordine olmuş ve kovalent bağı ile bağlanmış bir OH^- (Brønsted Bazı) grubu vardır. Katalizörün merkez metalindeki su molekülleri ile glikozda bulunan OH^- grupları birbiri ile yer değiştirerek katalizöre bağlanır (Choudhary ve ark., 2013a). Aldoz izomerizasyon sırasında glikoz molekülü katalizör ile kompleks ($-\text{SnOH}/\text{glikoz}$) bir yapı oluşturur (Bermejo-Deval ve ark., 2012). Üç katalizörün de glikoz izomerizasyon mekanizması birbiri ile aynıdır. Glikoz izomerizasyonunda Brønsted bazı ($-\text{OH}$) Lewis asidin C-2’den C-1’e hidrojen kaymasını kolaylaştıran proton transferini sağlar. Bu yüzden izomerizasyonda hem Lewis asit hem de Brønsted bazik merkezlerin etkili olduğu söylenebilir (Choudhary ve ark., 2013b). Choudhary (2013) ayrıca yine sulu ortamda yukarıda bahsedilen CrCl_3 katalizörünü kullanarak glikozdan levulinik asit elde etme mekanizmasını da incelemişlerdir. Bu üretime göre glikozun izomerizasyonu ile fruktoz elde edilmekte, fruktozun dehidrasyonu ile HMF ve HMF’in tekrar rehidrasyonu ile de formik ve levulinik asitler elde edilmektedir. Dehidrasyon ve rehidrasyon reaksiyonları Brønsted asit merkezler üzerinde gerçekleşir (Choudhary ve ark., 2013b). Katyonların (Cr^{+4}) hidrolizi ile proton açığa çıkmakta bu da dehidrasyon ve rehidrasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlamaktadır (Choudhary ve ark., 2013a). Ancak

çalışmada elde edilen önemli bulgulardan biri de; katalizördeki Brønsted asitlik arttıkça, Lewis asitlerin gerçekleştirdiği glikoz izomerizasyon reaksiyonu engellenmektedir. Çünkü, Brønsted asitlik, ortamdaki H^+ konsantrasyonunun artmasını sağlar ve bu da termodinamik olarak aşağıdaki denklemin (2.1) sola doğru kaymasına neden olur ve $[Cr(H_2O)_5OH]^{2+}$ oluşumuna engel olur (Choudhary ve ark., 2013a).

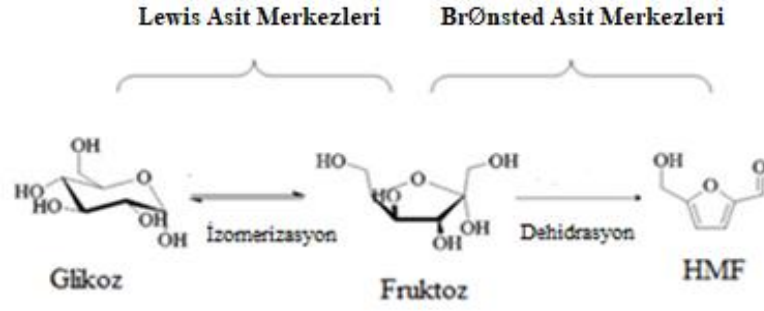


Glikozun izomerizasyonunda fruktoz elde edilir ve fruktozdan 3 molekül su açığa çıkarak (dehidrasyon) HMF oluşur. HMF'nin 2 molekül su alarak 1,2 C-C bağı kırılır (rehidrasyon) ve formik asit ile levulinik asit elde edilir (Zhang ve Weitz, 2012). Şekil 2.3'te bu adımlar gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Glikozun levulinik asit ve formik aside dönüşme mekanizması

Lewis asit metal tuzları (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sn^{4+} , La^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} , Zn^{2+} , Ge^{4+} , Cr^{3+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} vb. katyonları içeren), C-5 veya C-6 şekerlerinin sulu bir ortamda furaniklere dönüştürülmesinde aktif katalizör olarak görev alırlar (Pagán-Torres ve ark., 2012; Rusanen ve ark., 2020; Wang ve ark., 2015). Metallerin Lewis asit özellikleri glikoz izomerizasyonunda etkili olurken metallerin varlığında hidroliz sonucu oluşan protonlar (Brønsted asit) fruktozun dehidrasyonunda etkili olarak furanik bileşiklerin (HMF, levulinik asit, formik asit vb.) oluşmasını sağlarlar (Wang ve ark., 2015). Şekil 2.4'te glikozun Lewis asit merkezleri ve Brønsted asit merkezleri üzerinde gerçekleşen reaksiyon basamakları gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Brønsted ve Lewis asit merkezlerinde gerçekleşen reaksiyonlar

Glikoz dönüşüm reaksiyonlarındaki zorluk, stabil bir glikoz piranozun, bir furanoz formuna etkili şekilde transfer olabileceği ortamı bulmaktır (Rusanen ve ark., 2020). Glikozun dehidrasyonu ile istenmeyen ürünlere dönüşüm ürün seçiciliğini düşürmektedir (Román-Leshkov ve ark., 2006). Ayrıca, glikozun polimerizasyonu sonucu çözünür polimerlerin veya çözünmeyen kahverengi hüminlerin oluşumu gerçekleşebilir. Bu yüzden, glikoz dehidrasyon reaksiyonlarında; katalizörün Lewis-Brønsted asit merkezi dağılımı, reaksiyon parametreleri (sıcaklık, reaksiyon süresi, pH, reaktant/katalizör oranı) ve çözücü seçimi çok önemlidir (Wang ve ark., 2015).

2.2. Glikozun Oksidasyonu

Selüloz hidrolizi sonucu elde edilen glikoz katalitik oksidasyon yoluyla çok önemli organik asitlere (gliserik asit, glikolik asit, formik asit, asetik asit vb.) dönüştürülebilmektedir Bu tez çalışmasında çok değerli bir kimyasal olan ve önemli hidrojen kaynağı olarak kullanılan formik asit hedef molekül olarak belirlenmiştir.

Formik asit tekstil, deri, ilaç gıda vb. gibi bir çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Ayrıca, formik asit yüksek hacimsel hidrojen kapasitesine sahip olmasından dolayı H₂ taşıyıcı olarak da kullanılmakta (Boddien ve ark., 2011) ve yakıt hücreleri için de ideal bir yakıt olarak bilinmektedir (Rice ve ark., 2002). 2019 yılında formik asidin küresel pazarının yaklaşık olarak 619 milyon ABD doları olacağı ve istikrarlı bir şekilde artacağı tahmin edilmektedir (Wang ve ark., 2019). Endüstride formik asit üretim aşamaları şu şekilde gerçekleşmektedir; 1) fosil yakıtların

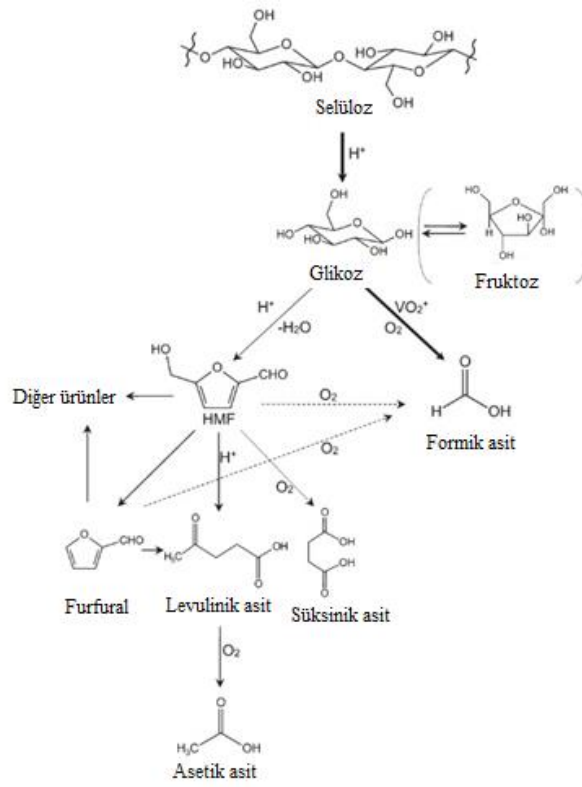
gazlaştırılması ile oluşan CO, yüksek basınçta (4 MPa), 80 °C sıcaklıkta güçlü bir baz olan sodyum metoksit kullanarak metanol ile reaksiyona girer ve metil format elde edilir, 2) üretilen metil format (%96 seçicilikte) hidroliz edilerek formik asit ve metanole dönüştürülür. Bu proses fosil yakıtlara bağlı olduğu için hem sürdürülebilir değildir hem de çevre kirliliğine neden olmaktadır (Hou ve ark., 2020). Bu yüzden, bilim insanları doğada bulunan karbon kaynaklı malzemelerden (lignoselülozik biyokütle) formik asit üretmek için çalışmalar yapmaktadır. Biyoküteller karmaşık karbon içeren polimerik yapılardır. Formik asit ise bir karbon içeren basit yapıdaki organik asittir. Selülozun formik aside dönüşmesi için önce çözünür madde olan glikoza hidroliz olması daha sonra üretilen glikozun formik aside oksitlenmesi gerekir.

Monosakkaridlerden formik asit iki ayrı yöntemle üretilir. Birinci yöntem, selülozun hidroliz olması ile elde edilen glikozun dehidrasyon yolu ile HMF'ye, HMF'nin rehidrasyonu ile levulinik asit ve formik aside dönüşmesidir. İkinci yöntem ise monosakkaridlerin direkt okside olup formik aside dönüşmesidir.

Niu ve ark. (2015), selüloz dönüşümünde hidroliz ve oksidasyon reaksiyonları arasındaki ilişkiyi $\text{NaVO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ sulu çözelti ortamında incelemişlerdir. Bunun için reaksiyon parametrelerini değiştirmişler ve selüloz dönüşümüne, oluşan formik asit ve yan ürünlere (asetik asit ve levulinik asit) göre yorum yapmışlardır. Başlangıçta, reaksiyon sıcaklığının (140 °C, 150 °C, 160 °C, 170 °C, 180°C) etkisi incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça, hem selüloz dönüşümü (%30'dan %100'e) hem de formik asit verimi (%22,1'den %52,3'e) artmıştır. Fakat, yan ürünlerin (0'dan %3 asetik asit verimi) oluşmasına da neden olmuştur. Daha sonra, reaksiyon ortamına sadece H_2SO_4 eklenip O_2 yerine de N_2 gazı kullanıldığında sıcaklıkla birlikte glikoz miktarı ilk başta artmış daha sonra azalmıştır ve HMF, furfural gibi ürünler oluşmuştur. Yani selüloz hidroliz olup monosakkaritler oluşmuş ve bu monosakkaritler dehidre olarak HMF vb. ürünlere dönüşmüştür (Niu ve ark., 2015).

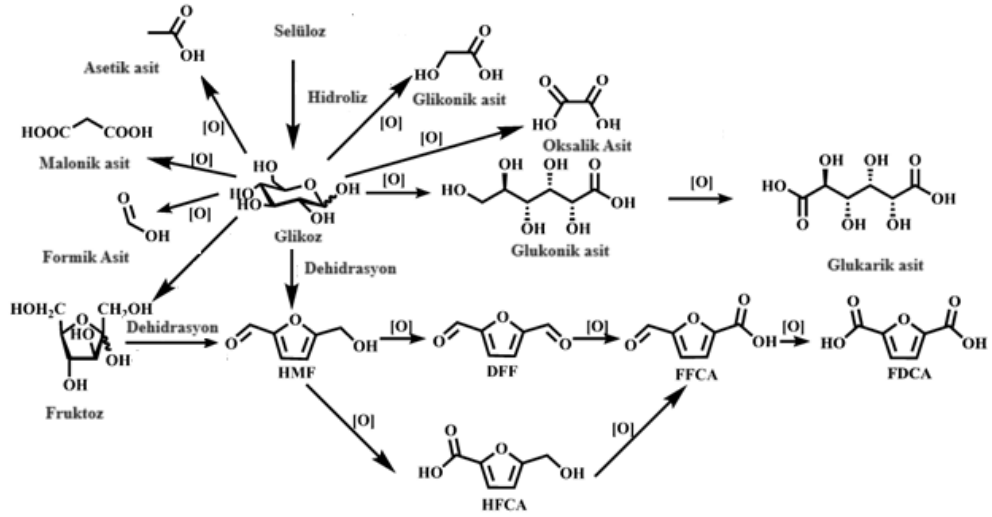
Şekil 2.5'te görüldüğü gibi; ilk etapta selüloz $\text{NaVO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ sulu çözelti ortamında hidroliz olur ve monosakkaritlere (glikoz ve fruktoz) dönüşür. Daha sonra, monosakkarit (glikoz), reaksiyon koşullarına göre iki farklı yol izler. Glikoz O_2 ve VO_2^+

varlığında okside olursa formik asit meydana gelir ya da glikoz dehidrasyonu ve onu takip eden HMF rehidrasyonu ile, levulinik asit ve furfural oluşur. Levulinik asidin oksidasyonu ile de asetik asit oluşur (Niu ve ark., 2015). Niu ve ark. (2015), O₂ basıncını arttırdıklarında hem formik asit hem de asetik asit miktarlarının arttığını görmüşlerdir. Fakat, O₂ basıncını daha da fazla arttırdıklarında katalitik oksidasyon hidroliz reaksiyonundan çok daha etkili hale gelir ve formik asit miktarı artarken asetik asit miktarı azalır. Çünkü, oluşan levulinik asit miktarı azalmıştır. Asidik çözeltinin (H₂SO₄) konsantrasyonu artırıldığı zaman ise; selüloz hidroliz reaksiyon hızı ve glikoz miktarı artar; böylelikle daha fazla glikoz okside olur ve formik asit miktarı da artmış olur. Fakat, daha yüksek asidik konsantrasyonlarda reaksiyon gerçekleştirildiğinde dehidrasyon reaksiyonu daha etkili hale gelir ve katalitik oksidasyonu engeller bu yüzden de formik asit miktarı azalır, levulinik asit miktarının artmasına bağlı olarak asetik asit miktarı da artar (Niu ve ark., 2015). Glikoz asidik ortamlarda dehidre olup HMF'ye ve HMF'de rehidrasyon ile eş molarlarda levulinik asit ve formik asite dönüşür. Fakat, glikoz oksijen ortamında ve Lewis asit merkezlerine sahip bir katalizör ile direkt formik asite yüksek seçicilikte dönüşebilir.



Şekil 2.5. Glikozun oksidasyon mekanizması

Literatürde yer alan glikozun oksidasyonu sonucu formik asidin dışında oluşabilecek diğer oksidasyon ürünleri Şekil 2.6’da verilmiştir. Bu mekanizmaya göre reaksiyon sonucu oluşma olasılığı yüksek 10 farklı ürün (formik asit, asetik asit, oksalik asit, levulinik asit, glukonik asit, gliseraldehid, glikolik asit, dihidroksilaseton, laktik asit ve gama-valerolakton) bulunmaktadır.



Şekil 2.6. Glikozun hidrotermal oksidasyon reaksiyonu (Zhang ve Huber, 2018)

Glikozun dehidrasyon reaksiyonu ve birçok farklı ürüne oksidasyonu düşünüldüğünde; yüksek glikoz dönüşümü ve yüksek ürün seçiciliği sağlamak için; sentezlenecek katalizörün, çözücünün, reaksiyon ortamının ve reaksiyon parametrelerinin doğru belirlenmesi çok önemlidir.

3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

3.1. Glikozun Dehidrasyonu

Glikozun dehidrasyonu, ilk etapta glikozun fruktoza izomerizasyonu olup, daha sonra fruktozdan 3 su molekülünün kopması ve HMF'nin oluşması ile ilerleyen bir reaksiyondur. Katalitik dehidrasyon, mineral veya organik asitler ile gerçekleşir. Bu katalizörlerin Brønsted veya Lewis asit/baz merkezlerine sahip olması gerekir (Feather ve Harris, 1973). Lewis asit/baz merkezi glikozun fruktoza izomerizasyonunda görev alırken Brønsted asit merkezi fruktozun HMF'ye dehidrasyonunda görev almaktadır.

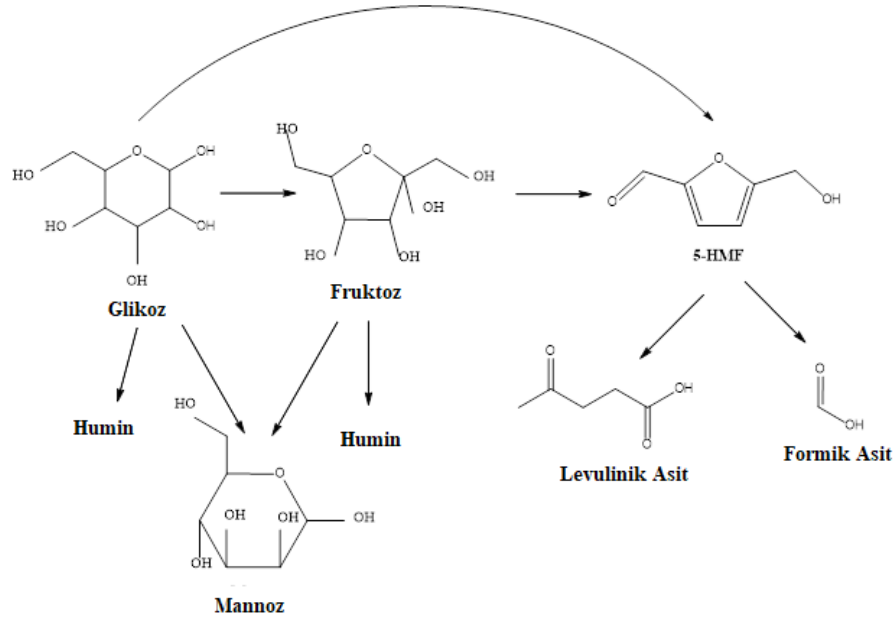
Wang ve ark. (2015), glikoz dönüşüm reaksiyonunda farklı Lewis asitlerin aktivasyon enerjilerini hesaplamak için deneysel çalışmalar yapmışlardır. Bu kinetik çalışmada reaksiyon sıcaklığını, 150 °C ile 170 °C arasında değiştirmişlerdir. 150 °C'den daha düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızının belirlenmesi zor olmakta (organik asitler kinetik profil eğrisinin kıvrılmasına neden olmaktadır); 170 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon hızı çok yüksek olduğu için doğru ölçüm sağlamak zorlaşmaktadır. Glikoz dönüşüm hızlarının hesaplanması asidik (pH=2,5) ortamda yapılmıştır. Katalizör olarak homojen metal tuzları kullanılmıştır. Tüm sıcaklıklarda (150 °C, 160 °C, 170 °C), glikoz dönüşüm hızı suyla uyumlu tuzlarda $\text{LaCl}_3 < \text{DyCl}_3 < \text{YbCl}_3$ ve suya duyarlı tuzlarda $\text{InCl}_3 < \text{GaCl}_3 < \text{AlCl}_3$ şeklinde olmuştur. Bu sonuç, kationun çapı küçüldükçe Lewis asiditesinin daha güçlü hale gelmesine bağlanmıştır. Alüminyum en güçlü Lewis asidi olarak, glikozda bulunan Lewis bazı oksijen atomları ile etkilişime girmiştir. Aynı zamanda, Lewis asitlerin aktivitesi kationların iyonik yarıçapları ile de ilgilidir. İyonik yarıçapları azaldıkça reaksiyon hızlarının arttığı görülmüştür. Çünkü, iyonik çap küçüldükçe kationların yüzey yük yoğunluğu (q/r) (iyonik potansiyel) artmakta ve glikoz molekülü ile kationlar arasında güçlü elektrostatik etkileşim olmaktadır (Wang ve ark., 2015).

Choudhary ve ark. (2013), sulu ortamda CrCl_3 homojen katalizörü ile iki farklı reaktant (glikoz ve fruktoz) kullanarak 140 °C'de reaksiyon hızlarını hesaplamışlardır. Fruktozun başlangıç tükenme hızının ($0,043 \text{ dk}^{-1}$), glikozun tükenme hızından ($0,036 \text{ dk}^{-1}$)

¹⁾ daha fazla olduğu bulunmuştur (Choudhary ve ark., 2013a). Fruktozun dönüşümünde iki paralel reaksiyon gerçekleşir; fruktoz hem glikoz ve mannoza izomerize olur hem de fruktoz dehidre olarak HMF oluşturur. Reaktant olarak fruktoz kullanıldığı zaman glikoz ve mannoz oluşum hızları birbiri ile benzerlik gösterir (Choudhary ve ark., 2013a). Fruktozun tükenme hızını HCl ($0,035 \text{ dk}^{-1}$) ile, ve HCl ile CrCl_3 'nin ($0,073 \text{ dk}^{-1}$) birlikte kullanıldığı reaksiyon ortamında hesaplamışlardır. CrCl_3 'ün HCl ile birlikte kullanıldığı reaksiyonda fruktozun tükenme hızı daha yüksek olmuştur fakat; HMF ve levulinik asit verimleri sırasıyla %39'dan (katalizör: HCl) %28'e (katalizör: CrCl_3 ve HCl) ve %60'tan (katalizör: HCl) %47'ye (katalizör: CrCl_3 ve HCl) düşmüştür. Buradan da, CrCl_3 metal tuzunun fruktozun yan ürünlere dönüşmesine neden olduğu anlaşılmaktadır (Choudhary ve ark., a) (Choudhary, Mushrif, ve diğerleri, 2013). Çalışmalarının diğer kısmında HMF'nin levulinik ve formik asite hidroliz mekanizmasını da incelemişlerdir. HCl- CrCl_3 katalizörleri birlikte kullanıldığı zaman HMF tüketim hızı $0,016 \text{ dk}^{-1}$ olurken sadece HCl katalizörü kullanılan reaksiyonda HMF tüketim hızı $0,012 \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Fakat, maksimum levulinik asit verimi CrCl_3 tuzunun eklenmesi ile %82'den %72'ye düşmüştür.

Lewis asitler, glikozun izomerizasyonunda, fruktozun dehidrasyonunda etkili olduğu gibi, yan reaksiyonları da katalizleyerek hümin gibi moleküllerin oluşmasına veya HMF'nin rehidrasyonunu hızlandırarak organik asitlerin oluşmasına neden olmaktadır. Tüm Lewis asit merkezlerinin fruktoz dönüşümünde aktif olmayıp bazılarının da istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına sebep olduğu görülmektedir (Choudhary ve ark., 2013a). Bu yüzden, glikoz dehidrasyon reaksiyonlarında HMF seçiciliğinin yüksek olması için Brønsted/Lewis asitliğinin oranının optimum bir değerde olması gerekir (Wang ve ark., 2015).

Dehidrasyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği zaman HMF bozunmakta ve istenmeyen ürünlere dönüşmektedir (hümin, formik asit, levulinik asit vb.) (Wang ve ark., 2015). Ayrıca oluşan yan ürünler katalizörün gözeneklerini tıkayıp katalizörü deaktive etmektedir. Şekil 3.1'de glikozun dehidrasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler verilmiştir.



Şekil 3.1. Glikoz dehidrasyonu sonucu oluşan ürünler

3.1.1. Katalitik Glikoz Dehidrasyonu

Glikoz dehidrasyon reaksiyonunda; sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit, oksalik asit, levulinik asit ve p-toluensülfürik asit gibi etkili olduğu bilinen homojen Brønsted asit katalizör, mineral asitler, metal tuzları ve son zamanlarda da iyonik sıvılar kullanılmaktadır (Mika ve ark., 2018). Homojen katalizörler ile yüksek ürün seçiciliği ve verimi elde edilebilmektedir.

Glikoz dehidrasyonunda kullanılan metal klorürler su ile temas ettiklerinde hidroliz sabiti değerlerine göre “suya uyumlu” (La, Dy, Yb tuzları vb.) veya “suya duyarlı” (Al, Ga, In tuzları vb.) olmak üzere iki farklı gruba ayrılırlar. Su ile uyumlu Lewis asit metal katyonlarının hidroliz sabiti küçük olur ve hidrolizi sınırlı bir şekilde gerçekleşir (Wang ve ark., 2015). Glikozun dehidrasyon reaksiyonunda yaygın olarak kullanılan Lewis asit tuzları; AlCl_3 , SnCl_4 , VCl_3 , GaCl_3 , LaCl_3 ve YbCl_3 ’tür (Pagán-Torres ve ark., 2012). Metal halojenürler, su içerisinde aktivitesini kaybeder (Pagán-Torres ve ark., 2012). Fakat; Lewis asit katalitik reaksiyonlarında, AlCl_3 , TiCl_4 ve SnCl_4 metal tuzları pH değeri 4’ün altında olan sulu ortamda aktif olurlar (Fringuelli ve ark.,

1999). Bu yüzden, katalitik reaksiyonlar metal tuzlarına ve Lewis asitliklerine göre uygun pH ortamında gerçekleştirilirse katalizörlerin aktiviteleri artar.

Pagan-Torres ve ark. (2012), bazı metal tuzlarının (AlCl_3 , SnCl_4 , VCl_3 , GaCl_3 ve InCl_3) glikoz dönüşümü üzerine etkisini incelemişlerdir. Metal tuzlarında en yüksek aktiviteyi AlCl_3 homojen katalizörü göstermiş ve %62 HMF verimi elde etmişlerdir. İki fazlı reaksiyon sistemi kullanmışlardır. Reaksiyon sıcaklığı 170°C , reaksiyon süresi ise 40 dakikadır. İki fazlı reaktör sisteminde organik ekstraksiyon fazı olarak 2-sekonder bütülfenol (SBP) kullanmışlardır. Bu reaksiyon sisteminde, NaCl da kullanılmış böylelikle HMF'nin organik faza geçerek yan ürünlere ayrışması engellenmiştir. Çözeltinin pH değeri HCl ile 2,5 olarak ayarlanmıştır. Çünkü, asidik ortamda metal tuzların aktivitesinin daha yüksek olduğunu belirtilmiştir. Reaksiyonda AlCl_3 (Lewis asit merkez) ile beraber HCl 'de (Brønsted asit merkez) katalizör olarak görev almış, glikozun fruktoza izomerizasyonu Lewis asit merkezler üzerinde gerçekleşmiş fruktozun dehidrasyonundan HMF üretimi de Brønsted asit merkezler üzerinde gerçekleşmiştir (Pagán-Torres ve ark., 2012). Glikoz dönüşümünde Lewis asitlerin etkisinin incelendiği bu çalışmada; Lewis asitlerin metal katyonlarının iyonik yarıçapı azaldıkça ($\text{In}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Al}^{3+}$) katalitik aktivitesinin arttığı çünkü; daha küçük katyonlar ile glikozun daha güçlü elektrostatik etkileşim sağladığını belirtmişlerdir (Pagán-Torres ve ark., 2012).

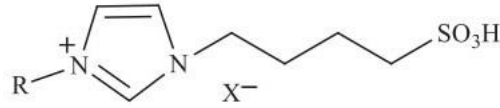
Wang ve ark. (2015) çalışmasında, farklı pH'taki (2,5'tan 5,5'a kadar) 2-sekonder-bütülfenol (SBP)/ H_2O organik çözücü içerisinde glikozun (0,3 M) dehidrasyon reaksiyonu AlCl_3 (5 mM) homojen katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında ortamın pH'nın katalizörün aktivitesine olan etkisi incelenmiştir. Reaksiyon, 170°C 'de 30 dk boyunca gerçekleştirilmiştir. Glikoz dönüşüm hızı çözeltinin pH değerine bağlıdır. Glikoz dönüşümü (12. dk'da), çözeltinin pH değeri 2,5 olduğunda %65 olurken pH 5,5'a çıkarıldığı zaman glikoz dönüşümü sadece %10 olarak bulunmuştur. Bu da, çözeltinin pH değeri artıkça glikoz dönüşüm hızının azaldığını göstermektedir (Wang ve ark., 2015). Denklem (3.1)'de görüldüğü gibi, AlCl_3 su ile temas ettiği zaman hem Lewis hem de Brønsted asitliği oluşturur. Al katyonları, glikoz izomerizasyonunda etkili olurken,

protonlar (hidronyum iyonları) fruktozun dehidrasyonunda etkili olmuşlardır (Wang ve ark., 2015).



Düşük pH değerinde, $AlCl_3$ molekülü, su içerisinde Al^{3+} , $AlCl^{2+}$ ve $Al(OH)^{2+}$ iyonları olarak bulunur. Bu iyonlar da glikoz izomerizasyonunda etkili Lewis asit merkezleri olarak yüksek aktivite gösterirler. Çözeltinin pH değeri arttıkça proton konsantrasyonu azalır ve termodinamik olarak denklem (2) sağ tarafa kayar. Daha az reaktif olan karmaşık polikasyon türlerinin oluşmasına neden olur ve HMF verimini olumsuz yönde etkiler (Wang ve ark., 2015).

Glikoz dehidrasyonunda iyonik sıvılar da kullanılmıştır. Tao ve ark. (2014), glikoz dehidrasyon reaksiyonunu SO_3-H grupları ile fonksiyonlandırılmış asidik iyonik sıvılar ile ve çift fazlı ($H_2O/4$ -metil-2-pentanon) çözücü sisteminde test etmişlerdir. En yüksek glikoz dönüşümünü %97,4 ve en yüksek HMF verimini %75,1 olarak $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 360 dakikanın sonunda bulmuşlardır. Yapılan deneysel çalışmada 8 farklı iyonik sıvı kullanılmıştır. Şekil 3.2'de kullanılan iyonik sıvılar gösterilmiştir. En yüksek katalitik aktivite IL-5 iyonik sıvısında elde edilmiştir. IL-1 ve IL-2 olarak adlandırılan iyonik sıvılarda glikoz dönüşümü %51 (IL-1) ve %60 (IL-2) olarak bulunurken, HMF verimi ise sadece %18 (IL-1) ve %20 (IL-2) olarak bulunmuştur. Bu farklılığın en önemli sebeplerinden biri asitlik değeri de anyonların doğasıdır. Çünkü, asetik asit zayıf asittir. Bu da gösteriyor ki, asitlik ne kadar kuvvetli olursa iyonik sıvıların katalitik aktiviteleri o kadar artmaktadır (Tao ve ark., 2014).



- | | |
|---|---|
| IL-1: R = CH ₃ ; X ⁻ = CF ₃ COO ⁻ | IL-2: R = CH ₃ ; X ⁻ = CH ₃ COO ⁻ |
| IL-3: R = CH ₃ ; X ⁻ = H ₂ PO ₄ ⁻ | IL-4: R = CH ₃ ; X ⁻ = <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ |
| IL-5: R = CH ₃ ; X ⁻ = CF ₃ SO ₃ ⁻ | IL-6: R = CH ₃ ; X ⁻ = HSO ₄ ⁻ |
| IL-7: R = (CH ₂ =CH); X ⁻ = HSO ₄ ⁻ | IL-8: R = <i>n</i> -C ₄ H ₉ ; X ⁻ = HSO ₄ ⁻ |

Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan iyonik sıvıların organik şekilleri (Tao ve ark., 2014)

Tao ve ark. (2014), yaptıkları çalışmanın devamında iyonik sıvının dozajının glikoz dehidrasyon reaksiyonuna olan etkisini de incelemişlerdir. Başlangıçta, hiç iyonik sıvı kullanılmadan 120 °C’de 120 dakika boyunca glikoz dehidrasyonu gerçekleştirilmiş olup glikoz dönüşümü sadece %7,8 olurken hiç HMF elde edilmemiştir. Daha sonra, farklı miktarlarda (0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g ve 0,5 g) IL-5 iyonik sıvısı eklenerek reaksiyon tekrarlanmıştır ve optimum iyonik sıvı miktarı 0,3 gr olarak bulunmuştur. Çünkü, iyonik sıvı miktarı 0,1 gr’dan 0,3 gr’a çıkarıldığı zaman glikoz dönüşümü %93,9’dan (%68,1 HMF verimi) %99,8’e (%76,9 HMF verimi) yükselmiştir. Fakat, iyonik sıvı miktarı 0,3 gramdan fazla eklendiği zaman; hem glikoz dönüşümü hem de HMF verimi düşmüştür. Fazla miktardaki iyonik sıvılar HMF rehidrasyonuna ve aldol yoğunlaşmasına neden olmuştur. IL-5 iyonik sıvısı 5 kere kullanıldığında bile aktivitesini kaybetmediği görülmüştür (glikoz dönüşüm ve HMF veriminde önemli bir düşüş görülmemiştir). Bu da, sistemde iyonik sıvının bozunmadan kalabildiğini göstermiştir (Tao ve ark., 2014).

Shi ve ark. (2012), iyonik sıvılarda bulunan katyon ve anyonların fruktozdan HMF üretimine olan etkisini incelemişlerdir. İlk başta, fruktoz dönüşümde etkili olduğu bilenen homojen katalizörler (triflorometansülfonik asit (TfOH), H₂SO₄, CuCl₂ ve FeCl₃) ile en aktif katalizörü belirlemişlerdir. Sıcaklık 120 °C ve reaksiyon süresi 60 dk olan ve [Bmim]Cl iyonik sıvısının bulunduğu ortamda bu katalizörler test edilmiştir. En yüksek fruktoz dönüşümü (%96) ve HMF verimi (%88) TfOH katalizörü ile elde edilmiştir. TfOH katalizörü, diğerlerine göre daha yüksek asitliği sahip olması ve güçlü proton verici olmasından dolayı yüksek aktivite göstermiştir. Katalizör belirlendikten sonra, iyonik sıvılarda bulunan katyonların HMF üretimine olan etkileri incelenmiştir. Farklı

uzunluktaki ($n=0, 2, 4, 6, 8, 10$) alkil zincirli imidazolyum katyonik iyonik sıvıların ($[C_n\text{mim}]\text{Cl}$) olduğu ortamda fruktoz dehidrasyonu yapılmıştır. İyonik sıvıların alkil zincirleri 4 veya 4'ten küçük olduğu zaman HMF verimi yaklaşık %90 olur (katalizör: TfOH @ 120 °C, 60 dk). Bu da alkil zincirlerinin kısa olmasının güçlü sinerjik etki sağladığı ve katalitik aktiviteyi arttırdığını gösterir. İmidazolyum katyonlarının alkil zincir uzunluğu arttıkça, agregasyona (kümelenmek) sebep olmakta, molekülerin iç kısmında elektronların ve protonların transferine engel olup reaksiyonların gerçekleşmesinde olumsuz etkiye sebep olmaktadır. Bu yüzden, yüksek HMF verimi için imidazolyum katyonik iyonik sıvıların katyonik alkil zincirlerinin 4'ten kısa olması gerekir. İyonik sıvılardaki anyonların etkisini incelemek için ise, 1-bütıl-3-metilimidazolyum katyonik iyonik sıvısına farklı anyonlar (HSO_4^- , Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , OTf^- ve SCN^-) yüklenmiştir. Bazı anyon çeşitleri (HSO_4^- ve Cl^-) yüksek HMF verimi sağlarken bazı anyonlar (BF_4^- , PF_6^- , OTf^- ve SCN^-) düşük HMF verimine neden olmuşlardır. İyonik sıvıdaki Cl^- anyonunun diğer anyonlara (BF_4^- , PF_6^- , OTf^- ve SCN^-) göre fruktozda bulunan OH^- ile daha güçlü hidrojen bağı oluşturduğu bu yüzden de fruktoz dehidrasyonunda daha etkili olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, şekerlerin dehidrasyonunda iyonik sıvılarda bulunan katyonların kümelenmesi ve anyonların fruktoz ile oluşturduğu hidrojen bağının gücü etkilidir (Shi ve ark., 2012).

Zhao ve ark. (2007), glikoz ve fruktoz dehidrasyonunu iyonik sıvı olan 1-alkıl-3-metilimidazolyum klorür ($[\text{AMIM}]\text{Cl}$) çözücüsünde 3 saat boyunca test etmişlerdir. Üç farklı iyonik sıvı kullanmışlardır. “A” simgesi oktil, butıl ve etil ifade etmektedir. En yüksek aktiviteyi etil kullanılan iyonik sıvıda elde etmişlerdir. Bu $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ iyonik sıvısı ile ve herhangi bir asit eklenmeden 120 °C’de en yüksek fruktoz dönüşümü (%99,9) ve HMF verimi (%70) elde etmişlerdir. Bu da, iyonik sıvının iki fonksiyonlu olarak yani hem çözücü olarak hem de katalizör olarak çalışabildiğini göstermektedir (Zhao ve ark., 2007).

Tong ve ark. (2010), şeker dehidrasyon reaksiyonunda farklı protik iyonik sıvılar olan 1-metil-imidazolyum hidrojen sülfat ($[\text{MIM}]^+[\text{HSO}_4]^-$), 1-metil-imidazolyum metil sülfonat ($[\text{MIM}]^+[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$), N-metilmorfolinyum hidrojen sülfat ($[\text{NMM}]^+[\text{HSO}_4]^-$) ve N-metilmorfolinium metil sülfonat ($[\text{NMM}]^+[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$)’ın katalitik aktivitelerini

incelemişlerdir. İki farklı reaktant olan fruktoz ve sakaroz şekerini kullanarak N-metilmorfolinyum metilsülfonat ($[NMM]^+[CH_3SO_3]^-$) iyonik sıvı ile N,N-dimetilformamid-lityum bromür (DMF-LiBr) çözeltisi içerisinde sırasıyla %74,8 ve %47,5 HMF verimi elde etmişlerdir. Aynı katyona sahip iyonik sıvılarda, $[CH_3SO_3]^-$ iyonu ve $[HSO_4]^-$ iyonu daha yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir. HMF verimi $[MIM]^+[HSO_4]^-$ ile (çözücü: DMF-LiBr, reaksiyon sıcaklığı: 90 °C ve reaksiyon süresi: 2 saat) %5,3 olurken, $[MIM]^+[CH_3SO_3]^-$ iyonik sıvısı kullanıldığında aynı koşullarda %12,5 olmuştur. Fruktoz dehidrasyonunda, molekülde bulunan OH ve H atomlarının birbirine bağlanması ile H₂O molekülü açığa çıkar ve 3 molekül suyun açığa çıkması ile HMF elde edilir. Şeker molekülünde oluşan güçlü hidrojen bağları dehidrasyon reaksiyonu için çok önemlidir. Bu yüzden $[NMM]^+[CH_3SO_3]^-$ iyonik sıvısında bulunan proton ve oksijen atomunun varlığı bu işlemi hızlandırır ve bu iyonik sıvının daha yüksek aktivite göstermesini sağlar (Tong ve ark., 2010).

Glikoz dehidrasyonunda kullanılan homojen katalizörler ile yüksek reaktant dönüşümü ve ürün verimi elde edilebilmektedir. Fakat, homojen katalizörler; tekrar kullanılamazlar, ekipmanların korozyona uğramasına sebep olurlar, reaksiyon çözeltisinde ayırma maliyeti yüksek ve bu yüzden de çevre kirliliğine sebep olmaktadır (Rusanen ve ark., 2020). Diğer bir homojen katalizörler olan iyonik sıvılar ise oda sıcaklığında karbonhidratların çözünmesini sağlayıp (Tong ve ark., 2010) hem çözücü hem de katalizör olarak görev yapmasına rağmen çok pahalı olması ve dehidrasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan su ile deaktive olmasından dolayı endüstride uygulanabilirlikleri çok zordur (Moreau ve ark., 2006).

Literatürde glikozun dehidrasyon reaksiyonu için test edilen heterojen katalizörler de yer almaktadır. Heterojen katalizörlerin en önemli avantajı farklı aktif merkezler yüklenerek ya da fonksiyonlandırılarak sentezlenebilir olmasıdır. Örneğin; glikozun fruktoza izomerizasyonu için gerekli olan Lewis asit merkezleri veya fruktozun HMF'ye dehidrasyonu için Brønsted asit merkezleri heterojen katalizörlere yüklenebilir. Heterojen Lewis asit katalizörler, çözünmez, ürünlerden kolayca ayrılır ve su içerisinde yüksek aktivite gösterir (Nakajima ve ark., 2011). Fonksiyonel grupların bağlanması ile

elde edilen Brønsted katalizörlerinin kararlılıkları ve tekrar kullanımları ise hala çözüm bekleyen önemli problemler arasındadır.

SBA-15, bir çok meso gözenekli katalizörler arasında en iyi düzenli yapıya sahip olandır. Gözenekleri geniş, yüksek yüzey alanına ve yüksek hidrotermal stabiliteye sahiptir. Aktif gruplar ile fonksiyonlandırıldıkları zaman gözenekleri bloke olmaz ve silikanın yapısı bozunmaz (Peng ve ark., 2017).

Thunyaratchatanon ve ark. (2019), fonksiyonlandırılmış SBA-15 katalizörünü cam tüp içerisine %1 glikoz, 10 ml su ve katalizörü ekleyerek 170 °C’de 3 saat boyunca glikoz dehidrasyonunda test etmişlerdir. Üç farklı SBA-15 katalizörü fonksiyonlandırılmıştır. Bunlar; SBA-A katalizörü (asit ile), SBA-AC (hidrofobisite kazandırılmış) ve SBA-N (baz ile) katalizörleridir (Thunyaratchatanon ve ark., 2019). En iyi glikoz dönüşümü (%53) ve en yüksek HMF (%34) verimini SBA-N katalizörü ile elde etmişlerdir. Glikozun fruktoza izomerizasyonu bazik merkezlerde gerçekleşir. Glikozun fruktoza izomerizasyonu ne kadar iyi olursa HMF üretimi o kadar yüksek olmaktadır (Zhang ve ark., 2017). Fakat, glikoz izomerizasyonu ile üretilen fruktoz seviyesi, dehidrasyon adımı sırasında tüketilen fruktoz seviyesinden fazla olması nedeniyle SBA-N katalizörü ile düşük HMF seçiciliği elde edilmiştir. Yani, fruktoz diğer yan ürünlere indirgenmiştir (Thunyaratchatanon ve ark., 2019). SBA-A ve SBA-AC katalizörleri ile yapılan reaksiyonlarda ise levulinik asit tespit edilmiştir. Çünkü, asidik ortamda HMF’in rehidrasyon reaksiyonu da gerçekleşmiş ve levulinik asit oluşmuştur.

Biyokütlenin dönüşüm reaksiyonlarında kullanılan önemli heterojen katalizörlerden biri de aktif karbondur. Aktif karbon, maliyeti düşük, yüzey alanı, kimyasal ve fiziksel stabilitesi yüksek olan gözenekli bir katalizördür (Rusanen ve ark., 2020). Ayrıca, aktif karbon destek malzemesi olarak kullanılabilir veya kimyasal yollarla işlevselleştirilerek katalitik aktivitesi geliştirilebilmektedir (Figueiredo ve ark., 1999; Moreno-Castilla ve ark., 2000).

Rusanen ve ark. (2020) çalışmasında, huş ağacı talaşından elde ettiği aktif karbonun yüzeyine Lewis ($ZnCl_2$) ve Brønsted asit (H_2SO_4) merkezleri yüklemiştir.

ACBL2 olarak isimlendirdikleri katalizör; ACL2 (emdirme yöntemiyle %5 Zn yüklenmiş AC) ve ACB2 (18 M H₂SO₄ ile sülfonlanmış AC) katalizörlerini 1:1 oranda karıştırdıkları halidir. Bu katalizörü glikoz dehidrasyon reaksiyonunda iki fazlı çözücü sisteminde (su:tetrahidrofuran) 160 °C’de ve 8 saat boyunca test etmişlerdir. Bu sistemde HMF verimi %51 olarak elde edilmiştir. Lewis ve Brønsted asit merkezli aktif karbonun glikoz dönüşüm reaksiyonunda birlikte kullanılması sadece reaksiyonu hızlandırmayıp ürün seçiciliğini arttırdığını göstermiştir. Fakat, ACBL2 katalizörü tekrar kullanıldığı zaman HMF veriminin çok düştüğü belirtilmiştir. Bunun nedeni, gözenekli yapıdaki aktif karbonun asit merkezlerine polimerik yan ürünlerin veya hüminlerin adsorblanmasına bağlı olarak katalizörün aktivitesini kaybetmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Deng ve ark., 2016).

Metal oksitler (TiO₂ ve Nb₂O₅ vb); maliyetleri düşük, suya dayanıklı Lewis asit merkezlerinin varlığı ve değiştirilebilir asidik ve bazik özelliklerinden dolayı glikoz dönüşüm reaksiyonlarında kullanılan önemli katalizörlerden biridir (Nakajima ve ark., 2011; Noma ve ark., 2015). Nb₂O₅ ve TiO₂ gibi geçiş metal oksitler suya dayanıklı Lewis asit merkezlerine sahiptirler çünkü oksit yüzeyinde doymamış metal koordinasyonlarına (NbO₄ ve TiO₄ tetrahedral) sahiptirler (Nakajima ve ark., 2013). Nb₂O₅ ve TiO₂ katalizörleri glikoz dehidrasyon reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite göstermelerine rağmen HMF verimi ve seçiciliği düşüktür. Bu yüzden, farklı asit grupları ile fonksiyonlandırılıp (fosfat) reaksiyon sırasında HMF verimini ve seçiciliğini arttırmada etkili olmuşlardır (Nakajima ve ark., 2011; Nakajima ve ark., 2014).

Ordonsky ve ark. (2013), alüminyum fosfat (AlPO₄), titanyum fosfat (Ti₃(PO₄)₄), zirkonyum fosfat (Zr₃(PO₄)₄) ve niyobyum fosfat (Nb₃(PO₄)₅) katalizörlerini glikoz dehidrasyon reaksiyon sisteminde su içerisinde, 135 °C’de ve 6,5 saat boyunca test etmişlerdir. Bu katalizörler, Brønsted ve Lewis Asit merkezlerinin oranına göre farklı katalitik aktivite göstermişler ve en yüksek katalitik aktiviteyi NbPO katalizöründe elde etmişlerdir. NbPO katalizörü ile glikozun dönüşüm reaksiyonunda HMF seçiciliği %60 olarak hesaplanmıştır. IR spektroskopisi ile Brønsted asit merkezleri hesaplanmış ve en yüksek Brønsted asit merkezine sahip fosfatin ZrPO olduğu, en düşük Brønsted asit merkezinin AlPO katalizöründe olduğu bulunmuştur (AlPO ≈ NbPO < TiPO ≈ ZrPO).

Tüm fosfatlarda Brønsted asit merkezlerinin Lewis asit merkezlerinden daha az olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca, fosfatlar, tetraetoksisilan (TEOS) ile muamele edilerek (ZrPO/Si, NbPO/Si ve Nb₂O₅/Si) seçici olmayan Lewis asit merkezleri deaktive edilmiş böylelikle HMF seçiciliği artmıştır. Katalizörlerin Brønsted/Lewis asit (B/L) merkez oranı arttıkça glikoz dönüşüm miktarı artmasına rağmen HMF seçiciliği sadece %50 olmuş fakat TEOS ile muamele edilen Lewis asit merkezli katalizör (NbPO/Si) ile %60 HMF seçiciliği elde edilmiştir. Çünkü, yüksek miktarda Lewis asit merkezleri, glikoz ve fruktozun hümin gibi istenmeyen yan ürünlere dönüşmesine neden olmuştur (Ordonsky ve ark., 2013).

Noma ve ark. (2015), TiO₂ katalizörünü sol-jel metodu ile hazırlamış ve fonksiyonlandırmışlardır. Fosfat/TiO₂ hazırlarken, 10 gram TiO₂, 200 ml fosforik asit (1M) çözeltisine eklenip belirli bir süre karıştırılmıştır. Gerekli işlemlerden geçtikten (yıkama, filtreleme, kurutma vb.) sonra katalizör hazır hale getirilmiştir. Sentezlenen katalizörler, glikoz dehidrasyon reaksiyonunda 120 °C’de 2 saat boyunca test edilmiştir. TiO₂ katalizörü kullanılarak %85 glikoz dönüşümü ve %12 HMF seçiciliği (%10 HMF verimi) elde edilirken; fosfat/TiO₂ katalizörü kullanılarak %18 glikoz dönüşümü ve %56 HMF seçiciliği (%10 HMF verimi) elde edilmiştir. TiO₂ katalizöründeki hareketsiz fosfat gruplarının HMF seçiciliğini arttırdığı ve glikozun yan ürünlere dönüşümünü engellediği görülmüştür. Bu da, HMF seçiciliğinin Lewis asit kuvvetine veya yoğunluğuna bağlı olmadığını göstermiştir çünkü; TiO₂ ve fosfat/TiO₂ katalizörleri benzer Lewis asit kuvveti ve yoğunluğuna sahiptir. Noma ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada oluşan istenmeyen ürünlerin HMF’nin bozunması ile mi gerçekleşip gerçekleşmediğini araştırmışlar ve 120 °C’de su içerisinde 4 saat boyunca fosfat/TiO₂ katalizörü varlığında HMF’nin bozunmasını test etmişlerdir. Reaksiyonun sonunda herhangi bir yan ürün oluşmadığını yani HMF’nin bozunmadığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca yapılan bu çalışma ile fosfat/TiO₂ katalizörünün etkili Brønsted asit merkezlere sahip olmadığını çünkü HMF’nin Brønsted asit merkezlerinin varlığında levulinik ve formik asitlere hemen dönüştüğü gözlemlenmiştir (Noma ve ark., 2015).

Amberlyst-15, uzun yıllar önce geliştirilmiş ucuz, ticari olarak da kullanılan bir katı asit katalizörüdür. Stiren ve divinilbenzenin ko-polimeri olan makro gözenekli ve sülfonik asit grupları olan katyon değiştirici bir reçinedir (Abrams ve Millar, 1997).

Sampath ve Kannan (2013), ticari bir katalizör olan Amberlyst-15'i iki farklı polar çözücü (DMF ve DMSO) içerisinde fruktoz dehidrasyonunda test etmişlerdir. İki farklı çözücü kullanıldığında %100 fruktoz dönüşümü ve %82 HMF verimi elde etmişlerdir (120 °C'de ve 30 dk'da). Fakat, DMF çözücüsü ile yapılan deneyde katalizör ikinci kez tekrar kullanıldığı zaman HMF veriminde ciddi oranda bir düşüş görülürken (%64'ten 0,4'e); DMSO ortamında HMF verimi yaklaşık olarak aynı kalmıştır (~ %80). Ayrıca, katalizörün geri kazanımından sonra çözeltinin pH değerleri ölçülmüş ve DMF çözeltisinde pH değeri artarken (4,2-7,1), DMSO çözeltisinde yaklaşık olarak sabit kalmıştır (~3,8). Sonuç olarak, DMF içerisinde Amberlyst-15 reçinesi asit merkezlerini kaybetmektedir. Bunun nedeni de; yapılan FT-IR ölçümlerine göre amonyum iyonlarının katalizörün asit merkezlerini nötürleşmesidir (Sampath ve Kannan, 2013).

Heteropoliasitlerin (HPA), organik reaksiyonlarda kullanımı da çok yaygındır. Çünkü, güçlü Brønsted asit merkezlerine sahiptir, çevre dostudur, yüksek sıcaklıklarda bozunmazlar, hidroliz stabiliteleri (pH 0-12) yüksektir ve tekrar kullanılabilirler (Wu ve ark., 2008). Şeker dehidrasyonunda Preyssler-type ($H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$) ve Keggin-type ($H_3PW_{12}O_{40}$) heteropoliasitler kullanılır. Preyssler-type HPA'ler, korozyona ve çevre kirliliğine neden HCl veya H_2SO_4 gibi homojen asit katalizörlerin yerine kullanıldığı için endüstride kullanıma uygundur (Eshghi ve ark., 2015; Hafizi ve ark., 2014). Fakat, HPA'ler düşük yüzey alanına sahiptir. Ayrıca, polar çözücüler içindeki yüksek çözünürlüklerinden dolayı kolayca *leach* olurlar bu da katalizörün tekrar kullanılabilirliğine engel teşkil etmektedir (Eshghi ve ark., 2015).

Metal organik ağ yapıları (MOF), organik-inorganik supramolekül heterojen bir materyaldir (Hu ve ark., 2016). MOF'lar, yüksek kristallığe ve geniş yüzey alanına sahip, ayarlanabilir gözenek boyutu olan, düşük kristal yoğunluğuna sahip ve katalitik, enerji depolama ve ayırma sistemlerinde kullanılan önemli bir materyaldir (Beyzavi ve ark., 2014; Zhou ve ark., 2012). Zhang ve ark. (2019); 100 mg glikozun dönüşüm reaksiyonunu yağ banyosu içine yerleştirilen 25 ml cam reaktör içine 5 ml'lik DMSO çözeltisi içinde gerçekleştirmişlerdir. Glikozun dehidrasyon reaksiyonu için asidik ve bazik kuvvetleri birbirinden farklı olan 5 farklı metal organik ağ yapıları sentezlemişler ve bu katalizörlerin asidik ve bazik kuvvetlerinin glikozun dönüşümüne ve HMF

üretimine olan etkisini incelemişlerdir. Asidik ve bazik aktif bölgelere sahip UiO-66 (asidik: $0,70 \text{ mmol g}^{-1}$, bazik: $0,36 \text{ mmol g}^{-1}$) katalizörü (130 mg) kullanılarak glikozdan $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 12 saatin sonunda %44,4 HMF verimi elde edilmiştir. İki fonksiyonlu asit-baz katalizörlerin (UiO-66) glikozun fruktoza izomerizasyonunda; bazik aktif bölgelerin izomerizasyonda, asidik aktif bölgelerin fruktozun HMF'ye dehidrasyonunda sinerjik olarak çalıştığını göstermişlerdir. Yapılan çalışmada katalizör tekrar kullanıldığı zaman (5.kez) HMF veriminde sadece hafif bir azalma olduğu görülmüştür (Zhang ve ark., 2019).

Moreno-Recio ve ark. (2016), üç farklı asit zeoliti (H-, Fe- ve Cu ZSM-5) sentezlemişler ve glikoz dehidrasyon reaksiyonunda test etmişlerdir. H-ZSM-5 zeolit katalizörü ile $195 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 30 dk sonunda çift fazlı (%20 NaCl sulu çözelti/metil izobütil keton) çözücü sistemi kullanarak; %80 glikoz dönüşümü, %42 HMF verimi elde edilmiştir. En yüksek aktivite gösteren H-ZSM-5 katalizörü en düşük Lewis/Brønsted molar oranına sahiptir. Çift fazlı reaksiyon sisteminde ilk etapta NaCl inorganik tuzunun etkisini incelemişlerdir. Su/MIBK çözücüsü kullanıldığı zaman glikoz dönüşümü %57 olurken NaCl (%20) sulu çözelti/MIBK çözücü ile çalıştığı zaman glikoz dönüşümü %80'e yükselmiştir ($195 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, 30 dk, katalizör:H-ZSM5). İnorganik tuzlar, çift fazlı sistemlerde çözücüler arasındaki moleküler arası kuvvetlerin değişmesini sağlarlar ve ayrışma katsayısını değiştirerek özütleme aşamasında HMF'nin geçişini hızlandırırlar (salting-out effect) (Combs ve ark., 2013). Brønsted asit zeolit (H-ZSM-5) ile Lewis asit zeolitlerin (Fe- ve Cu- ZSM-5) glikoz dehidrasyon reaksiyonuna olan etkilerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Çift fazlı su/MIBK sisteminde 150 dk sonunda $195 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de Brønsted asit zeolit (H-ZSM-5) katalizörü ile %8,5 HMF verimi elde edilirken Lewis asit zeolit olan Fe-ZSM-5 ile %30 HMF verimi ve Cu-ZSM-5 ile %26 HMF verimi elde edilmiştir. Aynı sıcaklıkta çözeltiye inorganik tuz olan NaCl eklendiği zaman, 30 dk sonunda H-ZSM-5 ve Cu-ZSM-5 zeolitleri kullanımında HMF seçiciliği artmıştır. Fakat, Lewis asit zeolitlerde glikoz dönüşümü azalmıştır. Çünkü, Fe (II, III) ve Cu (II) iyonları ile Na^+ arasında katyon değişimi olur ve fazla miktardaki klorür bulunması ile anyonik klorokompleks yapılar oluşur bu da birçok Lewis asit merkezlerinin azalmasına neden olmaktadır (Moreno-recio ve ark., 2016). Zeolitlerin sentez aşamaları çok uzun sürmekte, sentez işlemi sırasında toksik maddelerin (HF) kullanılması gerekebilmektedir (Moliner

ve ark., 2010). Glikozun dönüşüm reaksiyonlarında maruz kaldıkları reaksiyon koşullarından dolayı (hidrotermal ortamda yüksek sıcaklık veya yüksek basınç) su varlığında yapıları bozunabilir ve aktivitelerini kaybedebilirler (Van der Graff ve ark., 2018).

Glikoz dehidrasyon reaksiyonunda, katalizörün gözenek yapısı (mezo- veya mikro-), Lewis ve Brønsted asit merkezlerinin birbiri ile olan sinerjik etkisi, ve hidrofobik özelliği aktivitesini ve ürün verimini etkilemektedir.

3.1.2. Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

Glikoz dehidrasyonu genellikle iki fazlı veya susuz çözelti ortamlarında gerçekleştirilir. Glikozun dönüşüm reaksiyonu sırasında kullanılan çözücünün ürün (5-HMF) ile reaktivite göstermemesi ve yan reaksiyonların (HMF'nin levulinik asite rehidrasyonu) oluşmasına neden olmaması gerekmektedir.

İki fazlı sistemlerde istenilen ürünün başka bir faza transfer edilerek başka maddelere dönüşmesi engellenir böylelikle ürün verimi arttırılmış olur. HMF molekülü rehidre olarak levulinik asit ve formik asite dönüşebilir. Bunu engellemek için genellikle iki fazlı sistemler kullanılır. Glikozdan HMF elde etmek için, litereatürdeki çalışmalarda kullanılan reaksiyon ortamları DMSO:Su, MIBK:Su ve THF:Su'dur (Mika ve ark., 2018; Van Putten ve ark., 2013).

Rusanen ve ark. (2020), iki fazlı sistemlerde farklı asit merkezlerle (Lewis ve Brønsted) fonksiyonlandırılmış biyokütle tabanlı aktif karbonu (ACBL2), glikoz dehidrasyonunda çift fazlı çözücü sistemi kullanarak (tetrahidrofuran (THF):su) 160 °C'de test etmiştir. THF bu sistemde HMF'i ekstrakt eden transfer fazı olarak yer almaktadır. THF sayesinde HMF molekülleri su fazından organik faza geçiş yapmış ve olası HMF'nin yan reaksiyonları (rehidrasyon) minimize edilmiş ve yüksek HMF seçiciliği (%78) elde edilmiştir. Bu sisteme tuz (NaCl) eklenmesi hem HMF'nin su fazından organik faza geçişini hızlandırmış (kütle transfer kat sayısını artırarak) hem de iki fazın birbirinden daha iyi ayrılması sağlanmıştır. Ayrıca, Cl⁻ iyonlarının glikozun

izomerizasyon aşamasında ve fruktozun HMF'ye dehidrasyon reaksiyonunda etkili olduğu görülmüştür (Rusanen ve ark., 2020).

Pagan-Torres ve ark. (2012), glikoz dehidrasyon reaksiyonunu homojen katalizör olan $AlCl_3$ kullanarak 170 °C'de 40 dakikalık sürede iki fazlı reaksiyon sisteminde gerçekleştirmişlerdir. Kullandıkları organik fazlar; tetrahidrofuran (THF) ve 2-sekonder bütülfenoldür (SBP). HCl ile çözeltinin pH değeri 2,5 olarak ayarlanmıştır. Glikoz dönüşümünü %80 olarak THF organik fazın içerisinde elde ederken, %88 glikoz dönüşümünü SBP organik faz içerisinde elde etmişlerdir. THF organik fazındaki HMF seçiciliği %93 (verim %57), SBP organik fazındaki HMF seçiciliği ise %97 (verim %62) olarak hesaplanmıştır. SBP organik fazında daha yüksek HMF verim ve seçiciliği elde edilmesinin dışında en önemli avantajı; SBP fazında hiç HCl molekülü tespit edilmemiş olmasıdır. Fakat, THF organik fazında %30 HCl tespit edilmiştir. Mineral asidin (HCl) organik faza ekstrakte olması HMF'nin çözeltiden ayrılma ve saflaştırılma işlemlerinde bir dezavantaj yaratabilir. Çünkü, HMF asit ortamlarında yüksek aktivite gösterir. Ayrıca, çalışmalarında organik fazdan üretilen HMF ekstrakt edildikten sonra taze SBP organik fazı ve glikoz sulu asit çözeltisine eklenip, sulu asit çözeltisinin tekrar kullanım deneylerini yapmışlardır ve glikoz dönüşümü ile HMF seçiciliğinde önemli bir azalma olmadığını belirtmişlerdir (Pagán-Torres ve ark., 2012). SBP organik fazın kullanımının bir çok avantajının yanında dezavantajı da bulunmaktadır. SBP ile HMF'nin kaynama noktaları birbirine çok yakın olmasından dolayı distilasyon yöntemi ile birbirlerinden ayıramazlar. Alternatif yol olarak, HMF'nin su gibi daha düşük kaynama noktalı bir çözücüye ekstrakte olması hem HMF'nin kolayca ayrılmasını sağlar hem de endüstride kullanımında düşük maliyetli ve çevre dostu bir sistem olması nedeniyle büyük bir avantaj sağlar. Pagan-Tores ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada, SBP organik fazı ile farklı kütlelerde (1:1 ve 1:2 organik:su) suyu karıştırıp aynı koşullarda reaksiyonu gerçekleştirdiklerinde sırasıyla %12 ve %26 HMF ekstrakt etmeyi başarmışlar su yerine de hekzan kullandıkları zaman %94 HMF'yi ekstrakt etmişlerdir (Pagán-Torres ve ark., 2012).

Ordonsky ve ark. (2013), glikoz dönüşüm reaksiyonunu Niyobyum fosfat katalizörü kullanarak ve farklı çözücüler içerisinde (su, MIBK/su ve MTHF/su) 135

°C’de ve 6,5 saat reaksiyon süresince test etmişlerdir. Katalizör, su içerisinde düşük katalitik aktivite göstermiştir, ancak organik çözücüler eklendiği zaman katalizörün aktivitesi artmış yüksek glikoz dönüşümü (%80, MIBK/su çözücüsü ile) elde edilmiştir. Çünkü, su içerisinde katalizör yüzeyinde hüminler birikmiş ve katalizörün deaktivite olmasına neden olmuştur. Fakat, organik faz ortamında reaksiyon sırasında oluşan HMF ve hüminler organik faza ekstrakt olmuş ve katalizörün aktivitesi düşmemiştir. Ayrıca, üç hacimde eklenen MIBK ve THF organik çözücüler ile yapılan reaksiyonlarda asitlerin seçiciliği %7’den (glikoz dönüşümü %40 iken) sırasıyla %1,78 ve %0,3’e düşmüştür. Aynı zamanda, organik çözücülerin eklendiği reaksiyonda HMF seçiciliği (%60) sabit kalmıştır ve HMF’nin rehidrasyonu engellenmiştir (Ordonsky ve ark., 2013).

Noma ve ark. (2015), çift fazlı reaksiyon sisteminde glikozun HMF’ye dönüşüm reaksiyonunun gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon koşulları; sıcaklık 120 °C, reaksiyon süresi 4 saattir. 6 ml organik fazdaki bir çözücü 2 ml’lik su çözeltisine (%20 glikoz yüklemesi) eklenmiş ve katalizör olarak fosfat/TiO₂ kullanılmıştır. Kullanılan organik fazlar ise 1-bütanol, 4-metil-2 pentanon (MIBK) ve 2-sekonder-bütilfenol (SBP)’dir. Glikoz dehidrasyonu aynı koşullarda tek fazda yani su içerisinde gerçekleştirildiği zaman elde edilen glikoz dönüşümü ve HMF seçiciliği sırasıyla %42 ve %36’dır. MIBK organik çözücünün kullanıldığı reaksiyonda glikoz dönüşümüne (%41) ve HMF seçiciliğine (%34) önemli bir etkisi olmamıştır. Fakat, çift fazlı reaksiyon sistemi kullanıldığı zaman elde edilen glikoz dönüşümü %49 olurken HMF seçiciliği %69 olmuştur. HMF seçiciliği ciddi oranda artmıştır. SBP-H₂O çift fazlı reaksiyon sisteminde Lewis ve Brønsted asit merkezleri HMF üretiminde etkili olmuş ve fosfat/TiO₂ katalizörü SBP-H₂O çözücüsünün içinde daha yüksek aktivite göstermiştir. Ayrıca, HMF’nin organik faza ekstrakt olması yan ürünlere dönüşümü de engellemiştir (Noma ve ark., 2015).

Rusanen ve ark. (2020) glikoz dehidrasyonunu iki fazlı (THF:su) reaksiyon sisteminde fonksiyonlandırılmış aktif karbon (ACBL2) katalizörü kullanarak 160 °C’de gerçekleştirmişlerdir. Deneysel parametre olarak reaksiyon süresini ve katalizör yüklemesini çalışmışlardır. Reaksiyon süresini 1 saatten 8 saate çıkardıklarında HMF veriminin %8’den %51 yükseldiğini fakat; reaksiyon süresini 10 saate çıkardıklarında HMF veriminin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Ayrıca, reaksiyon süresi 10 saat olduğu

zaman, THF'in degradasyon molekülü olan 1,4-bütandiol'un oluştuğu belirtilmiştir. Bu yüzden, optimum reaksiyon süresini 8 saat olarak belirlemişlerdir. Diğer bir parametre çalışması olan katalizör yüklemesinde ise; katalizör miktarını 1,5 mg'dan 18 mg'a kadar arttırmışlar ve 3 mg katalizör yüklenmesinin en iyi sonuç verdiğini görmüşlerdir. Çünkü, katalizör miktarı çok düşük (1,5 mg) olduğu zaman glikoz dönüşümün az olduğu, katalizör miktarı çok arttırıldığında da ise yüksek miktarda Brønsted asit ve metal merkezlerini varlığından dolayı yan reaksiyonların gerçekleşmesine neden olup HMF verimin düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca, katalizör miktarı arttırıldığında da THF'in degradasyon molekülü olan 1,4-bütandiolün oluştuğunu belirtilmiştir (Rusanen ve ark., 2020).

Thunyaratchatanon ve ark. (2019), glikozun dönüşümüne reaksiyon süresinin etkisini incelemek için 170 °C'de sulu ortamda baz ile fonksiyonlandırılmış SBA-15 katalizörü (SBA-N) kullanarak 3 ile 24 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon süresi arttıkça glikoz dönüşümü artmıştır. HMF verimi 12 saatin sonunda %15 olmuş ve daha sonra %12'ye kadar düşmüştür. HMF seçiciliği de HMF'in rehidrasyonu nedeniyle düşmüştür. Ayrıca, sistemin pH değerinin (12 ve 24 saatte ölçülmüş değerlerin) 2,5-3 aralığında olduğu görülmüştür. Bu da; oluşan yan ürün olan organik asitlerin, SBA-N katalizörünün tüm -NH₂ gruplarını protonlamış (-NH³⁺) ve bu yüzden de glikozun dönüşüm reaksiyonunun durdurduğunu göstermiştir. Ayrıca, SBA-N katalizör yüklemesinin (1:10'dan 1:1'e kadar) de sulu ortamda glikozdan HMF üretimine etkisini incelenmiştir. Katalizör miktarı arttıkça aktif merkez sayısı artmış, bu da glikoz dönüşümünü arttırmıştır. Fakat, HMF verimi ve seçiciliği katalizör miktarıyla azalmıştır; çünkü HMF polimerize olmuş veya ayrılmıştır. Optimum katalizör/glikoz oranını 1/5 olarak belirlemişlerdir. Son olarak, önemli bir parametre olan reaksiyon sıcaklığının, glikoz dönüşümüne ve HMF verimine olan etkisi incelenmiştir. İki farklı sıcaklıkta çalışmışlardır. Glikoz dönüşümü 140 °C'de %20 olurken 170 °C'de %90 olmuştur. HMF verimi %5'ten %25 'e çıkmıştır. Yüksek sıcaklık reaksiyonu hızlandırmıştır. Fakat, çok yüksek sıcaklıklarda HMF veriminin az bir miktar azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni de; HMF'nin ayrışmasına veya çapraz polimerizasyona bağlanmıştır (Thunyaratchatanon ve ark., 2019).

Zhang ve ark. (2019), glikozun dehidrasyon reaksiyonunda katalizör miktarının HMF verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Katalizör miktarını 20 mg'dan 200 mg'a kadar arttırmışlardır. Glikozun DMSO içerisindeki dehidrasyon reaksiyonunda katalizör miktarı çok fazla arttırıldığı zaman HMF üretiminin çok fazla artmadığını aksine yüksek miktardaki katalizörün yan reaksiyonlara neden olduğunu gözlemlemişler ve optimum katalizör miktarını 130 mg olarak belirlemiş ve %44,4 HMF verimi elde etmişlerdir. Daha sonra, optimum reaksiyon sıcaklığını belirlemek için çalışmalar yapmışlardır. Glikozun izomerizasyon ve dehidrasyon reaksiyonu endotermik olduğu için optimum reaksiyon sıcaklığı belirlemek çok önemlidir (Assary ve ark., 2010). Sıcaklığın yükselmesi HMF verimini arttırdığı gözlenmiş 140 °C'de 12 saatin sonunda %49,7 HMF verimi elde edilmiştir. Sıcaklık daha fazla yükseltildiğinde (150 °C veya 160 °C), HMF bozunmuş ve verimi düşmüştür (Zhang ve ark., 2019).

Noma ve ark. (2015), glikoz dehidrasyon reaksiyonunda fosfat/TiO₂ katalizörünün varlığında su içerisinde 120 °C'de 4 saat boyunca glikoz yüklemesinin (%1 ve %20) HMF üretimine etkisini incelemişlerdir. Glikoz miktarının artması HMF seçiciliğini %57'den %36'ya (glikoz dönüşümü: %42) düşürmüştür. Reaksiyon ortamında çok miktarda glikozun olması, istenmeyen ürünlerin (hümin vb.) oluşmasına neden olmuştur (Noma ve ark., 2015).

Wang ve ark. (2015), katalizör konsantrasyonunun (25 mM, 50 mM, 100 mM) glikoz dehidrasyon hızına olan etkisini incelemişlerdir. Katalizör olarak YbCl₃ (Lewis asit) kullanılmıştır. Katalizör konsantrasyonu arttıkça başlangıç hızının arttığı gözlenmiştir. Katalizör konsantrasyonu 25 mM'dan 50 mM'a arttırıldığı zaman başlangıç glikoz tükenme hızının 7,6 µmol/dk'dan 11,7 µmol/dk' a ulaştığı hesaplanmıştır. Reaksiyonun birinci mertebeden olmadığı belirtilmiştir (Wang ve ark., 2015).

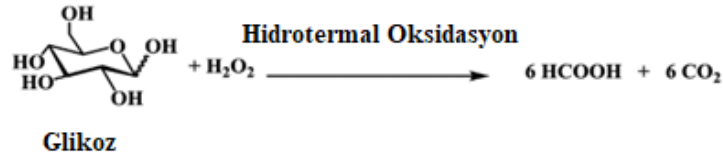
Tao ve ark. (2014), glikoz dehidrasyon reaksiyonunda başlangıç glikoz miktarının, reaksiyon sıcaklığının ve zamanın etkisini incelemişlerdir. Bu reaksiyonda, IL-5 (R: CH₃, X⁻= CF₃SO₃⁻) olarak adlandırılan SO₃H ile fonksiyonlandırılan iyonik sıvı katalizör olarak kullanılmıştır. Çözücü olarak, çift fazlı (H₂O/MIBK:1 mL/8mL) çözelti kullanılmış ve bu reaksiyon sisteminde üç farklı parametre çalışılmıştır. İlk olarak, glikoz

miktarı 0,3 gramdan 0,9 grama kadar arttırılmış ve 120 °C’de 360 dakikanın sonunda glikoz dönüşümü %99,8’den (%78,4 HMF verimi) %92,4’e (%72,7 HMF verimi) düşmüştür. Glikoz miktarının artması hem glikoz dönüşümünün hem de HMF veriminin düşmesine neden olmuştur. Bunun nedeni olarak da, glikoz ya da HMF’nin çapraz polimerleşme reaksiyonu sonucunda hüminlere dönüşmüş olabileceği gösterilmektedir. Maliyet dikkate alınarak optimum glikoz miktarı 0,7 g olarak seçilmiştir (Tao ve diğerleri, 2014). Optimum glikoz miktarı belirlendikten sonra farklı sıcaklıklarda (80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C ve 150 °C) ve farklı zaman aralıklarında (180 dk, 240 dk, 300 dk, 360 dk ve 420 dk) glikoz dehidrasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve zamanı arttıkça glikoz dönüşümü ve HMF verimi artmış, fakat çok yüksek sıcaklık (150 °C) ve uzun reaksiyon sürelerinde (420 dk) bazı kötü etkilere neden olmuştur. Bunlar HMF’nin rehidrasyonu sonucu levulinik asit ve formik asit oluşması, HMF moleküllerinin Aldol yoğunlaşması sonucu çözünür polimerlere dönüşmesi ve HMF’nin ve glikozun çapraz polimerizasyonu sonucu hüminlerin oluşması olarak gösterilmiştir. Bu yüzden, yapılan deneysel çalışmada optimum reaksiyon sıcaklığı 120 °C, reaksiyon süresi 360 dk olarak seçilmiştir (Tao ve ark., 2014).

Tao ve ark. (2014), suyun glikoz dehidrasyon reaksiyonu üzerine etkisini incelemişlerdir. 0,7 g glikoz, 0,2 g IL-5 iyonik sıvısı (R: CH₃, X⁻= CF₃SO₃⁻), 120 °C reaksiyon sıcaklığı ve 360 dk reaksiyon süresi olarak belirlenen koşullarda farklı hacimlerde (0,5 mL, 1 mL, 1,5 mL, 2 mL ve 2,5 mL) su eklenerek çift fazlı çözücüde (H₂O/MIBK) reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Kullanılan iyonik sıvı hidrofilik özellikte olduğu için yüksek miktarda su kullanılması iyonik sıvının aktivitesini olumsuz yönde etkilemiştir. Su miktarı 0,5 mL’den 2,5 mL’ye çıkarıldığı zaman glikoz dönüşümü çok hafif artarken HMF verimi %76,3’ten %61’e kadar düşmüştür. Su miktarı arttıkça HMF’nin rehidrasyonuna sebep olup yan ürünlerin (levulinik asit vb.) oluşmasına sebep olmuştur. Bu yüzden, optimum su/MIBK (v/v) miktarı 1/8 olarak belirlenmiştir (Tao ve ark., 2014).

3.2. Glikozun Oksidasyonu

Karbonhidratların hidrotermal oksidasyon reaksiyonunun en temel hali Şekil 3.3'te verilmiştir. Bu reaksiyon denklemine göre, 1 mol glikoz 6 mol oksijen ile reaksiyona girip 6 mol formik asit oluşmaktadır (Jin ve ark., 2008).



Şekil 3.3. Glikozun Hidrotermal oksidasyon reaksiyonu (Zhang ve ark., 2018)

Oksidasyon reaksiyonlarında, çoğunlukla oksidant kaynağı olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılmaktadır. Glikozun oksidasyonu için teorik olarak; aşağıdaki denklemde de (3.2) görüldüğü gibi 1 mol H_2O_2 1/2 mol O_2 verebilmektedir. O yüzden, reaksiyon sistemlerinde stokiyometrik gereksiniminden fazla miktarda H_2O_2 eklenerek monosakkaritlerin tamamıyla dönüşmesi sağlanır böylelikle formik asit üretim verimliliği artırılır. Fakat, çözeltideki H_2O_2 miktarı arttıkça formik asit ayrışması artar. Örneğin; H_2O_2 miktarı %240 olduğu zaman (stokiyometrik olarak eklenen miktar %100 olarak kabul edilmiştir) formik asit bozunması %60 olur. Bu da istenmeyen bir durumdur (Jin ve ark., 2008).



3.2.1. Katalitik Glikoz Oksidasyonu

Biyokütlenin katalitik olarak oksitlenme reaksiyonunda vanadyum (V) elementinin etkili olduğu bilinmektedir. Vanadyum, suda çözünebilen biyokütleleri (glikoz vb.) kolayca oksitlemektedir çünkü; yüksek redoks seçiciliğine ve özelliğine sahip bir metaldir. İlk önce reaktant V(V) ile oksitlenir ve V (IV)'e indirgenmiş olur. İndirgenmiş vanadyum (IV)'te O_2 tarafından oksitlenir. Bu yüzden, katalizör olarak

kullanılacak metal tuzlarının; değişebilir valansa sahip olması ve oksijenden daha düşük indirgenme potansiyeline sahip olması gerekir. Böylelikle, bu özelliklere sahip metal tuzları biyokütleri oksitleyerek istenilen ürünün (formik asit vb.) elde edilmesini sağlamış olur (Hou ve ark., 2018). Vanadyum içeren katalizörlerin sentezi hem zor hem de maliyetlidir.

Yucui ve ark. (2018), farklı metal tuzlarını (CuCl_2 , AlCl_3 , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve MoCl_5) kullanarak selülozun oksidasyon reaksiyonunda asidik ortamda (%2 H_2SO_4) 160 °C’de 3 MPa basınçta 80 dk boyunca test etmişlerdir. Oksidant olarak O_2 kullandıkları bu deneysel çalışmada, selüloz dönüşümünü (>%90) ve formik asit verimini (%48,3) en yüksek buldukları katalizör, FeCl_3 metal tuzu olmuştur. Fe (III), selülozu okside ederek Fe (II) oluşmuştur ve Fe (II) oksijen ile oksitlenip tekrar Fe (III) elde edilir ve bu şekilde reaksiyon gerçekleşir. Demir (III)/demir(II) ($E^0=0,771$ V) redoks potansiyeli, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^0=1,229$ V)’dan daha düşük olması oksidasyonun gerçekleşmesinde etkilidir (Hou ve ark., 2018).

Lu ve ark. (2018), selüloz oksidasyonunu NaVO_3/O_2 sisteminde farklı metal klorürlerin (Mg (II), Ca(II), Al (III), Cr (III), Mo (VI), Mn(II), Cu (II) ve Fe (III)) etkisini incelemek için 170 °C’de (3MPa) asidik çözelti (%2 H_2SO_4) içerisinde test etmişlerdir. Metal klorürlerin hem güçlü asidik özelliklerinden dolayı hem de güçlü oksidant olmalarından dolayı pozitif etki yaptıkları görülmüştür. Metal klorürler arasında en etkili tuzun FeCl_3 olduğu tespit edilmiştir. $\text{FeCl}_3\text{-NaVO}_3$ sisteminde ~ %95 selüloz dönüşümü, %66,8 formik asit verimi elde edilmiştir (Lu ve ark., 2018a). Toprak alkali metallerin (MgCl_2 ve CaCl_2) formik asit verimini hiç etkilemediği fakat, geçiş metaller (CuCl_2 , CrCl_3 , FeCl_3 , MnCl_2 ve MoCl_5) ile 3A grubu metalinin (AlCl_3) formik asit verimini arttırdığı görülmüştür. Ayrıca, yapılan diğer bir tespit Mn (II), V(V)’in selüloz dönüşümündeki etkisini azaltırken; Fe (III), V(V)’in formik asit üretimine pozitif yönde etki etmektedir. Çünkü, Fe(III); V(IV)’ün V(V)’e oksitlenmesini sağlamakta V(V)’te selüloz oksidasyonunu sağlamaktadır (Lu ve ark., 2018a).

Lu ve ark. (2018), mısır koçanından direkt olarak formik asit üretmek için iki fonksiyonlu katalizör sistemi kullanmışlardır. Bu sistemde; Keggin-Tipi heteropoli asit

($H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$) ile H_2SO_4 çözeltisi içerisinde mısır koçanını O_2 ile oksitlemişlerdir. Reaksiyon, $170\text{ }^{\circ}C$ 'de gerçekleşmiş ve 30 dakikanın sonunda %42,5 formik asit elde etmişlerdir. Heteropoli asit miktarını artırdıkça formik asit miktarı ilk başta artıp daha sonra azalmıştır. Çünkü, fazla miktardaki heteropoli asit formik asidin ayrışmasına ve başka ürünlere dönüşmesine neden olmuştur. Biyokütle olan selülozdan formik asit üretmek için 2 aşama bulunmaktadır. İlk aşamada, selüloz asidik ortamda hidroliz olmakta ve glikoz elde edilmektedir. İkinci aşamada ise glikoz oksitlenmekte ve formik asit meydana gelmektedir (Lu ve ark., 2018b). Reaksiyon sisteminde kullanılan asidik çözelti (H_2SO_4) biyokütlenin hidroliz olmasını sağlar. Bu yüzden asit miktarı arttıkça oluşan monasakkarit (glikoz) miktarı artar böylelikle çok miktarda oluşan monasakkaritler okside olarak yüksek miktarlarda formik asit üretilmesini sağlar. Ayrıca, H_2SO_4 çözeltisi eklenmediği zaman çok düşük formik asit verimi elde edilmiştir. Sonuç olarak, çözeltinin pH değerinin biyokütle dönüşümünde çok etkili olduğu görülmüştür. Kullanılan katalizör ($H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$) asidik olmasına rağmen biyokütle dönüşümü için yeterli asitliğe sahip değildir. Sadece, $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ olan çözeltinin pH değeri 1,79 olurken %1,2 H_2SO_4 eklenen çözeltinin pH değeri 0,88 olur. Düşük pH değeri yüksek katalitik aktivite gösteren protonlanmış $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ ve VO_2^+ oluşmasını sağlamıştır. Bu da, sülfürik asit ekli olan çözeltide biyokütlenin hidroliz hızının neden arttığını açıklamaktadır (Lu ve ark., 2018b).

Gromov ve ark. (2016), farklı miktarlarda (0,5 mmol-20 mmol) vanadyum ve hidrojen atomu içeren Mo-V-P heteropoli asit (HPA) katalizörlerini asidik ortamda (pH=1,5) selüloz oksidasyon reaksiyonunda test etmişlerdir. Oksidant olarak hava (%20 O_2 ve %80 N_2) kullanmışlardır. Reaksiyon sıcaklığı, süresi ve basıncı sırasıyla, $160\text{ }^{\circ}C$, 3 saat ve 20 bar olarak belirlenmiştir. $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (HPA-2), $Co_{0,6}H_{3,8}PMo_{10}V_2O_{40}$ (Co-HPA-2), $H_{11}P_3Mo_{16}V_6O_{76}$ (HPA-6) ve $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ (HPA-10) katalizörler farklı miktarlarda hidrojen atomu (HPA-2 katalizöründe; $0,02\text{ molL}^{-1}$, Co-HPA-2 katalizöründe; $0,025\text{ molL}^{-1}$, HPA-6 katalizöründe; $0,32\text{ molL}^{-1}$ ve HPA-10 katalizöründe; $0,04\text{ molL}^{-1}$) ve vanadyum atomu (HPA-2 ve Co-HPA-2 katalizörlerinde; 10 mmolL^{-1} , HPA-6 katalizöründe; $3,33\text{ mmolL}^{-1}$ ve HPA-10 katalizöründe; 2 mmolL^{-1}) içermektedir. Heteropoli asitler çift fonksiyonludur. Hidrojen atomundan dolayı asidik özellik, vanadyum atomundan dolayı da oksidant özellik gösterirler. Hidrojen

konsantrasyonu arttıkça yani pH değeri düştükçe reaksiyon hızının arttığı görülmüştür. Vanadyum konsantrasyonu düşürüldüğü zaman hem başlangıç reaksiyon hızı hem de formik asit verimi azalır. Yapılan bu deneysel çalışmada tüm bu noktalar dikkate alınarak ve endüstride kullanmaya uygun maliyeti düşük katalizör olması açısından HPA-2 katalizörü seçilmiştir. Formik asit verimi, HPA-2 katalizörü kullanılarak 5 saatin sonunda ~%60'a ulaşmıştır (Gromov ve ark., 2016).

Wang ve ark. (2012), önemli bir biyokütle türevi olan glikozdan %91,3 verimde oda sıcaklığında formik asit üretmeyi başarmışlardır. Oksidant olarak H_2O_2 kullanmışlar ve reaksiyon süresini 8 saat olarak belirlemişlerdir. LiOH, NaOH, KOH ve $Ba(OH)_2$ bazları ile ayrı ayrı glikoz oksidasyonu yapmışlardır. Formik asit verimleri; LiOH ile %61, NaOH ile %58,2 ve KOH ile %57 olarak bulmuşlardır. Bu üç bazda da formik asit verimliliği çok farklı olmadığı için ve LiOH bazı, en yüksek formik asit verimi sağladığı için seçilmiştir. Öyleki, katyonların reaksiyonda etkili bir rol oynamadığı da görülmüştür. Fakat, $Ba(OH)_2$ bazı kullanıldığında çok düşük formik asit verimi (%22,2) elde edilmiştir. Çünkü, $Ba(OH)_2$ bu reaksiyon koşullarında kararlı davranmamış ve oksidant (H_2O_2) ile reaksiyona girerek baryum peroksit çökeltisinin oluşmasına neden olmuştur (Wang ve ark., 2019).

Sato ve ark. (2014), glikoz oksidasyon reaksiyonunu kalsine edilmiş Mg-Al hidrotalsit (HT) katı katalizörü ile gerçekleştirmiştir. Çözücü olarak EtOH, oksidant olarak ise H_2O_2 kullanılmıştır. 5 saatin sonunda 70 °C'de %78 formik asit verimine ulaşılmıştır. Kalsine edilmemiş HT ile yapılan deneyde %24,7 glikoz dönüşümü elde edilirken 450 °C'de kalsine edilmiş HT kullanıldığı zaman %99,9 glikoz dönüşümü (%78,1 formik asit verimi) elde edilmiştir. Fakat, kalsine edilmemiş HT ile hiç formik asit üretilmemiştir. Bazik merkezler üzerinde H_2O_2 kolayca OOH- formuna dönüşmektedir. Fakat, etanol çözeltisi içerisinde kalsine edilmiş HT varlığında H_2O_2 'ten OOH- oluşumu engellendiği görülmüştür. Fakat, kalsine edilen HT'in asit merkezleri üzerinde glikoz molekülündeki oksijen atomları ile bazik merkezleri üzerinde H_2O_2 'ten üretilen OOH- koordine olmakta ve böylece formik asit üretimi sağlanmaktadır. Ayrıca, 2 kez kullanılan hidrotalsitlerde önemli bir aktivite kaybı olmamıştır (Sato ve ark., 2015).

Li ve ark. (2012), biyokütlenin (glikoz) katalitik oksidasyon reaksiyonu üzerine çalışmışlardır. İlk başta belirlenen koşullarda (150 °C, 3 saat ve 1MPa O₂) asidik veya bazik özellik gösteren bazı katalizörler (V₂O₅, NaVO₃) glikoz oksidasyonunda test edilmiştir. Asidik katalizörle (H₂SO₄) yapılan reaksiyonlarda çok düşük ~ %9 formik asit verimi (%80 glikoz dönüşümü) elde edilirken; V₂O₅ ve NaVO₃ bazik katalizörleri ile sırasıyla %30 formik asit verimi (%99,9 glikoz dönüşümü) ve %27 formik asit verimi (%90 glikoz dönüşümü) elde edilmiştir. Bu da gösteriyor ki; monosakkaritlerin oksidasyonunda bazik katalizörler çok daha etkilidir (Li ve ark., 2012). Yapılan deneysel çalışmada, en aktif katalizörün H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ heteropoli asit olduğu görülmüş ve 100 °C’de su ortamında, oksidant olarak hava kullanılarak 3 saatin sonunda %52 formik asit verimi elde edilmiştir. Ayrıca, Li ve ark. (2012) bu aktif katalizörü (H₅PV₂Mo₁₀O₄₀) selüloz oksidasyonunda da kullanmışlardır. Oksidant olarak O₂ kullanılan reaksiyon sisteminin sıcaklığı 170 °C ve reaksiyon süresi 9 saattir. Selüloz 1 MPa O₂ basıncı altında %100 dönüşmüştür fakat; formik asit verimi sadece %3 olurken glikoz dönüşümü de %1’den düşük olmuştur. Bu yüzden, çözeltiye mineral asit (10⁻² mol/L HCl) eklenmiş ve %34 formik asit ve %14 glikoz dönüşümü elde edilmiştir. Önemli noktalardan biri de 5 MPa hava basıncının altında H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ ile yapılan selüloz oksidasyonunda aynı koşullarda 9 saatin sonunda %35 formik asit verimine ulaşılmıştır. Bu da H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ katalizörünün çift fonksiyonlu çalıştığını yüksek basınç altında herhangi bir mineral asite ihtiyaç duymadan dönüşebildiğini göstermiştir (Li ve ark., 2012).

3.2.2. Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

Literatürde yer alan çalışmalara bakıldığında, biyokütlenin oksidasyonu için seçilen katalizörün hem bazik merkezlere sahip olması hem de elektron transferinde aktif rol oynaması gerektiği görülmüştür. Bunun yanında her reaksiyonda olduğu gibi glikoz oksidasyonunda da önemli parametreler vardır. Bunlar; oksijen kaynağı, çözücü, reaksiyon sıcaklığı ve basıncıdır. Aşağıdaki kısımda literatürde yer alan biyokütle oksidasyonu ile ilgili yapılan bazı parametrik çalışmalara yer verilmiştir.

Yucui ve ark. (2018), selüloz oksidasyon reaksiyonunda FeCl₃ metal tuz miktarının (%0, %0,02, %0,04, %0,06, %0,08 ve %0,1) reaktant dönüşüm ve ürün

seiciiliği üzerine etkisini incelemişlerdir. Deneysel koşullar; reaksiyon sıcaklığı; 160 °C, reaktant; O₂, basınç; 3 MPa, özücü; H₂SO₄, reaksiyon süresi ise; 80 dk'dır. Metal tuz miktarı arttırıldığında selüloz dönüşümü çok fazla değişmezken (%93-%96), formik asit verimi %26,4'ten (%0 FeCl₃) %48,3'e (%0,04 FeCl₃) kadar yükselmiştir. Metal tuz miktarı daha fazla arttırıldığında ise formik asit verimi (%45) düşmüştür bu da formik asidin başka ürünlere ayrıştığını göstermektedir. Ayrıca, oksidasyon sırasında asetik asit ve glikolik asit gibi asitler de oluşmuştur. Optimum metal miktarı %0,04 olarak seçilmiştir (Hou ve ark., 2018).

Yucui ve ark. (2018), sülfürik asit (H₂SO₄) konsantrasyonun (%0, %0,5, %1, %1,5, %2 ve %2,5) selüloz dönüşümüne olan etkisini de incelemişlerdir. Katalizör olarak FeCl₃ metal tuzunu ve oksidant olarak da O₂ kullanmışlardır. Reaksiyon sıcaklığı 160 °C, reaksiyon süresi 80 dk, ve reaksiyon basıncı 3 MPa'dır. H₂SO₄ arttıķa selüloz dönüşümü %18'den %100'e kadar artmıştır. Çünkü, selüloz asidik ortamda kolayca hidroliz olabilir. Sülfürik asit konsantrasyonun artması formik asit miktarını da arttırmıştır. Muhtemelen, oluşan fazla miktardaki karbonhidratların formik asite oksidasyonunu hızlandırmıştır. Fakat, asit konsantrasyonu çok fazla arttırıldığı zaman asetik asit ve glikolik asit gibi yan ürünlerin oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca, güçlü asidik koşulların hümin oluşmasına neden olduğu bilinmektedir. Bu yüzden, optimum H₂SO₄ konsantarsyonu, %2 seçilmiştir (Hou ve ark., 2018). Asit konsantrasyonu da belirlendikten sonra selüloz oksidasyonu farklı sıcaklıklarda (150 °C, 160 °C, 170 °C ve 180 °C) gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın formik asit verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı arttığı zaman, selüloz dönüşümü önemli ölçüde artmıştır. Düşük sıcaklıkta (150 °C), selüloz dönüşümü 40. dk'da %43 olurken 180 °C'de 5 dakika içinde selüloz tamamen tükenmiştir (> %99,9 selüloz dönüşümü). Aynı trend formik asit veriminde de gözlenmiştir. Formik asit verimi 170 °C'de 50. dakikada %51,2'ye ulaşırken 180 °C'de aynı verime 7 dakikada ulaşılmıştır. Yüksek sıcaklık, selüloz dönüşüm ve formik asit verimi için olumlu etki yapmıştır fakat, reaksiyon sıcaklığı arttırıldığı zaman formik asit üretimin düştüğü görölmüştür. Bu da, formik asidin yüksek sıcaklıklarda bozunduğunu göstermektedir (Hou ve ark., 2018).

Lu ve ark. (2018), selüloz oksidasyon reaksiyonunda NaVO_3 ve FeCl_3 homojen katalizörlerinin konsantrasyonunun selüloz dönüşümü ve formik asit verimine olan etkisini incelemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı 170°C , reaksiyon süresi 50 dk, basınç 3 MPa ve reaktant O_2 'dir. Başlangıçta, FeCl_3 konsantrasyonu (0, 0,0014, 0,0028, 0,0042 ve 0,0056 mol/dm³) arttırılmış selüloz dönüşümü ve formik asit veriminin arttığı görülmüştür. FeCl_3 konsantrasyonu 0,0028 mol/dm³ olduğunda formik asit verimi %66,8'e yükselmiştir. Fakat, FeCl_3 miktarı daha fazla arttırıldığı zaman formik asit ayrışıp başka yan ürünlerin dönüşmesine sebep olur. NaVO_3 konsantrasyonu arttığı zaman selüloz dönüşümüne etki etmezken formik asit verimini arttırmıştır. NaVO_3 konsantrasyonu 0,021 mol/dm³ olduğu zaman formik asit verimi %69,4 olarak bulunmuştur. Ayrıca, çözeltiye hiç NaVO_3 eklenmediği zaman ise formik asit verimi çok düşük olup %2,1 oranında glikolik asit oluşmuştur. Bu da, NaVO_3 katalizörün formik asit seçiciliğinde çok etkili olduğunu göstermiştir (Lu ve ark., 2018a).

Lu ve ark. (2018), mısır koçanında formik asit üretmek için $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ heteropoli asiti katalizör olarak seçmişlerdir. Asidik çözelti (%1,2 H_2SO_4) içerisinde gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyon sıcaklığı 170°C olup reaksiyon süresi 30 dakikadır. Oksidant olarak O_2 kullanmışlardır. Başlangıçtaki O_2 basıncının biyokütlenin dönüşümü ve formik asitin verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Başlangıç basıncı 1 MPa'dan 5 MPa'a kadar değiştirilmiştir. Başlangıç O_2 basıncının artması, mısır koçanı dönüşümünü (~%99) çok fazla etkilememiştir. Fakat, başlangıç O_2 basıncı 1MPa'dan 3 MPa kadar arttırıldığında formik asit verimi %30'dan %44'e yükselmiştir. Basınç daha fazla arttırıldığı zaman, formik asit verimi %30'a düşmüştür. Bu da; yüksek basınçta formik asitin kararsız bir hale geldiğini ve biyokütlenin aşırı oksitlendiğini, düşük basınçta ise oksidasyon seviyesine ulaşmadığını göstermektedir (Lu ve ark., 2018b).

Wang ve ark. (2012), glikoz oksidasyonunu; oda sıcaklığında (35°C) ve LiOH sulu çözeltisi içerisinde gerçekleştirmişlerdir ve en etkili olan oksidantı bulmak için LiClO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, okson, tert-bütil hidroperoksit (TBHP) ve H_2O_2 moleküllerini 8 saat boyunca test etmişlerdir. En etkili oksidantın H_2O_2 olduğu bulunmuştur. Glikoz dönüşümü %65 ile %85 arasında değişirken formik asit verimi %0,8 ile %29,5 arasında değişmektedir. H_2O_2 oksidant kapasitesinin yüksek olması; formik asit miktarının

artmasında etkili olmuştur. Oda sıcaklığında, H_2O_2 kısmi ayrışması gerçekleşir ve O_2 gazı, hidroksil radikali ($\cdot OH$) ve süperoksit iyonu ($O_2^{\cdot -}$) oluşturur. Bu radikaller O_2 gazıdan çok daha aktif ve güçlü oksitleyicilerdir. Ayrıca, H_2O_2 'nin oksidant kapasitesinin bazik ortamda arttığı böylelikle formik asit üretimine katkı sağladığı görülmüştür. Oksidant çeşidi belirlendikten sonra, hangi miktarda H_2O_2 eklenmesi gerektiği test edilmiştir. Çalışılan H_2O_2 konsantrasyonları; %30, %50, %100, %150, %200 ve %250'dir. H_2O_2 miktarı arttıkça glikoz dönüşümü de (%75,3'ten %99,7'ye kadar) formik asit verimi de (%29,5'tan %88,8'e kadar) artmıştır. Ayrıca, oksidant miktarı arttıkça istenmeyen ürünlerin (fruktoz, glikolik asit vb.) miktarı düşmüştür ve formik asit seçiciliği artmıştır (39,2'den ~%90'a) (Wang ve ark., 2019). Yani, oksidant miktarının artması yan reaksiyonların gerçekleşmesini engelleyip formik asit oluşumunu desteklemektedir.

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde; glikoz oksidasyonu için katalizör seçimi kadar reaksiyon ortamı, sıcaklığı, basıncı ve çözücü seçiminin de glikoz dönüşümünü ve formik asit seçiciliğini çok etkilediği görülmektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Katalizör Sentezi

4.1.1. Ftalosiyeninler ve Kobalt Oksim Sentezi

Başlangıçta, glikoz dehidrasyon reaksiyonunda etkili olduğu bilinen bazı homojen metal tuzları test edilmiştir. Çizelge 4.1’de kullanılan metal tuzları verilmiştir.

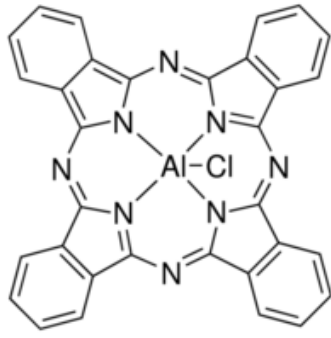
Çizelge 4.1. Glikoz dehidrasyonunda test edilen metal tuzları

Katalizörler	Molekül Formülü
Kalay (II) Klorür	SnCl_2
Kobalt (II) Klorür	CoCl_2
Bakır (II) Klorür	CuCl_2
Çinko (II) Klorür	ZnCl_2
Seryum (III) Klorür	CeCl_3
Demir (III) Klorür	FeCl_3
Alüminyum (III) Klorür	AlCl_3

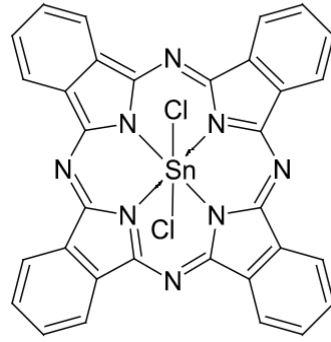
Glikoz Dönüşümü reaksiyonunda organik-metal kompleks katalizörler test edilmiştir. Çizelge 4.2’de kullanılan katalizörler ve Şekil 4.1 ve 4.2’de metal ftalosiyeninlerin ve di-kobalt oksim kompleksin yapısı verilmiştir.

Çizelge 4.2. Glikoz dehidrasyonunda test edilen katalizörler

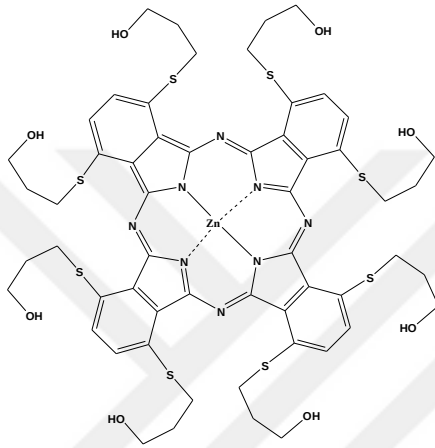
Katalizörler	
Al(III)Pc-Cl	Fe(III)Pc-Cl
Co(II)Pc	B-Pc-Cl
Sn(IV)Pc-Cl	Di-kobalt oksim
Zn(II)Pc-Cl	



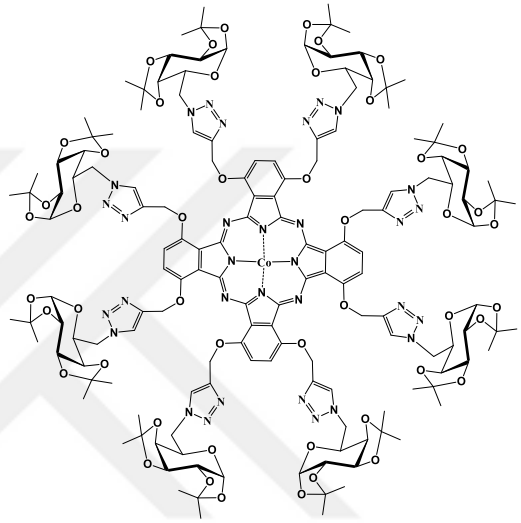
AlPcCl



SnPcCl₂



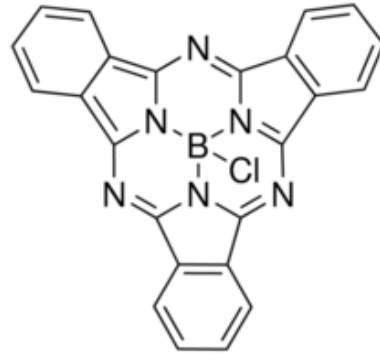
ZnPc



CoPc

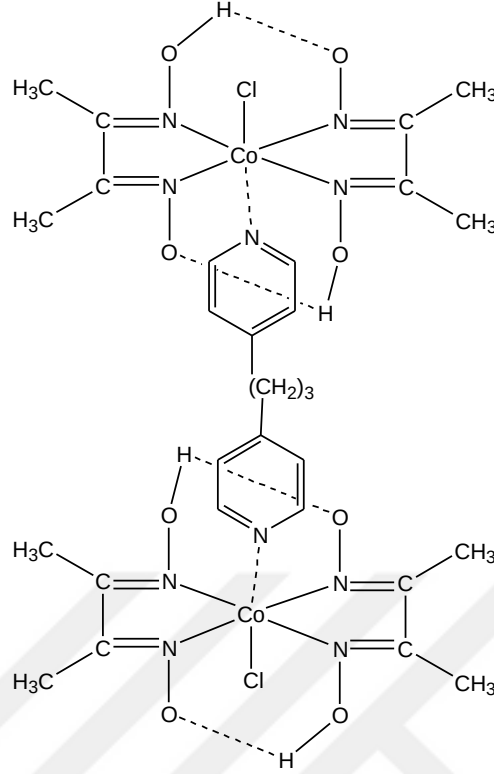


FePcCl



BPcCl

Şekil 4.1. Metal ftalosiyeninlerin yapısı (Kılıç ve ark., 2021)



Şekil 4.2. Di-kobalt oksim kompleks yapısı (Kılıç ve ark., 2021)

4.1.2. Hidrotalsit Tipi Metal Oksitlerin Sentezi

Hidrotalsit tipi katalizörler glikoz oksidasyonu sonucu formik asit üretmek için sentezlenen katalizörlerdir. Hidrotalsit tipi katalizörlerin sentezi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Metal (+2) ve metal (+3) tuzları belirlenen oranlarda (metal (+2)/metal (+3): 3/1 molar oranda) deiyonize su ile karıştırılmıştır. Daha sonra, sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltisi 60 °C’de ayrı bir beherde ve 1M’lık NaOH çözeltisi ise çöktürme işleminde pH kontrolünü sağlamak için damlatma hunisi için de hazırlanmıştır. Na_2CO_3 çözeltisine eş zamanlı olarak NaOH ve metal çözeltisi damlatılarak çöktürme işlemi pH=10’da yapılmıştır. İlaveler tamamlandıktan sonra, karışım 1 saat daha karıştırılıp, 18 saat boyunca olgunlaştırılmaya bırakılmış, bu süre sonunda karışımın süzme ve yıkama işlemi yapılarak elde edilen çamurumsu katı 18 saat 80 °C’de vakumlu etüvde kurutulup ve 200 °C’ de 12 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Mg-Al, Mn-Ce, Mg-Ce, Sr-Fe, Co-Al, Sr-Al, Sr-Ce, Cu-Ce ve Zn-Ce katalizörleri sentezlenmiştir. Bazı katalizörler de 3 °C/dk ısıtma hızında 450 °C’de ayrıca kalsine edilmiş ve sırasıyla Mg-

Al-450, Mn-Ce-450, Sr-Fe-450 ve Zn-Ce-450 olarak etiketlenmiştir. Ayrıca, % 5 bakır metali ıslak emdirme yöntemi ile Mg-Al-450 yüklenmiştir. Mg-Al-450 su içerisinde 30 dakika boyunca ultrasonikasyon uygulanmıştır. Belirlenen oranlarda $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suda çözöldü. Nihai çözöletü oda sıcaklığında damla damla Mg-Al-450 süspansiyonuna eklendi ve 1 saat karıştırıldı. Daha sonra, 0 °C, NaBH_4 ilave edilerek indirgenmiştir. Bu karışım 1 saat karıştırıldıktan sonra süzölüp 150 °C' de 10 saat kurutuldu. Elde edilen katalizör, Cu/Mg-Al-450-indirgenmiş olarak etiketlendi. Mg-Al-450 katalizörüne ağırlıkça % 5 oranında vanadyum yüklemesi kuru emdrime yöntemiyle yüklendi. Test edilmeden önce 450 °C'de 5 saat boyunca kalsine edildi. V/Mg-Al-450 olarak etiketlendi.

4.1.3. Mg-Al Hidrotalsitlerinin Sentezi

Mg-Al hidrotalsit katalizörlerini sentezlemek için kullanılan kimyasallar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı Mg/Al oranlarına sahip hidrotalsit tipi katalizörlerin sentezlenmesinde kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	
Magnezyum Nitrat Hekzahidrat	Merck $\geq$ % 99
Alüminyum Nitrat Nanohidrat	Merck $\geq$ % 98.5
Sodyum Karbonat Anhidrous	İsolab, % 99
Sodyum Hidroksit	Merck, % 97

Mg-Al hidrotalsit katalizörlerinin sentezi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Magnezyum nitrat hekzahidrat [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ve alüminyum nitrat nonahidrat [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] tuzları belirlenen oranlarda deiyonize su ile karıştırılmıştır. Daha sonra, sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözöltisi 60 °C'de ayrı bir beherde ve 1M'lık NaOH çözöltisi ise çöktürme işleminde pH kontrolünü sağlamak için damlatma hunisi için de hazırlanmıştır. Na_2CO_3 çözöltisine eş zamanlı olarak NaOH ve metal nitrat çözöltisi damlatılarak çöktürme işlemi pH= 10'da yapılmıştır. İlaveler tamamlandıktan sonra, karışım 1 saat daha karıştırılıp, 18 saat boyunca olgunlaştırılmaya bırakılmış, bu süre

sonunda karışımın süzme ve yıkama işlemi yapılarak elde edilen çamurumsu katı 18 saat 110 °C'de kurutulmuş ve 450 °C' de 10 °C/dk ısıtma hızı ile kalsine edilmiştir. Sentezlenen hidrotalsitler ve 450 °C kalsine edilen katalizörler Mg-Al(x:y) olarak etiketlenmiştir (x:y=Mg/Al oranı). Mg-Al(3:1) katalizörü aynı ısıtma hızında 650 ve 900 °C' lerde de ayrıca kalsine edilmiş ve sırasıyla Mg-Al(3:1)-650 ve Mg-Al(3:1)-900 olarak etiketlenmiştir. Sentezlendikten sonra sadece kurutma işlemi uygulanan katalizörler ise Mg-Al(x:y)-K olarak etiketlenmiştir (x:y=Mg/Al oranı).

4.2. Katalizör Karakterizasyonları

Sentezlenen katalizörlerin yapısı, farklı karakterizasyon testleri ile incelenmiştir. Katalizörlerin kristal fazları ve kristal kalınlıkları X-Işını Kırımı Cihazı (XRD) ile, yapılarındaki fonksiyonel grupları Fourier Dönüşüm Kızıl Ötesi (FT-IR) ile, yüzey alanları-gözenek yapıları-hacimleri azot adsorpsiyonu (BET) ile tespit edilmiştir.

4.2.1. X-Işını Kırımı Cihazı (XRD)

Katalizörlerin kristal fazları ve X-ışını kırınım desenleri Rigaku Smartlab cihazı ile elde edilmiştir. Desenler, $2\theta = 5-90^\circ$ açıları arasında taranmış ve tarama hızı $3^\circ/\text{s}$ olarak belirlenmiştir. Dalgaboyu $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$, 45 kV/40mA gücünde Cu K α ışın kaynağı, kullanılmıştır.

4.2.2. Yüzey Analizi

Nitrojen fizisorpsiyon analizleri Quantachrome Autosorb IQ2 model cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyondan önce tüm numunelerin gazı 120 °C'de 8 saat süreyle giderilmiştir. Çok noktalı adsorpsiyon verileri, 77 K'de ve 760 mmHg bağıl basınçta elde edilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanı, gözenek yapıları ve gözenek hacimleri BET yöntemi ile belirlenmiştir.

4.2.3. Fourier Dönüşüm Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR/ATR)

Katalizörlerin FT-IR ölçümleri Perkin-Elmer marka Paragon 1000 model FT-IR/ATR cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler 400 and 4000 cm^{-1} aralığında toz numune ile alınmıştır.

4.3. Reaksiyon Testleri

4.3.1. Glikoz Dehidrasyonu ve İzomerizasyonu

Belirlenen hedefler doğrultusunda başlangıçta farklı metal tuzları glikoz dehidrasyon reaksiyonunda test edilmiş. Daha sonra, organik metal kompleks yapıları ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Glikoz dehidrasyon testleri 50 ml'lik hacme sahip cam reaktörler ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 130 °C ve reaksiyon süresi ise 3 saat olarak belirlenmiştir. İki farklı çözücü kullanılmıştır. Bu çözücüler, dimetilsülfoksit (DMSO) ve sudur. 800 mg glikoz, 50 mL su veya DMSO içinde çözölmüş ve 80 mg katalizör ilave edilerek tepkime başlatılmıştır. Tepkime sırasında çözelti, kütle transfer limitasyonlarını minimize etmek için 600 rpm'de karıştırılmıştır. Reaksiyon, 3 saatin sonunda hızlı soğutulularak (buz banyosu kullanılarak) durdurulmuştur. Örnek, 0,45 μm PVDF şırınga filtresi ile filtre edildikten sonra gerekli oranlarda seyreltilerek HPLC cihazında analiz etmek için hazırlanmıştır.

AlPcCl katalizörü ile parametrik çalışmalar yapıp glikoz dehidrasyonu için optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu parametrik çalışmada, reaktant olarak sadece glikoz, çözücü olarak da sadece DMSO kullanılmıştır. Optimize edilecek reaksiyon parametreleri ise reaksiyon sıcaklığı (90°C, 110°C ve 130°C), reaktant/katalizör oranı (10/1, 5/1 ve 2/1) ve reaksiyon süresi (0 dk, 45 dk, 90 dk, 135 dk, 180 dk, 225 dk ve 270 dk) olarak belirlenmiştir. Seçilen bu parametrik değerler (aralıklar) literatür bilgilerinin ışığında, glikoz moleküllerinin olası istenmeyen çarpışmalarının, hümin oluşumunun (çözünmeyen polimerik yapılar) minimum seviyede, HMF'in ise maksimum seviyede oluşacağı koşullar göz önüne alınarak belirlenmiştir.

Tepkime sonucu oluşan çözelti, 45 µm PVDF şırınga filtreleri kullanılarak filtre edilmiş, katalizörün ve olası katı ürünlerin ayrılması sağlanmıştır. Süzüntü, HPLC analizleri için standardın kalibrasyon derişim aralığı dikkate alınarak seyreltilmiş ve viallere transfer edilmiştir. Böylelikle, örnekler yüksek basınçlı sıvı kromatografi cihazında (Thermo Dionex Ultimate-3000 HPLC) analize hazır hale gelmiştir. Her bir analiz için enjeksiyon hacmi 10 µL'dir. Örnekler, UV ve Refraktif İndex (RID) detektörlerinde ve Phenomenex Rezex RHM şeker H⁺ (300 x 7,8) (HPX-87-H) tipi dolgulu HPLC kolonu kullanılarak analiz edilmiştir. Mobil faz olarak da 5 mM H₂SO₄ kullanılmıştır. Akış 0,6 ml/dk, kolon sıcaklığı 60°C ve refraktif indeks detektörü (RID) sıcaklığı 45°C olarak belirlenmiştir. İlk etapta, örneklerdeki glikoz ve fruktoz miktarını belirlemek için RI dedektörü kullanılmıştır (şekerlerin UV absorbansının çok düşük olmasından dolayı). Böylelikle, dönüşen glikoz miktarı kolayca hesaplanmıştır. Daha sonra aynı örnekler UV detektöründe üç farklı dalga boyunda (190 nm, 210 nm ve 284 nm) okutularak içindeki formik asit, levulinik asit, HMF ve furfural miktarları belirlenmiştir.

Glikoz dönüşümleri (4.1), ürün seçicilikleri (4.2), ürün verimleri (4.3) ve katalitik döngü frekansı (TOF) (4.4) aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Glikoz Dönüşümü (\%)} = \frac{\text{Giren Glikoz Mol} - \text{Çıkan Glikoz Mol}}{\text{Giren Glikoz Mol}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Ürün Seçiciliği (\%)} = \frac{\text{Oluşan Ürün Mol Sayısı}}{\text{Dönüşen Glikoz Mol Sayısı}} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\text{Ürün Verimi (\%)} = \frac{\text{Oluşan Ürün Mol Sayısı}}{\text{Giren Glikoz Mol Sayısı}} \times 100 \quad (4.3)$$

$$\text{TOF} = \frac{\text{Oluşan Fruktoz Mol Sayısı}}{\text{AlPcCl içindeki Al mol sayısı} \times \text{reaksiyon zamanı}} \quad (4.4)$$

4.3.2. Hidrotalsit Tipi Metal Oksitlerin Glikoz Oksidasyon Testleri

Belirlenen hedefler doğrultusunda başlangıçta farklı metal bileşik içeren (Mg-Al, Zn-Ce, Mn-Ce, Co-Al, Sr-Fe, Mg-Ce ve Sr-Al) hidrotalsit benzeri katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizör kurutma işlemi sonrasında yüksek aktivite gösteren 4 katalizörü (Mg-Al-450, Zn-Ce-450, Mn-Ce-450 ve Sr-Fe-450) kalsine edildikten sonra glikoz oksidasyonunda test edilmiştir.

Oksidasyon testleri 70°C’de, glikoz/katalizör oranı: 2/1 olarak 6 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Oksidant olarak %35’lik H₂O₂ çözeltisi kullanılmıştır. Eklenen oksidant konsantrasyonu için, glikozun tam oksidasyonu için gereken teorik O₂ miktarı hesaplanmış; bu miktarın % 250’si kadar O₂ sağlayacak, H₂O₂ solüsyonu eklenmiştir. Çözücü olarak etanol (% 99,9) kullanılmıştır. Reaksiyonlar 100 ml hacme sahip geri soğutuculu cam balon reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. İlk etapta belirlenen miktar ve oranlarda katalizör ve reaktant reaktöre yüklenmiş, 50 ml çözücü içerisine oksidant eklenmiş; reaktör ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosu içinde 500 rpm’de karıştırılmaya başlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığına ulaşıncaya kronometre başlatılmış, sıfır zamanında alınan örnekten sonra her iki saatte bir örnek alınmıştır. Alınan her örnek buz banyosunda soğutulmuş, 0,45 µm PVDF şırınga filtresi ile filtre edildikten sonra gerekli oranlarda seyreltilerek HPLC cihazında analiz etmek için hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörler arasında en yüksek performansı (en yüksek glikoz dönüşümü ve ürün verimi/seçiciliği) gösteren kalsine edilmiş katalizör ile Çizelge 4.4’te gösterilmiştir. Sentezlenen 13 farklı katalizör glikoz oksidasyonunda test edilmiş ve glikoz dönüşümü ile farklı metal kombinasyonu sonucu açığa çıkan ürünler değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.4. Sentezlenen heterojen katalizörler ve deneysel koşulları

Katalizörler		Kalsine Edilen Katalizörler
Mg-Al	Co-Al	Mg-Al-450
Zn-Ce	Sr-Al	Zn-Ce-450
Mn-Ce	Sr-Ce	Mn-Ce-450
Sr-Fe	Cu-Ce	Sr-Fe-450
Mg-Ce		
Deneysel Koşullar: Çözücü: Etanol, Oksidant: H ₂ O ₂ , Reaksiyon Sıcaklık: 70 °C, Reaksiyon Süresi: 0 saat, 2 saat, 4 saat ve 6 saat		

4.3.3. Mg-Al Hidrotalsitlerinin Glikoz Oksidasyon Testleri

Sentezlenen farklı Mg/Al oranlarına (1:6, 1:3, 1:1, 3:1 ve 6:1) sahip hidrotalsit benzeri katalizörler 100 ml hacime sahip geri soğutuculu cam balon reaktör içinde 70 °C’de, glikoz/katalizör oranı: 2/1 olarak 6 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Oksidant olarak % 35’lik H₂O₂ kullanılmıştır. Eklenen oksidant konsantrasyonu, glikozun tam oksidasyonu için gereken teorik O₂ miktarı hesaplanmış; bu miktarın % 250’si kadar O₂ sağlayacak, H₂O₂ çözeltisi baz alınarak belirlenmiştir. Çözücü olarak ise hem su hem de etanol (% 99,9) kullanılmıştır. Reaktör ısıtıcıly manyetik karıştırıcı üzerindeki yağ banyosu içinde 500 rpm’de karıştırılmaya başlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığına ulaşılnca kronometre başlatılmış, sıfır zamanında alınan örnekten sonra her iki saatte bir örnek alınmıştır. Alınan her örnek buz banyosunda soğutulmuş, 0,45 µm PVDF şırınga filtresi ile filtre edildikten sonra gerekli oranlarda seyreltilerek HPLC cihazında analiz etmek için hazırlanmıştır.

Katalizörün kalsinasyon sıcaklığını ve optimum reaksiyon koşullarını belirlemek için yapılan çalışmalar Çizelge 4.5’te gösterilmiştir. Katalizörler farklı sıcaklıklarda (450 °C, 650 °C ve 900 °C) kalsine edilmiştir. Farklı çözücü ortamı (su, su/etanol (50/50) ve etanol), farklı reaksiyon sıcaklığı (30 °C, 50 °C ve 70 °C), farklı katalizör/reaktant oranı (1/5, 1/2 ve 1/1) ve farklı oksidant miktarı (% 150, % 250 ve % 300) ile optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir.

Sentezlenen katalizörler ve en yüksek performans (en yüksek glikoz dönüşümü ve ürün verimi/seçiciliği) gösteren katalizör ile yapılan parametrik çalışmalar Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Sentezlenen heterojen katalizörler ve deneysel koşulları

En iyi Katalizör ile Yapılan Parametrik Çalışma					
Mg/Al	<u>Kalsinasyon</u> <u>Sıcaklığı</u>	<u>Çözücü</u>	<u>Sıcaklık</u>	<u>Katalizör/Glikoz</u>	<u>H₂O₂</u> <u>Miktarı</u>
6/1	450 °C	EtOH	30 °C	1/1	% 150
3/1	650 °C	EtOH/su	50 °C	1/2	% 250
1/1	900 °C	Su	70 °C	1/5	% 300
1/3	Deneysel Koşullar: Oksidant: H ₂ O ₂ , Reaksiyon Süresi: 6 saat				
1/6					

Glikoz oksidasyon reaksiyonunda reaktant dönüşüm ve ürün verim/seçicilik değerlerinin analizleri HPLC cihazı ile yapılmıştır. Filtrelenip seyreltilen her bir örnek viallere aktarılmış ve oto örnekleyici varlığında ICsep Coregel 87H3 (300 x 7,8 mm) organik asit kolonunu içeren Thermo Ultimate 3000 model yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC) ile, UV-Vis ve RI dedektörleri kullanılarak analiz edilmiştir. Enjeksiyon hacmi 20 µl'dir. Hareketli faz olarak, 8 mM seyreltik sülfürik asit kullanılmıştır. Akış hızı, 0,6 ml/dk, kolon sıcaklığı 60 °C ve RID sıcaklığı 45 °C'dir. Glikoz oksidasyonu sonucu açığa çıkan organik asitler (formik asit, asetik asit, levulinik asit) UV-Vis dedektörü ile glikoz ve fruktoz miktarları ise RID dedektörü ile belirlenmiştir.

Glikoz dönüşümü (X), ürün karbon verimleri (Y) ve seçicilikleri (S) aşağıda gösterilen (4.5), (4.6) ve (4.7) denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X (\%) = \frac{Giren\ Glikoz\ (mol) - \text{Çıkan Glikoz}\ (mol)}{Giren\ Glikoz\ (mol)} \times 100 \quad (4.5)$$

$$Y (\%) = \frac{\text{Üretilen Ürün}\ (mol) \times \text{Ürünün İçerdiği Karbon Sayısı}}{Giren\ Glikoz\ (mol) \times 6} \times 100 \quad (4.6)$$

$$S (\%) = \frac{\text{Üretilen Ürün}\ (mol) \times \text{Ürünün İçerdiği Karbon Sayısı}}{Reaksiyona\ Giren\ Glikoz\ (mol) \times 6} \times 100 \quad (4.7)$$

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Katalizör Karakterizasyonları

5.1.1. Ftalosiyanınlar ve Kobalt Oksim Karakterizasyonu

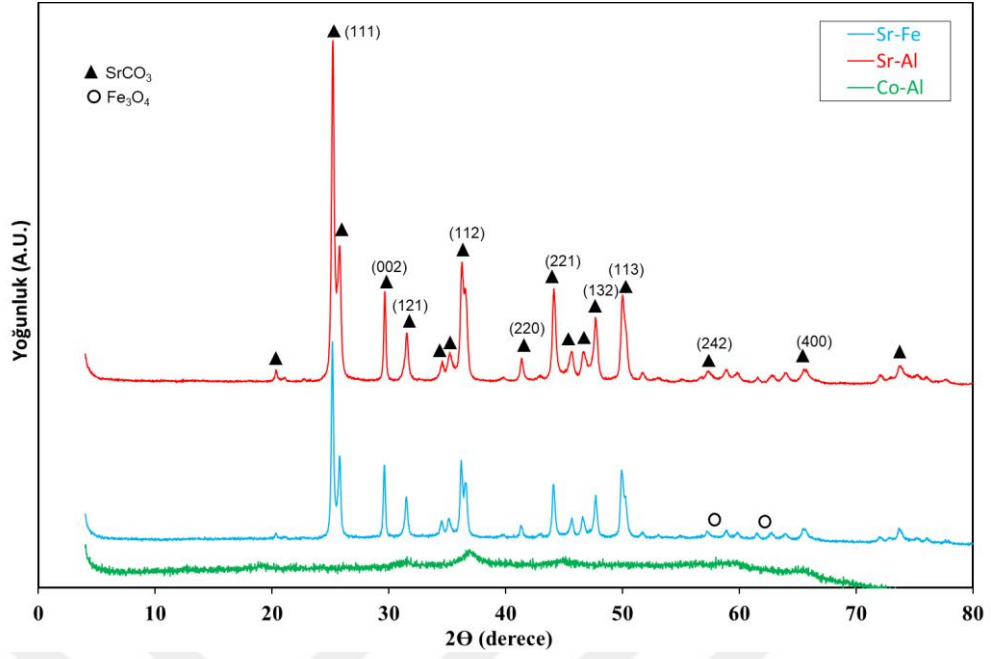
Al ve Sn içeren ftalosiyanınların dokusal özellikleri azot fizyosorpsiyon ve BET yöntemi ile belirlendi. Çizelge 5.1'de sadece AlPcCl ve SnPcCl₂ yüzey alanı ve gözenek çapı verilmiştir. Bu katalizörler çok düşük yüzey alanına ve çok küçük gözeneklere sahiptirler (nano gözeneklere sahip olabilir). Bu yüzden, diğer metal ftalosiyanınların yüzey alanaları ve gözenek yapıları muhtemelen yaklaşık olarak aynıdır. Metallerin titrasyon ile bulunan katalizörlerin toplam yüzey asit konsantrasyonu ve iyonik yarıçapları (Miessler ve Fischer, 2014) Çizelge 5.1 'de verilmiştir. AlPcCl molekülü en yüksek asitliğe sahip olurken Al⁺³ atomunda en küçük yarıçapa sahip olduğu görülmüştür (Wang ve ark., 2015). Bir molekülün Lewis asitliği, etkin yüzey yük yoğunluğu nedeniyle metalinin iyonik yarıçapındaki azalma ile artar (Wang ve ark., 2015). Bu ilişki, BPcCl ve dikobalt oksim katalizörü dışında doğrulanmıştır. Çünkü, B atomlarının farklı doğasından kaynaklı ve dikobalt oksim katalizöründe de eksenel koordinasyonda iki kobalt atomu bulunmaktadır.

Çizelge 5.1. Sentezlenen ftalosiyanın katalizörlerinin yapısal özellikleri

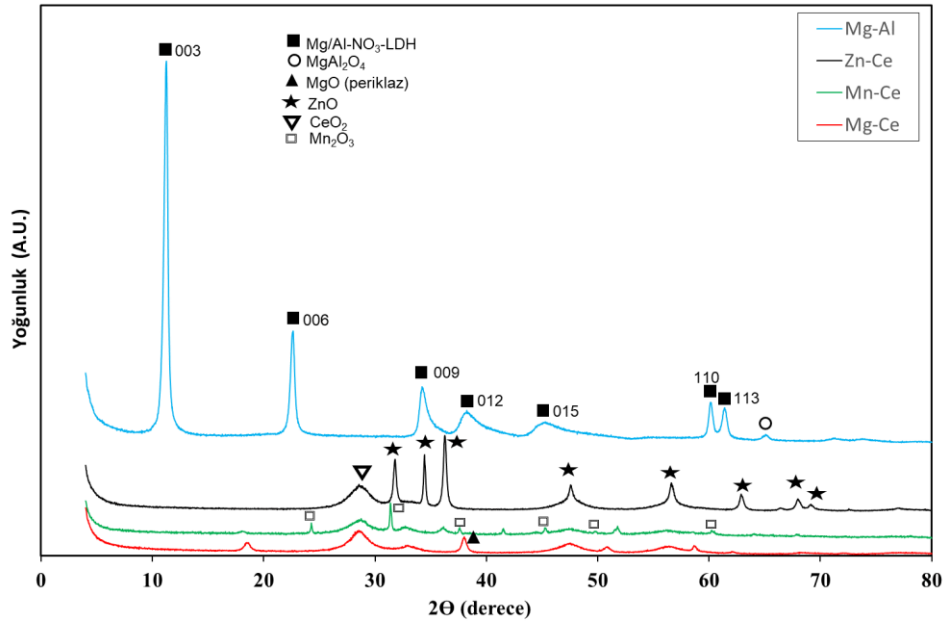
Katalizör	S _{BET} (m ² /gkat)	Gözenek Çapı	Metalin İyonik Çapı (pikometre)	Toplam Asitlik (mmol/g)
AlPcCl	< 14	< 14	118	3,01
SnPcCl ₂	< 7	< 7	145	2,38
FePcCl	-	-	156	0,74
BPcCl	-	-	82	2,76
ZnPcCl	-	-	142	2,41
Dikobalt Oksim	-	-	152	2,54

5.1.2. Hidrotalsit Tipi Metal Oksitlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen farklı metal oksitlerin XRD desenleri Şekil 5.1 ve 5.2’de verilmiştir. Literatür karşılaştırmaları ve özel yazılımlar ile kristal yapılar ve bunların dağılımları ayrıntılı bir şekilde belirlenmiştir. Sr-Fe içeren katalizörlerde (Sr-Fe ve Sr-Al) yoğun ve yüksek kristallikte hemen hemen saf SrCO_3 kristallerinin olduğu gözlemlenmiştir (Efthimiopoulos ve ark., 2019; Qian ve ark., 2012). Tüm difraksiyon pikleri saf ortorombik fazda stronsiyanat kristalini göstermektedir. Piklerin gürültüsüz sivri şekilleri nano boyutları işaret etmektedir. Sr-Fe katalizöründe çok düşük yoğunlukta Fe_3O_4 kristalinin varlığı fark edilmiştir. Stronsiyum içeren her iki örnekte de üç değerlikli geçiş metallerinin kristal pikleri görünmemektedir. Bunun nedeni ya Fe ve Al atomları yapıda ya amorf fazda bulunmakta ya da 5 nm’den daha küçük kristaller oluşturarak XRD analizinde ortaya çıkmamaktadır. Co-Al katalizörü ise tamamen amorf yapıda olup 5 nm üstü herhangi bir kristallik göstermemiştir. Şekil 5.1’de deseni verilen Mg-Al katalizörü ise aynı Sr bazlı örneklerde olduğu gibi çok temiz, saf ve yoğun kristalliktedir. Şekil 5.2’de belirtilen (012), (015), (110), and (113) düzlemlerindeki yansımalar rombohedral geometride hegzagonal latisin olduğunu diğer bir deyişle çift katmanlı magnezyum alüminyum nitrat kristal yapısını göstermekte olup bu yapı dışında çok düşük oranda magnezyum alüminat kristalleri de fark edilmektedir. Zn-Ce malzemesinde yoğun olarak ZnO ve seyrek olarak ise CeO_2 fark edilmiştir. Ce atomunun geniş iyonik çapı Zn ile beraber kristal yapı oluşturmasını engellemiştir. Mn-Ce katalizöründe yoğun Mn_2O_3 kristalleri, Mg-Ce katalizöründe hafif MgO ve CeO_2 kristalleri gözlemlenmektedir.



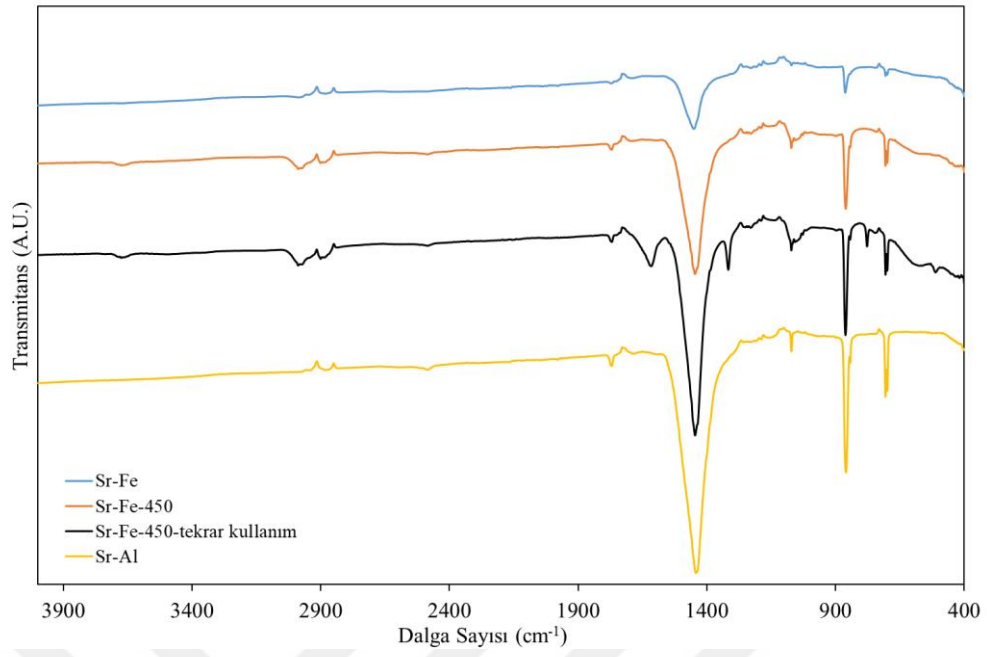
Şekil 5.1. Farklı metal oksitlerin XRD desenleri



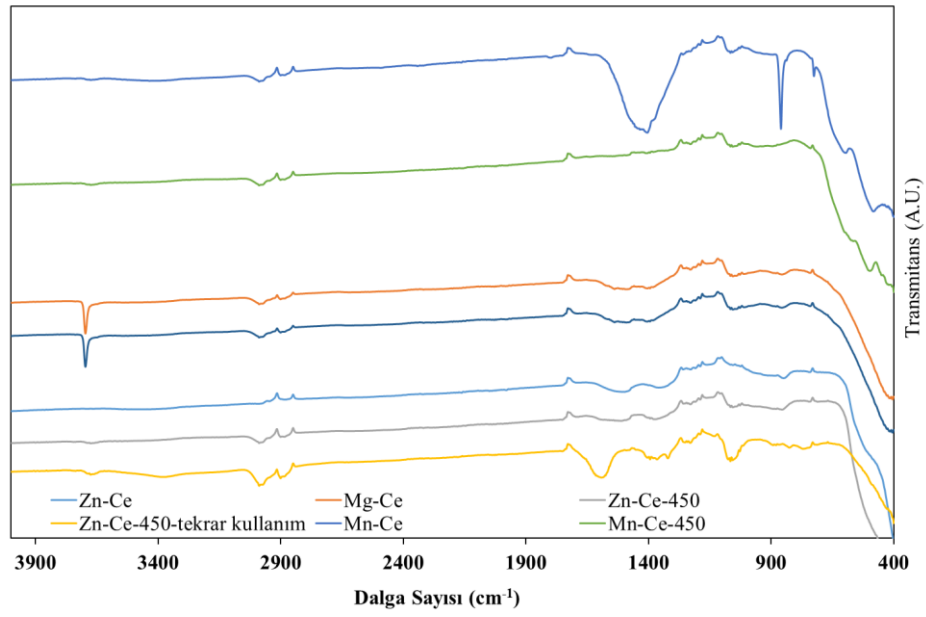
Şekil 5.2. Farklı metal oksitlerin XRD desenleri

Sentezlenen bimetalik katalizörlerin kalsinasyon öncesi, sonrası ve reaksiyon sonrası FT-IR spektrumları Şekil 5.3-5.5'te verilmiştir. Şekil 5.3'te Sr içeren katalizörlerin spektrumlarında 1435 ve 860 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları XRD analizi

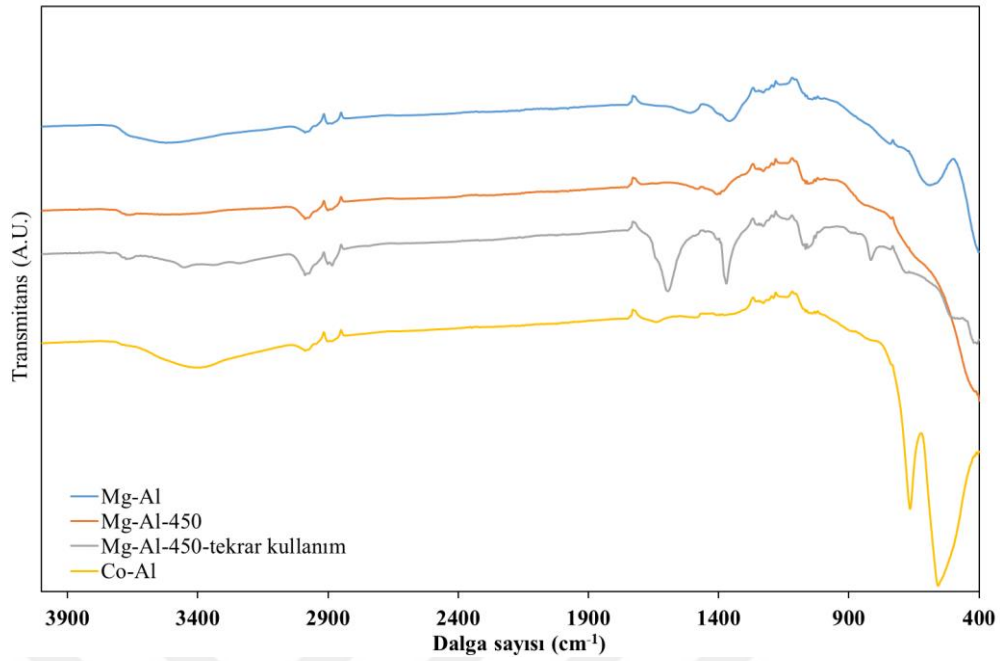
ile uyumlu bir şekilde SrCO_3 kristalinin karakteristik IR bantlarını göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrası dahi CO_3^{2-} gruplarında azalma görülmemiş yapıda kararlı bir şekilde varlığını korumuştur. Reaksiyon sonrasında ortamdan alınan katalizörün spektrumu da şekilde verilmiştir. Reaksiyona rağmen katalizör kararlı bir şekilde yapısını korumuştur. Tepkime sonrasında iki yeni bant belirmiş; 1621 ve 1317 cm^{-1} deki bantlar karbonil gruplarını işaret etmekte olup, katalizör yüzeyine adsorplanan ürünlerden geldiği düşünülmektedir. Şekil 5.4'te Ce içeren katalizörlerin, kalsinasyon öncesi/sonrası ve reaksiyon öncesi/sonra FT-IR spektrumları verilmektedir. Mn-Ce katalizöründe 1417 ve 860 cm^{-1} 'de Sr katalizörlerinde olduğu gibi CO_3^{2-} gruplarının varlığı görülmektedir. Ancak 450°C 'de uygulanan kalsinasyon işlemi sonrasında bu gruplar varlığını kaybetmiş, katalizör yüksek sıcaklık işlemiyle yapısını bozmuştur. Bu sonuç CO_3^{2-} gruplarının katalizör Mn-Ce yapısı içinde kararlı bir şekilde yer almadığını, kolayca yüzeyden ayrılabilirdiğini göstermiştir. Zn-Ce katalizöründe ise önemli bir bant yokken, reaksiyon sonu analizde, tepkime esnasında yüzeye adsorplanan oksidasyon ürünleriyle bazı bantlarda artış görülmüştür. Şekil 5.5'te Al içeren katalizörlerin, kalsinasyon öncesi/sonrası ve reaksiyon öncesi/sonra FT-IR spektrumları verilmektedir. Co-Al ve Mg-Al katalizörlerinin yapısında dikkate değer organik grup bulundurmadığı ve tepkime esnasında yüzeye ürünlerin adsorplandığı anlaşılmıştır.



Şekil 5.3. Sr içeren bimetalik katalizörlerin FT-IR spektrumları



Şekil 5.4. Ce içeren bimetalik katalizörlerin FT-IR spektrumları

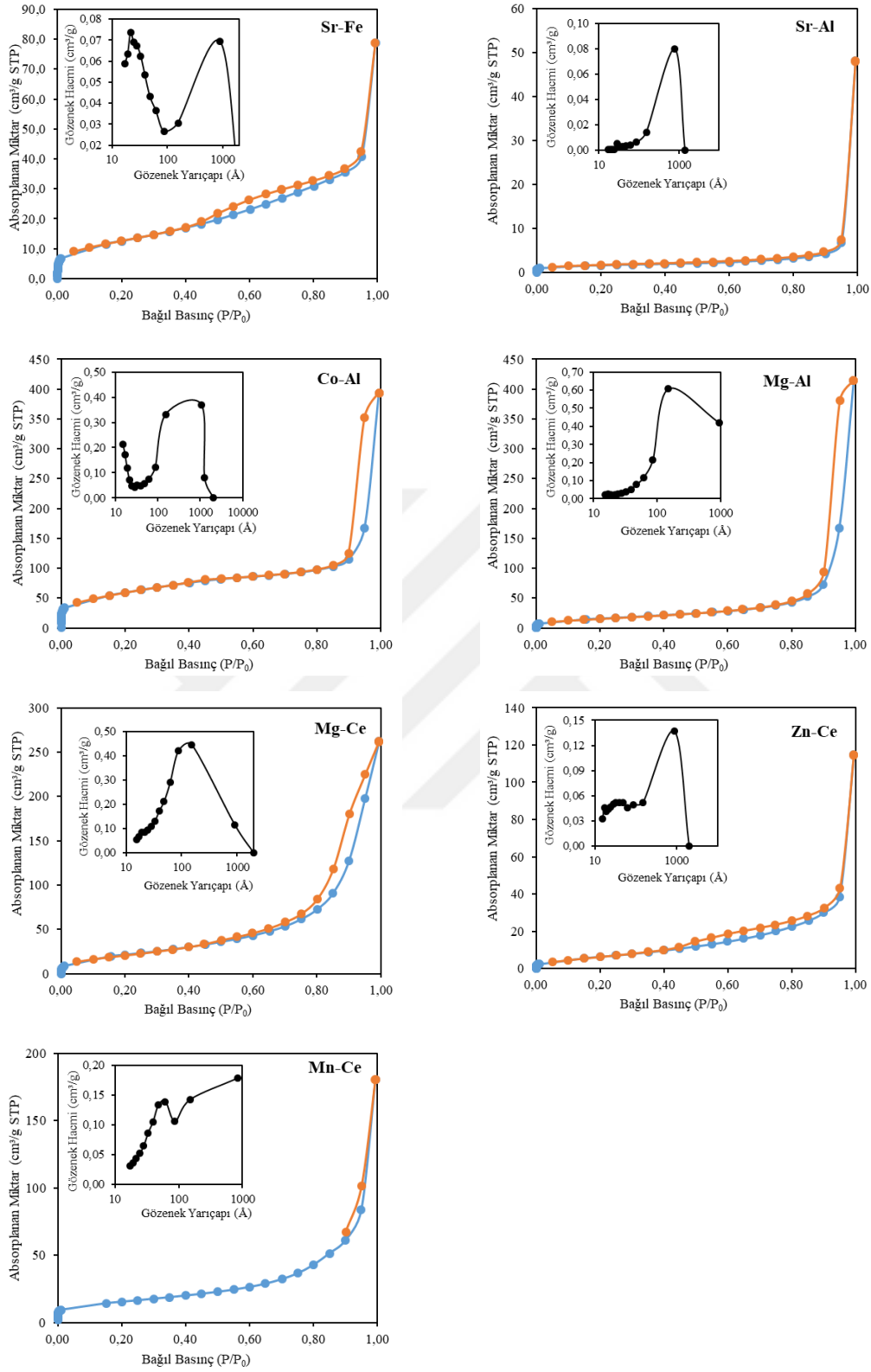


Şekil 5.5. Al içeren bimetalik katalizörlerin FT-IR spektrumları

Bimetalik katalizörde 77 K'deki N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm ölçümleri bu malzemelerin gözenekliliği ve yapısı üzerinde iki farklı metal grubunun beklenen sinerjik etkisini göstermiştir (Şekil 5.6). Bimetalik katalizörlerin tümü, tipik bir *Tip II* izoterm adsorpsiyon eğrisi göstermiştir. Az miktarda adsorpsiyon (N₂) ile çok düşük bağıl basınç aralığında meydana gelen tek tabakalı adsorpsiyon, tüm katalizörlerin mikro gözenekler içerdiğine işaret etmektedir. Adsorplanan N₂ miktarı, artan P/P₀ ile kademeli olarak, ancak P/P₀ > 0,9 olduğunda keskin bir şekilde artmış, bu da tüm katalizörlerin mikro ve makro gözenekler içerdiğini göstermektedir. Ayrıca, özellikle 3 bimetalik katalizör (Sr-Fe, Mg-Ce, Zn-Ce) için P/P₀'da 0,4 ila 0,9 arasında belirgin bir *Tip H3* histerezis döngüsü oluşmuştur; bu da, N₂ mezo ve makro gözeneklere adsorbe edildiğinde kılcal aglomerasyonda karşılaşılan yaygın bir durumdur. Bu sonuç, bahsedilen katalizörlerin gözeneklerinin çoğunlukla mezo gözeneklerden oluştuğu ve bazı mikro gözenekler ve makro gözenekler içerdiği anlamına gelmektedir. Bu mezogözenekli özellikler, yarık şekilli gözenekler, geniş gözenek boyutu dağılımı ve yüksek adsorpsiyon enerjisi anlamına gelir. Histerezis döngüleri Al içeren katalizörler için P/P₀ > 0,9'a kaymıştır, bu da onların hafif mezo gözenekli içeriklerini göstermektedir. Oysa, Sr-Al katkılı katalizör, gözenek yapısının mezogözenekliliğine atfedilen neredeyse hiçbir

histerezis döngüsü göstermemiştir. Sr-Fe katkılı bimetalik katalizör en dar gözenek boyutu dağılımı ile alt mezo gözenekli bölgede olduğunu, diğer katalizörlerin dağılım modellerinin çok daha geniş olduğunu göstermiştir. Bu, Sr-Fe katkılı bimetalik katalizörün diğerlerine kıyasla daha düzgün bir şekilde paketlenildiğini göstermektedir. Mezopor bölgesinde gözenek boyutuna sahip olmak, yalnızca daha geniş bir difüzyon yolu sağlamakla kalmaz, aynı zamanda glikoz oksidasyon reaksiyonunda daha büyük ara moleküller için daha büyük bir alan da sağlayabilir. Öte yandan, mikro gözenek tıkanması nedeniyle katalizör deaktivasyonunun, katalizörler içinde ekstra mikro gözenek açıklıkları ortaya çıkaran mezogözeneklerin varlığı ile azaldığı düşünülmektedir.





Şekil 5.6. Farklı metal oksitlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon İzotermli

Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi Çizelge 5.2’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek yüzey alanı değeri Co-Al katalizöründe elde edilmiştir. Ayrıca Co-Al katalizöründe yaklaşık % 15 oranında mikrogözenek alanının da olduğu görülmektedir. Diğer katalizörlerde ise mikrogözenek alanı bulunmamakla beraber tüm yüzey alanı dış yüzey alanıdır. Sr-Al ve Zn-Ce katalizörlerinde ise son derece düşük yüzey alanı ve makrogözenekler tespit edilmiştir.

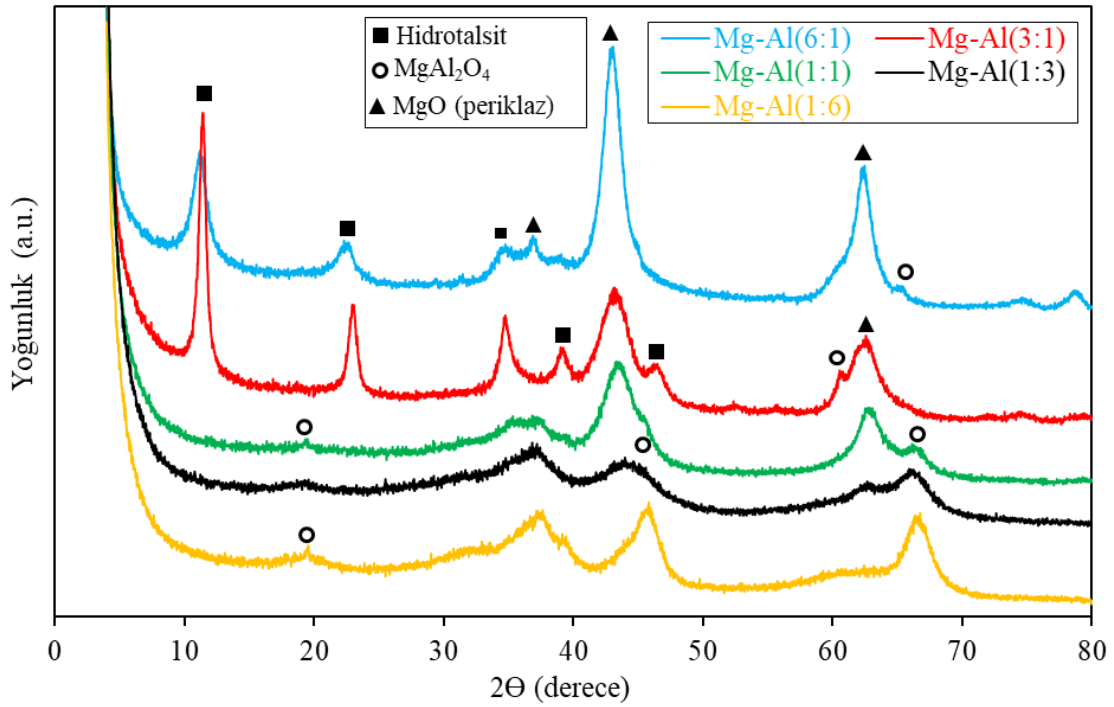
Çizelge 5.2. Farklı Metal Oksitlerin yapısal analiz sonuçları

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	B.J.H. Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Dış Yüzey Alanı (m ² /g)
Sr-Fe	44,6	10,9	0,12	44,6
Sr-Al	5,37	55,4	0,07	3,59
Co-Al	208	11,7	0,61	169
Mg-Al	56,9	45,1	0,64	56,9
Mg-Ce	78,1	20,6	0,41	78,1
Zn-Ce	12,0	59,2	0,18	12,0
Mn-Ce	54,4	20,5	0,28	54,4

5.1.3. Mg-Al Hidrotalsitlerin Karakterizasyonu

Farklı Mg/Al oranlarında sentezlenmiş ve kalsine edilmiş hidrotalsit benzeri yapıların XRD desenleri Şekil 5.7’de verilmiştir. Her bir katalizörün kendi oranları çerçevesinde literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Daza ve ark., 2010; Özcan ve ark., 2019). Bu yapıların XRD desenleri incelendiğinde; Mg-Al(6:1) katalizörünün, yapısında 3 farklı kristal fazını (Hidrotalsit ($2\theta=12^\circ, 23^\circ, 35^\circ$), Magnezyum-Alüminat ($2\theta=65^\circ$), Magnezyum Oksit/Periklaz ($2\theta=37^\circ, 43^\circ, 63^\circ$)) içerdiği görülmektedir. Mg-Al(3:1) katalizörü ise yüksek yoğunlukta hidrotalsit kristal yapısına ($2\theta=12^\circ, 23^\circ, 35^\circ, 40^\circ$ ve 47°) sahiptir. Sadece $2\theta=43^\circ$ ve 63° ’lerde Magnezyum Oksit/Periklaz kristalinin varlığı farkedilmektedir. Mg-Al(6:1) katalizörüne kıyasla Mg/Al oranı düştükçe hidrotalsit kristallerinin pik yükseklikleri artmış; MgO kristallerinin yoğunluğu ise önemli ölçüde

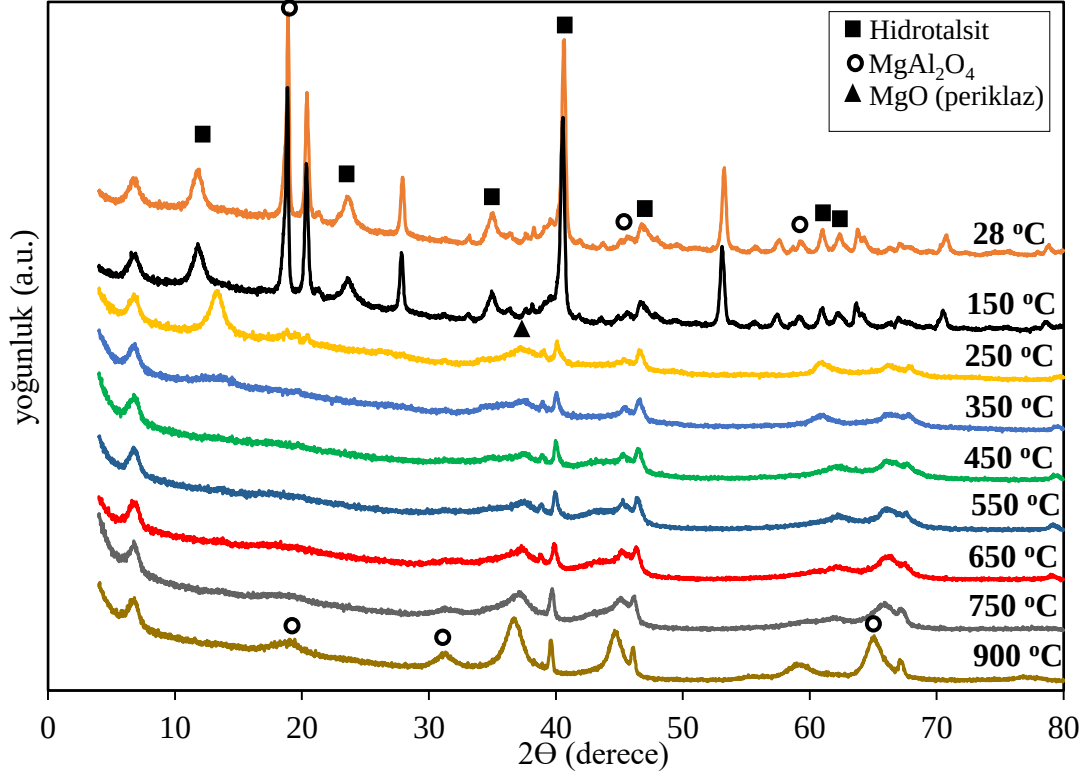
düşmüştür. Literatürde de benzer yorumlar bulunmaktadır (Özcan ve ark., 2019). Magnezyum-alüminyum oksitler için saf hidrotalsit yapısı Mg/Al 2-4 ağırlık % aralığında elde edilmektedir (Reichle, 1986). Bu aralık dışında hidrotalsit kristal fazlarının yoğunluğu düşerken diğer kristal fazların yoğunluğu artmaktadır. Mg-Al(6:1) katalizöründe de benzer durum açıkça görülmektedir. Magnezyum oranının artması ile MgO kristalleri alüminyumlardan uzaklaşarak ayrı MgO/periklaz kristal fazını oluşturmuştur. Diğer katalizörler ise hidrotalsit yapısından ciddi anlamda uzaklaşarak magnezyum-alüminat ya da periklaz kristal fazlarına geçiş yapmıştır. Mg-Al(1:1) katalizöründe magnezyum atomları alüminyumlar ile beraber çok düşük kristallikte Magnezyum-Alüminat ($2\theta=20^\circ$ ve 65°) yapısı göstermiş ancak bunun yanında yüksek oranda da Magnezyum Oksit/Periklaz ($2\theta=37^\circ$, 43° , 63°) kristallerinin varlığı fark edilmiştir. Mg-Al(1:3) katalizöründe kristallik düşük seviyede ya da XRD analizi sonucunda belirlenemeyen 5 nm altı kristal fazları bulunmaktadır. Tespit edilen kristal fazları Magnezyum-Alüminat ($2\theta=44^\circ$, 63° ve 65°) ve Magnezyum Oksit/Periklaz ($2\theta=37^\circ$)'tir. Mg-Al(1:6) katalizöründe beklenildiği gibi yoğun oranda Magnezyum-Alüminat ($2\theta=20^\circ$, 45° ve 65°) yapısı, düşük yoğunlukta ise Magnezyum Oksit/Periklaz ($2\theta=37^\circ$) yapısı elde edilmiştir. Katalizörlerin Mg/Al oranı düştükçe [Mg/Al =3] oranından itibaren) hidrotalsit yapısından uzaklaşıldığı ve Magnezyum-Alüminat kristallerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 5.7. Farklı Mg/Al oranlarında sentezlenmiş hidrotalsit benzeri yapıların XRD desenleri

Mg-Al(3:1) katalizörünün (kurutma sonrası ve kalsinasyon öncesi) farklı sıcaklıklarda alınan XRD desenleri Şekil 5.8’de verilmiştir. Oda sıcaklığı ve 150 °C’deki desenlerde yoğun kristallik açıkça görülmektedir. Kristal fazların dağılımı incelendiğinde ise Şekil 5.10’da da bahsedildiği gibi, Mg-Al (3:1) yapısındaki yoğun hidrotalsit kristallliği bu iki sıcaklıkta da gözlemlenmiştir. Sıcaklık 250 °C’ye ulaştığında kristal pikleri azalmış; bu sıcaklıktan sonra da 350 °C’ye kadar kristal yapı amorf doğru geçiş yapmıştır. Sıcaklık 750 °C’ye ulaştığında kristal yoğunluğunda herhangi bir değişim gözlemlenmemiş ancak 900 °C’deki desende seyrek olarak magnezyum oksit/periklaz (37°) ve hidrotalsit ($2\theta = 40^\circ$ ve 47°), yoğun olarak ise magnezyum alüminat ($2\theta = 20^\circ$, 32° , 59° ve 65°), pikleri elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça malzemenin hidrotalsit yapısının bozulduğu ve kristal yapısının amorf doğru yöneldiği gözlemlenmiştir. Bu katalizörün kalsine edilmiş formunun Şekil 5.7’de der alan deseni ile Şekil 5.8’de 450 °C’de alınan desenlerinin birbirinden farklı olduğu ve ikinci grafikteki desenin kristallığının düşük olduğu gözlemlenmektedir. Bu sonuç HT-XRD analizi esnasında sıcaklık değişiminin hızından ve örneğin ulaşılan sıcaklıkta çok kısa bir süre bekletilmesinden

kaynaklanmaktadır. Örnek kalsinasyon esnasında hedef sıcaklığa kademeli olarak ulaşıp o sıcaklıkta 5 saat boyunca bekletilmektedir. Daha sonra ise yine kademeli bir şekilde oda sıcaklığına getirilmektedir.



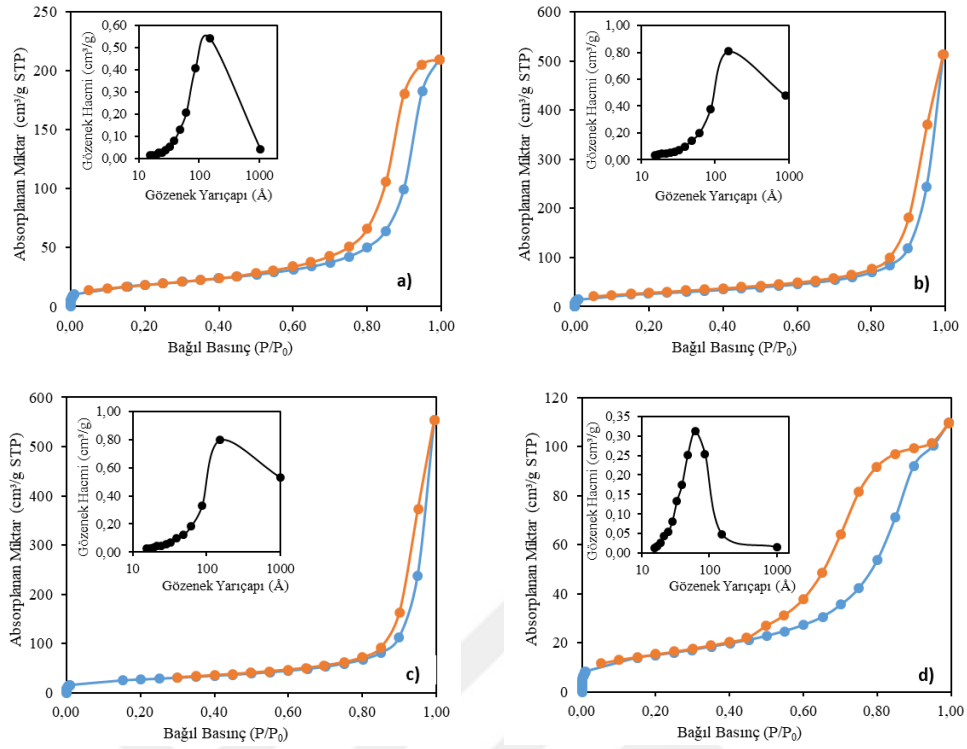
Şekil 5.8. Mg-Al (3:1) katalizörünün farklı sıcaklıklarda HT-XRD desenleri

Farklı Mg-Al (1:6, 1:3, 1:1, 3:1 ve 6:1) oranlarına sahip sentezlenen hidrotalsit benzeri katalizörlerin dokusal özellikleri Çizelge 5.3' te verilmiştir. Mg/Al oranındaki azalmayla (1:6'ya kadar) spesifik yüzey alanında sürekli bir artış olduğu gözlenmiştir. Mg-Al(3:1)'in kalsinasyon sıcaklığını 450 °C'den 650 °C'ye yükseltildiği zaman, yüzey alanı ve gözenek çapı yaklaşık olarak % 50 oranında artmıştır, gözenek hacmi ise iki katından fazla artmaktadır. Ancak kalsinasyon sıcaklığı 900 °C' ye yükseldiğinde bu katalizörün yapısının çok fazla değişmediği görülmüştür.

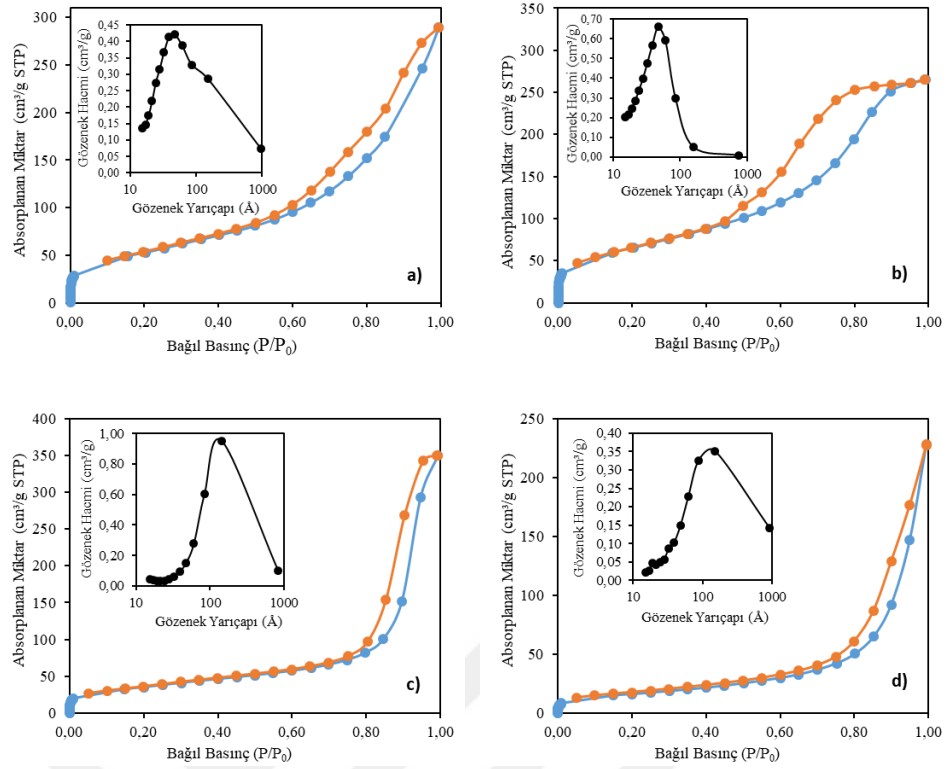
Çizelge 5.3. Farklı oranlarda sentezlenen hidrotalsit benzeri yapıların yapısal ve elementel analiz sonuçları

Katalizörler	BET Yüzey Alanı (m²/g)	B.J.H. Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm³/g)	Dış Yüzey Alanı (m²/g)
Mg-Al(1:6)	189	9,50	0,448	189
Mg-Al(1:3)	232	7,07	0,411	232
Mg-Al(1:3)-K	57,6	24,5	0,353	57,6
Mg-Al(1:1)	124	17,4	0,542	120
Mg-Al(3:1)	64,7	20,0	0,324	64,7
Mg-Al(3:1)-650	93,1	34,1	0,793	93,1
Mg-Al(3:1)-900	93,4	36,7	0,858	90,1
Mg-Al(6:1)	52,8	12,9	0,170	52,8

Sentezlenen katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları Şekil 5.9 ve 5.10’ da verilmiştir. Katalizörlerin tümü, mezogözenekli karakter, yarık şekilli gözenekler, geniş gözenek boyutu dağılımı ve yüksek adsorpsiyon enerjisi anlamına gelen Tip H3 histerezis döngüsüne sahip Tip IV izotermi olduğunu göstermiştir (Zi ve ark., 2015). Gözeneklerin çoğu mezogözenek aralığında dağılmıştır. Az miktarda da makro gözenek gözlenmiştir.

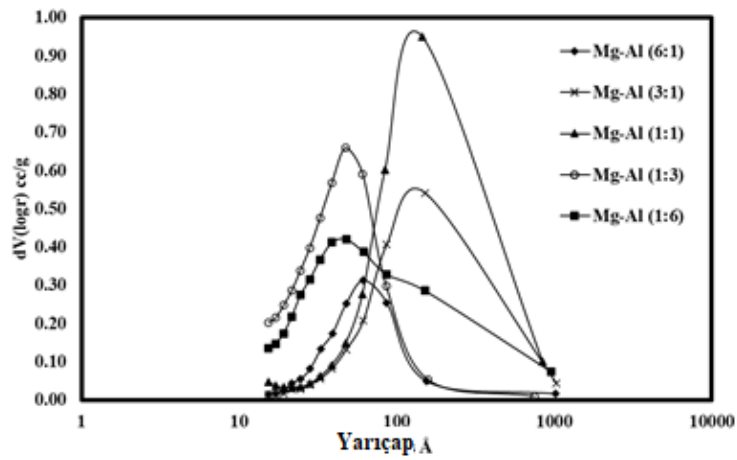


Şekil 5.9. N₂ Hidrotalsit benzeri katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi (a) Mg-Al(3:1) b) Mg-Al(3:1)-650 c) Mg-Al(3:1)-900 d) Mg-Al(6:1)



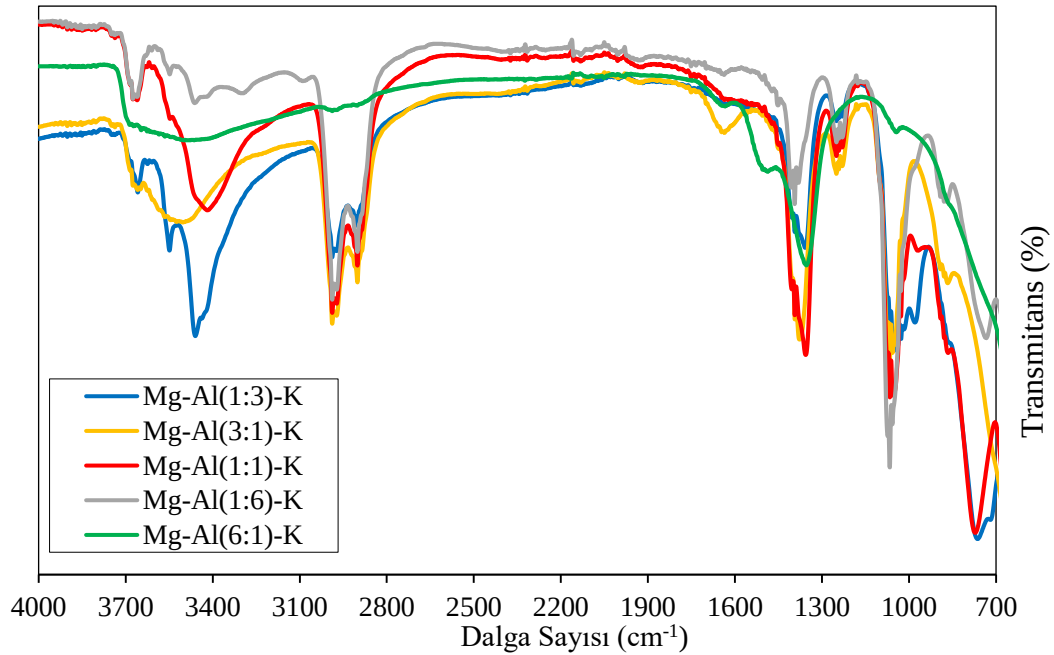
Şekil 5.10. N₂ Hidrotalsit benzeri katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon İzotermi (a) Mg-Al(1:6) b) Mg-Al(1:3) c) Mg-Al(1:1) d) Mg-Al(1:3)-K

Mg-Al (1:3), alt mezogözenek bölgesinde en dar gözenek boyutu dağılımını sergilerken, diğer katalizörlerin dağılım modelleri çok daha geniştir. Bu, Mg-Al (1:3)'ün diğerlerine kıyasla daha düzgün bir şekilde paketlenmiş olduğunu göstermektedir (Şekil 5.11).



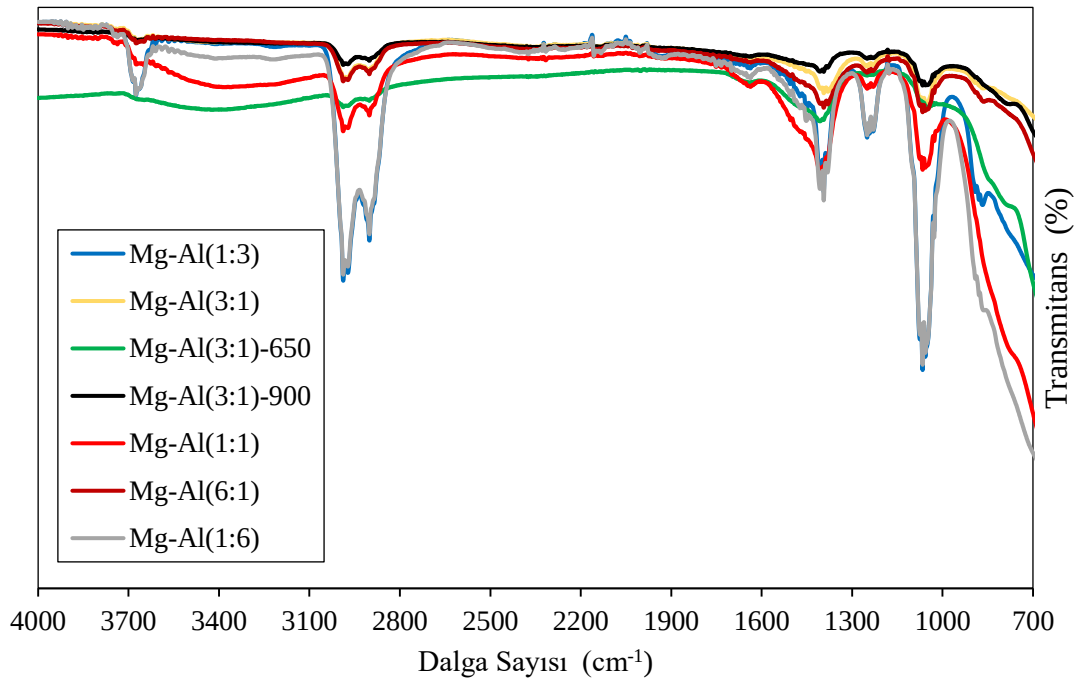
Şekil 5.11. BJH farklı Mg-Al oranına sahip katalizörlerin gözenek boyutu dağılımları

Farklı Mg/Al oranlarında sentezlenmiş hidrotalsit benzeri yapıların kurutma sonrası FT-IR spektrumları Şekil 5.12’de verilmiştir. Her bir katalizörün kendi oranları çerçevesinde literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. (Caldeira ve ark., 2010; Zeng ve ark., 2015). Mg-Al(1:1), Mg-Al(1:3) ve Mg-Al(1:6)’da görülen 3698 cm^{-1} ’deki absorpsiyon bandı Metal-OH (Mg-OH ve Al-OH gibi) bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu bölgelerin alüminyum tarafında Lewis asit merkezleri, Mg tarafında ise hem bazik hem de oksitleyici merkezler oluşturduğu düşünülmektedir. Bu bant hidrotalsit yapısına sahip Mg-Al(3:1) ve Mg-Al(6:1) katalizörlerinde bulunmamaktadır (Önal ve ark., 2004; Wang ve ark., 2019). Fizisorplanan, ara fazlar arası bulunan ve Metal-O-H bağlarından kaynaklanabileceği düşünülen absorpsiyon bantları ise $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunmaktadır. 2980 cm^{-1} ’de bulunan keskin absorpsiyon bantları ise, Mg-Al yapısına bağlı karbonat iyonlarının suya hidrojenle bağlanmasıyla oluşan $\text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca yine $1350\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ bantları da yapıdaki CO_3^{2-} lardan kaynaklanmaktadır. Mg-Al(3:1)’de gözlemlenen 1646 cm^{-1} ’deki bant kristal su varlığından kaynaklanan H-O..H titreşimleridir. 1250 ve 1066 cm^{-1} ’de elde edilen bantlar eter gruplarının simetrik-asimetrik gerilme hareketleridir.



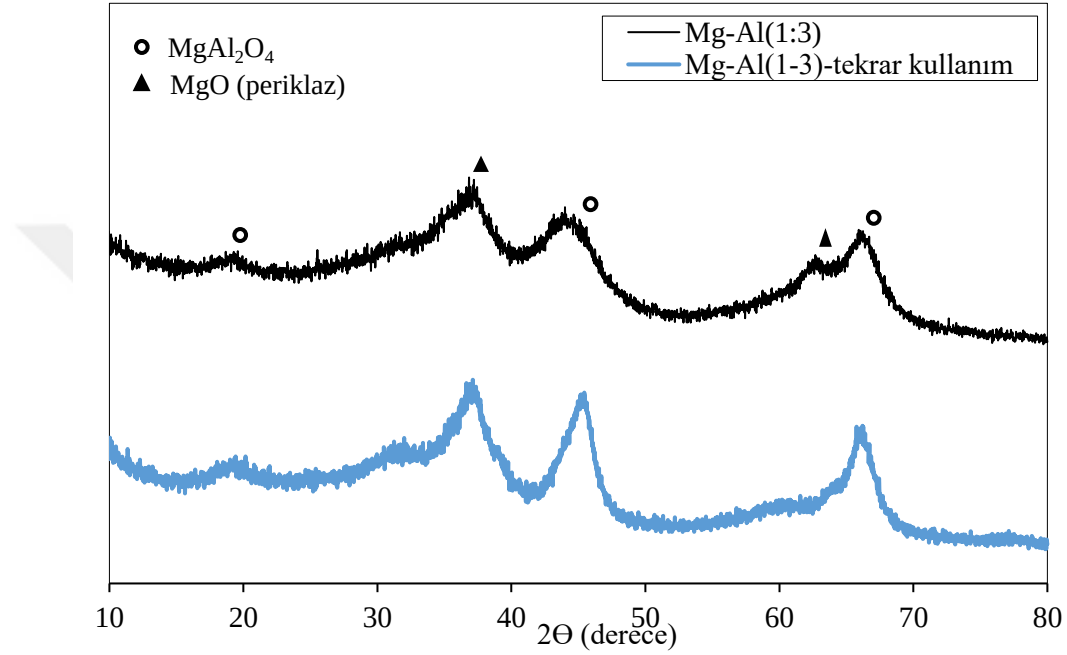
Şekil 5.12. Farklı oranlarda sentezlenmiş hidrotalsit benzeri yapıların kurutma sonrası alınan FT-IR spektrumları

Farklı Mg/Al oranlarında sentezlenmiş katalizörlerin kalsinasyon sonrası alınan FT-IR spektrumları Şekil 5.13'te verilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrasında Mg-Al(1:1)'de Metal-OH bağlarının (3698 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı) şiddetinin azaldığı, Mg-Al(1:3) ve Mg-Al(1:6) katalizörlerinde ise şiddetini koruduğu gözlemlenmektedir. Mg-Al(3:1) ve Mg-Al(6:1) katalizörlerinde ise bu bağların şiddeti çok düşük hale gelmiştir. 2901 ve 2980 cm^{-1} 'de bulunan keskin absorpsiyon bantları da ($\text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ gerilmeleri), Mg-Al(1:3) ve Mg-Al(1:6)'da şiddetini korurken diğer katalizörlerde kalsinasyon sonucu önemli ölçüde azalmalar göstermiştir. Benzer sonuç 1390 , 1250 ve 1066 cm^{-1} yakınlarında görülen bantlarda da (yapıdaki CO_3^{2-} lar) elde edilmiş; sadece 1390 cm^{-1} 'de Mg-Al(1:3) ve Mg-Al(1:6)'ya ek olarak Mg-Al(1:1) de şiddetini korumuştur. Bu sonuçlardan, katalizörlerin, hidrotalsit yapısından magnezyum-alüminat yapısına yaklaştıkça, yüksek sıcaklıklara maruz kalsalar dahi yapılarındaki reaktif merkez olmaları beklenen Metal-OH ve CO_3^{2-} gruplarını korudukları anlaşılmaktadır. Mg-Al(3:1) katalizöründe farklı kalsinasyon sıcaklıklarının FT-IR spektrumlarına etkisi de gösterilmektedir. 650 ve $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çoğu bantlar yok denecek kadar azalmış ve yapıda sadece metal oksitlerin kaldığını göstermiştir.



Şekil 5.13. Farklı oranlarda sentezlenmiş ve kalsine edilmiş hidrotalsit benzeri yapıların FT-IR spektrumları

Şekil 5.14'te Mg-Al(1:3) katalizörü ile reaksiyonda tekrar kullanılan Mg-Al(1:3) katalizörlerinin XRD desenlerinin karşılaştırılması verilmiştir. İki katalizörün de aynı kristal yapıya sahip olduğu fakat tekrar kullanılan katalizörün daha yüksek yoğunluğa sahip olduğunu bunun nedeni de reaksiyon sırasında MgO kristallerinin genişlemesi olabilir.



Şekil 5.14. Mg-Al (1:3) ve Mg-Al (1:3)-tekrar kullanım katalizörlerinin XRD desenleri

5.2. Reaksiyon Testleri

5.2.1. Glikoz Dehidrasyonu ve İzomerizasyonu

İlk etapta, katalizörün aktivitesini ve ürün seçiciliğine olan etkisini incelemek için glikoz dehidrasyonu katalizörsüz ortamda 130°C ve DMSO çözücüsü içinde gerçekleştirilmiştir. Yüksek oranda glikoz dönüşümü elde edilmesine rağmen ürünlerin verimleri çok düşük kalmıştır. Bu durumun glikozun, polimer ve hümin gibi ürünlere dönüşmüş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Glikoz dönüşümünün yüksek olmasının nedeni; DMSO'nun hem çözücü hem de katalizör olarak davranmasıdır.

Yapısındaki S=O bağlarından dolayı proton verici olarak görev yapar ve şekerlerin yapısında bulunan hidrojen bağlarının kırılmasına neden olur (Amarasekara ve ark., 2008; Mellmer ve ark., 2019). Fakat, DMSO'nın katalizör rolü seçici bir ürünün oluşmasını sağlayamamaktadır. Bu yüzden, bir katalizör varlığında yüksek seçicilikte bir ürün elde edilmesi için gerekli deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Polar aprotik çözücü olan DMSO içerisinde farklı homojen metal tuzları, glikozun dehidrasyonunda test edilmiştir. Kullanılan metal tuzları; Kalay (II) Klorür (SnCl_2), Kobalt (II) Klorür (CoCl_2), Bakır (II) Klorür (CuCl_2), Çinko (II) Klorür (ZnCl_2), Seryum (III) Klorür (CeCl_3), Demir (III) Klorür (FeCl_3) ve Alüminyum (III) Klorür (AlCl_3)'dür. Bu metal tuzları literatür araştırmalarının ışığında asitlik dereceleri ve dehidrasyon reaksiyonlarında literatürdeki aktivitelerine bağlı olarak seçilmiştir. Çizelge 5.4'te glikoz dönüşümü, HMF, formik asit, furfural, levulinik asit ve fruktoz verim yüzdeleri verilmiştir. En yüksek glikoz dönüşümleri (%99,9) SnCl_2 ve AlCl_3 katalizörleri ile elde edilmiştir. Diğer homojen katalizörler kullanılarak elde edilen glikoz dönüşümleri de sırasıyla %96,57 (CuCl_2), %96,32 (ZnCl_2), %96,18 (FeCl_3), %65,10 CeCl_3 ve %46,08 (CoCl_2) olarak bulunmuştur. Glikoz dönüşümü katalizörün Lewis asitlik şiddetine göre değişmektedir. Katalizörün Lewis asitliği arttıkça glikoz dönüşümü artmaktadır. Atomik yarıçap azaldıkça Lewis asitliği artmaktadır. Dolayısıyla, yüksek Lewis asitliğe sahip olan SnCl_2 ve AlCl_3 katalizörlerinde yüksek glikoz dönüşümü elde edilmiştir.

Glikoz dehidrasyonu sonucu petrol ve türevlerinin üretiminde önemli bir ara madde olan HMF açığa çıkmaktadır. En yüksek HMF verimi % 63,2 AlCl_3 homojen katalizörü ile elde edilmiştir (Çizelge 5.4). Katalizörün Lewis asitliğine bağlı olarak ürün seçiciliği değişmektedir. AlCl_3 metal tuzundaki Lewis katyonları (Al^{3+}) glikozun izomerleşmesini sağlayarak oluşan furanoidler DMSO varlığında ve Cl^- iyonlarının etkisi ile 5-HMF'ye dönüştü. SnCl_2 ile yüksek glikoz dönüşümü elde edilirken HMF verimi (%5,24) çok düşük kalmıştır. Bunun nedeni; reaksiyon sonunda çözeltinin koyu kahverengi olduğu görülmüştür bu da çözünür polimerlerin ve hüminlerin oluştuğunu göstermektedir. Seryum ve kobalt tuzlarının aktivitesinin düşük olmasının nedeni ise zayıf asit özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Glikoz dönüşümünde test edilen CuCl_2 katalizörü ile ise %15,0 formik asit elde edilmiştir. Bunun nedeni; glikoz dönüşümünde

oluşan fruktofuranozların retro-aldol reaksiyonu gerçekleşip ve keto-enol reaksiyonu olarak ilerleyip formik asit elde edilmesidir.

Çizelge 5.4. Farklı metal klorürlerin DMSO'da glikoz dehidrasyonu üzerindeki performansları (130 °C, 3 saat, Katalizör/Glikoz Oranı=1/5, ağı./ağı.)

Dönüşüm (%)		Verim (%)				
Katalizör	Glikoz	Fruktoz	HMF	Levulinik Asit	Formik Asit	Furfural
AlCl ₃	99,9	0,36	63,2	2,09	1,73	0,21
CoCl ₂	46,1	-	4,61	3,05	-	-
CuCl ₂	96,6	1,57	0,19	3,38	15,0	-
ZnCl ₂	96,3	0,71	5,46	2,82	-	-
CeCl ₃	65,1	-	2,12	-	3,66	-
FeCl ₃	96,2	0,27	0,80	0,44	-	-
SnCl ₂	99,9	0,36	5,24	0,48	0,73	0,08

Farklı metal tuzları ile yapılan reaksiyon testlerinden sonra yüksek glikoz dönüşümü ve yüksek HMF seçiciliği sağlayan metaller belirlenmiştir. Bu metalleri (aktif merkezleri) içeren farklı moleküler yapıdaki organik-metal kompleks katalizörler glikoz dehidrasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Bu katalizörler ile yapılan glikoz dehidrasyon reaksiyonu sonuçları Çizelge 5.5'te gösterilmiştir. En yüksek glikoz dönüşümü SnPcCl₂ (%99,9) ve AlPcCl (%99,6) katalizörleri ile elde edilmiştir. Diğer katalizörler kullanılarak elde edilen şeker dönüşümleri sırasıyla %89,9 (BPcCl), %67,2 (ZnPc), %62,1 (Di-Kobalt Oksim), % 1,8 (FePcCl) ve % 11,2 CoPc)'dir. Yüksek Lewis asitliğine sahip olan metallerin organik-metal kompleks yapılarda da etkili olduğu görülmüştür. En yüksek HMF verimini olan % 53 ise AlPcCl katalizöründe elde edilmiştir. Al³⁺ iyonunun güçlü Lewis asitliği ve küçük iyonik yarıçapa sahip olmasından dolayı glikoz ve Al atomu arasında daha güçlü elektrostatik çekim oluşur (Wang ve ark., 2015). AlPcCl katalizöründeki Cl⁻ iyonları Brønsted merkezi (Marianou ve ark., 2018) olarak görev alarak HMF veriminin artmasını sağlamıştır. Bu sonuç katalizörün glikoz dehidrasyon reaksiyonu için iyi bir aktivite ve seçicilik sağlayan bir katalizör olduğunu göstermiştir.

Literatürde yapılan önemli bir çalışmada; fruktoz dehidrasyonunda Cl^- anyonunun HMF oluşumuna etkisi incelenmiştir. Cl^- iyonu, hem fruktofuranoz dehidrasyonunun aktivasyon bariyerini değiştirerek HMF oluşumunu sağladığı hem de HMF'nin C-C bağlarının kırılarak (rehidrasyon) formik asit veya levulinik asite dönüşme olasılığını azalttığı görülmüştür (Mellmer ve ark., 2019). Böylelikle, Cl içeren Ftalosiyaninler ile yapılan glikoz dehidrasyonunda daha düşük levulinik/formik asit yan ürün oluşumu gözlenmiştir.

Diğer metal ftalosiyaniinler ile elde edilen yüksek HMF verimleri sırasıyla %9,76 (SnPcCl_2) ve %7,41 (BPcCl)'dir. Organik-metal komplekslerdeki metallerin Lewis asitlikleri azaldıkça, glikozun izomerizasyonu ve buna bağlı olarak fruktozun dehidrasyonu azalmıştır. ZnPC katalizörü ile yüksek verimde (%17,4) fruktoz oluştuğu görülmüştür. Bunun nedeni ise; katalizörün yapısında Cl^- iyonlarının bulunmaması bağlı olarak dehidrasyon hızı azalmıştır ve katalizördeki baz merkezleri hümin oluşumuna neden olmuştur. Reaksiyon karışımının koyu kahverenkte olması da çözünmeyen ürünlerin oluştuğunu destekler niteliktedir. Di-kobalt-oksim katalizörü ile ilgili elde edilen sonuçlar incelendiğinde; yüksek fruktoz verimi (%16.9) ve en yüksek formik asit verimi (%11,4) bu katalizör ile elde edildiği görülmüştür. Di-kobalt-oksim katalizörü, birbirine simetrik ve iki tarafında Co metalinin merkezde olduğu bir yapıdadır (Şekil 14). Katalizörde bulunun bazik merkezler (Co metali) izomerizasyonda etkili olurken O-H bağları Brønsted merkezler olarak dehidrasyon-rehidrasyonda etkili olmuştur ve yüksek formik asit verimi elde edilmesine neden olmuştur.

Çizelge 5.5. Farklı sentezlenmiş metal ftalosiyanınların DMSO'da glikoz dehidrasyonu üzerindeki performansları (130 °C, 3 saat, Katalizör/Glikoz Oranı=1/5, ağı./ağı.)

Dönüşüm (%)		Verim (%)				
Katalizör	Glikoz	Fruktoz	HMF	Levulinik Asit	Formik Asit	Furfural
AlPcCl	99,6	-	53,0	2,90	2,00	0,15
CoPc	11,2	-	0,07	-	0,04	-
SnPcCl ₂	99,9	-	9,76	-	-	0,75
ZnPc	67,2	17,4	1,35	-	1,44	-
FePcCl	21,8	6,43	-	-	1,59	-
BPcCl	89,9	0,96	7,41	2,06	-	-
Di-Kobalt Oksim	62,1	16,9	1,06	1,52	11,4	-

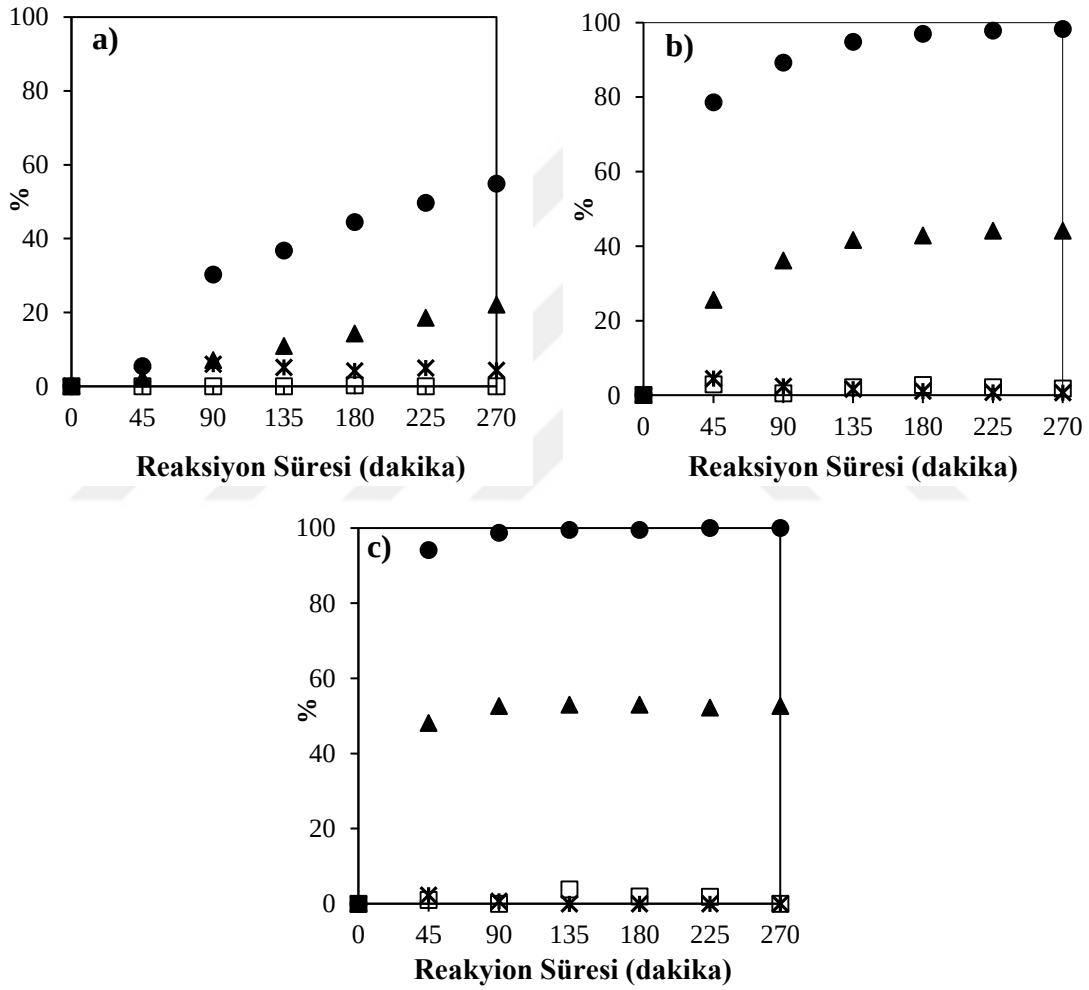
5.2.1.1. Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

Farklı metal ftalosiyanınlar, DMSO içerisinde 130 °C'de ağırlıkça 1/5 katalizör/glikoz oranında ve 3 saat boyunca test edildikten sonra en yüksek aktivite gösteren katalizörün AlPcCl olduğu görülmüştür. Reaksiyon koşullarının optimizasyonu için de bazı kinetik çalışmalar yapılmıştır. Bunlar; farklı reaksiyon sıcaklıkları (90, 110 ve 130 °C), farklı katalizör/glikoz oranları (1/10, 1/5 ve 1/2) ve farklı reaksiyon süreleridir (0, 45, 90, 135, 180, 225 ve 270 dk).

İlk olarak glikoz dehidrasyonu AlPcCl katalizörü ile sırasıyla 90 °C, 110 °C ve 130 °C'de yapılmıştır. Şekil 5.15'te reaksiyon sıcaklığının zamana bağlı glikoz dönüşümleri ve ürünlerin verimleri ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Reaksiyonun sıcaklığı ve süresi arttıkça glikoz dönüşümü artmıştır. En yüksek HMF verimi (%52,7) en yüksek reaksiyon sıcaklığında 90 dk sonunda elde edilmiştir. Reaksiyon süresi arttırıldığında HMF veriminin çok değişmediği görülmüştür. Bunun nedeni de hem DMSO hem de ortamda az su olmasından kaynaklı olarak HMF'nin rehidrasyonu gerçekleşmemiştir. En

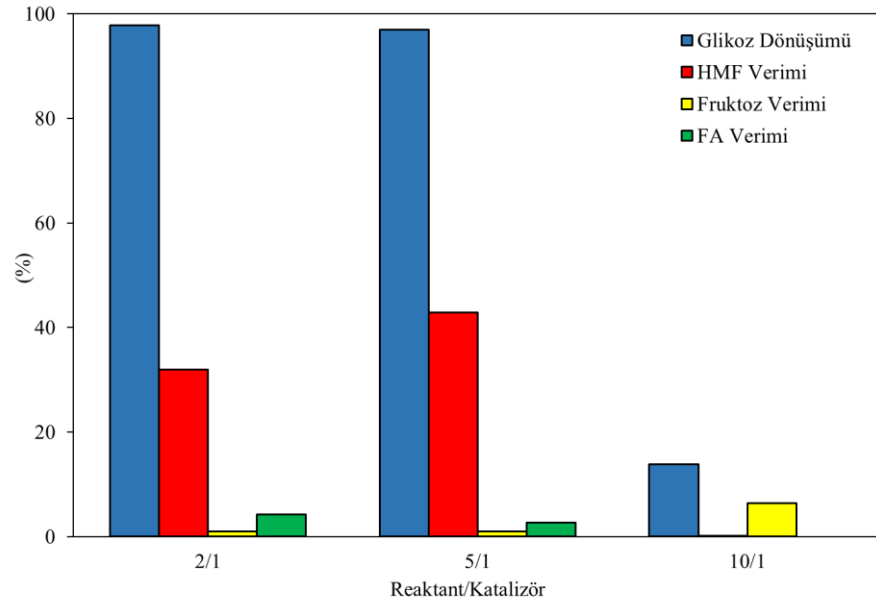
düşük reaksiyon sıcaklığında (90 °C) glikoz dönüşümü % 54,8 olurken HMF verimi % 22,1 olarak elde edilmiştir. AlPcCl katalizörünün, başlangıç reaksiyon hızı $3,69 \times 10^{-2}$ mol/gkat.saat (15 dk) olarak hesaplanmış ve 130 °C reaksiyon sıcaklığında AlPcCl aktivitesinin yüksek olduğu görülmüştür.

Hem glikoz dönüşümü hem de HMF verimi dikkate alındığında optimum reaksiyon süresinin 180 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.15. AlPcCl katalizörü üzerinde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen glikoz dehidrasyonunda, dönüşüm ve ürün verimlerinin zamana göre değişimleri a) 90 °C, b) 110 °C, c) 130 °C, katalizör/glikoz oranı=1/5 (ağ.), çözücü: DMSO, (Glikoz Dönüşümü: ●, HMF Verimi: ▲, Fruktöz Verimi: □, Organik Asit Verimi: X)

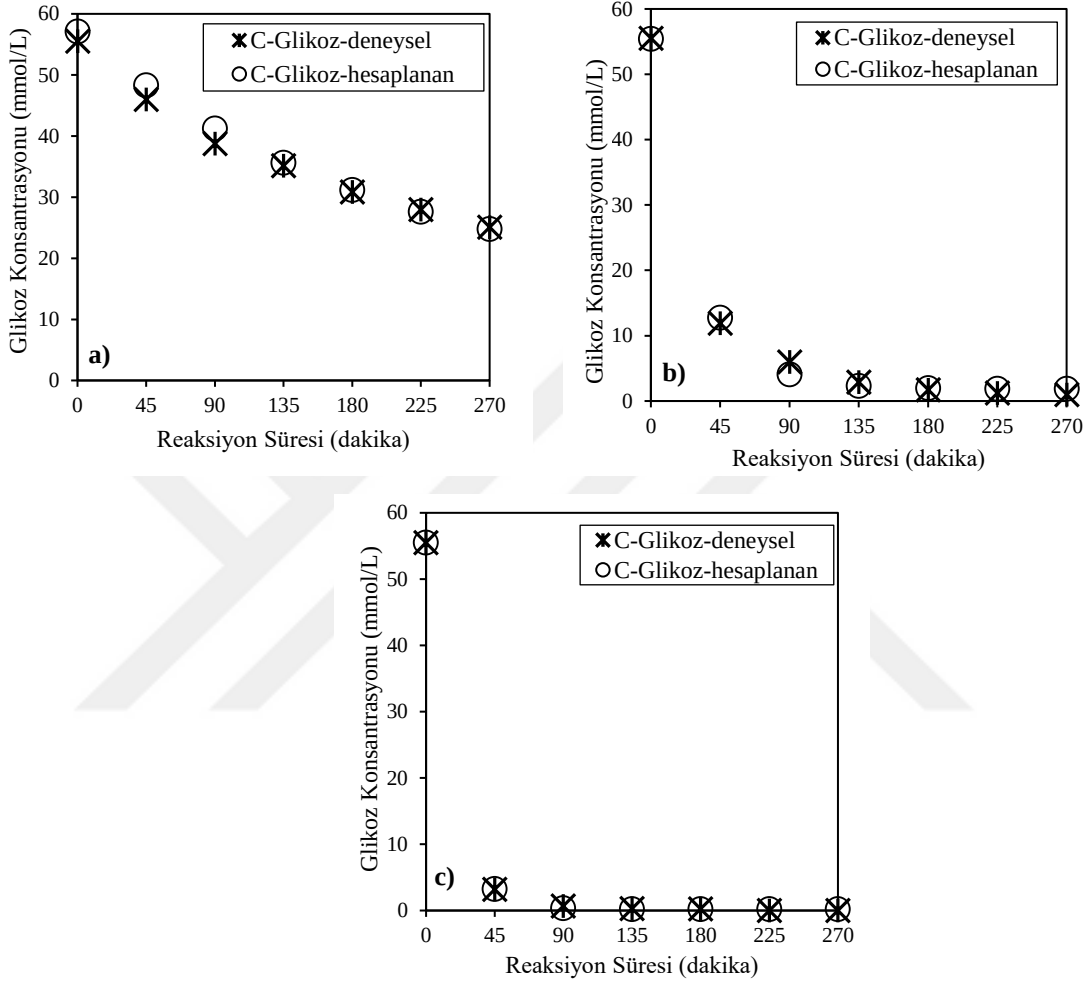
Son reaksiyon parametresi ise reaktant/katalizör oranıdır. Bu deneysel çalışma; reaktant/katalizör oranları 2/1, 5/1 ve 10/1 olarak seçilip 110 °C’de 180 dk boyunca DMSO çözücüsü içinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.16’da reaktant/katalizör oranlarına bağlı glikoz dönüşümü ve elde edilen ürün verimleri gösterilmiştir. Katalizör miktarı arttıkça şeker dönüşüm oranı da artmıştır. Fakat, HMF ürün eldesine bakıldığında başlangıçta katalizör miktarı ile artmış daha sonra düşmüştür. Çünkü, katalizör miktarının artırılması, reaksiyon ortamında aktif merkezlerin sayısını çok fazla arttırmış ve bu da HMF’nin parçalanarak başka yan ürünlere dönüşmesine neden olmuştur. En yüksek 5-HMF verimi, 5/1 katalizör/glikoz oranı ile elde edilmiştir.



Şekil 5.16. DMSO içinde AlPcCl katalizörü üzerinde gerçekleştirilen glikoz dehidrasyonunda katalizör/glikoz oranının glikoz dönüşümü ve ürün verimine etkisi, 110 °C, 3 saat

Glikoz dehidrasyon tepkimesinin mertebesi ve reaksiyon hızı AlPcCl katalizörü ile Prof. Dr. G. Lente (Lente,) (Lente, 2015) tarafından geliştirilen bir model kullanılarak belirlenmiştir. Bu modele göre, reaksiyon hızı (pseudo) birinci derece olarak varsayılmıştır. Elde edilen deneysel veriler ile en küçük kareler yöntemiyle hesaplanmış verilerin doğrusal olmayan bir şekilde uyumlu olduğu görülmüştür. Sonuçlar Şekil 5.17’de verilmiştir. Regresyon katsayıları (R^2) 0,96’dan (110 ve 130 °C için >0,99) büyük bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi ve ön üstel faktör sırasıyla 78.16 kJ/mol ve 1.07×10^9

dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu aktivasyon enerjisi, glikozun Al metal tuzları üzerinde DMSO ortamında Rasrendra ve arkadaşları tarafından hesaplanan aktivasyon enerjisinden daha düşük olduğu görülmüştür (Zandvoort ve ark., 2013).



Şekil 5.17. Glikozun AlPcCl katalizörü üzerinde birinci mertebeden dönüşümü
a) 90 °C, b) 110 °C, c) 130 °C Katalizör/Glikoz oranı=1/5, ağ./ağ.,
DMSO ortamı

Seçilen bazı homojen tuzlar (SnCl_2 , ZnCl_2 ve $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$) ve AlPcCl katalizörü de 130 °C'de 3 saat suda test edilmiştir. Glikoz dönüşümleri, 5-HMF ve fruktoz seçicilikleri, DMSO'daki sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.6' da verilmektedir. Katalizörsüz ortamda su içinde glikoz dönüşümleri ve ürün verimleri sadece ~%1 olarak bildirilmiştir (Oozeerally ve ark., 2019). Tüm katalizörler için sudaki glikoz dönüşümleri, DMSO'

dakinden daha düşük bulunmuş, bunun nedeni Lewis asit bölgelerinin bazılarının su tarafından işgal edilmesi olarak yorumlanmıştır. Su molekülleri, Lewis bölgelerini pasifleştirmiş ve glikoz adsorpsiyonunu sınırlamıştır (Marianou ve ark., 2018). Ayrıca, DMSO yerine sulu faz kullanılması fruktoz seçiciliğini arttırırken (AlPcCl için %0.2'den %46.5'e), 5-HMF seçiciliğini önemli ölçüde azalttığı (AlPcCl için %53.0'dan %6.7'ye) görülmüştür. Bu da AlPcCl katalizörünün güçlü Lewis asit merkezlerine sahip olduğunu göstermiştir. Diğer güçlü Lewis metal tuzları (Sn ve Zn tuzları) da yüksek fruktoz seçicilikleri sağlamış; özellikle su içindeki $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$, yüksek dönüşüm ile yüksek fruktoz seçiciliği sağlamıştır. Çizelge 5.6'da su ve DMSO içerisindeki glikoz dönüşüm, HMF seçiciliği ve fruktoz seçiciliği verilmiştir. Ayrıca AlPcCl katalizörünün DMSO ve su içerisinde katalitik döngü frekans değerleri (TOF)'de hesaplanarak Çizelge 5.6'da verilmiştir. Hesaplanan TOF değerleri glikozun fruktoza izomerizasyonu için hesaplanmıştır. Fruktoz izomerizasyonu Lewis asit merkezleri üzerinde gerçekleşmektedir. AlPcCl katalizöründe ise Lewis merkezinin Al^{+3} atomları etrafında olduğu tahmin edilmektedir. Bu nedenle TOF hesaplamasında, AlPcCl içinde bulunan tüm Al atomlarının reaksiyonda aktif olarak görev aldığı varsayılarak, katalizör gramı başına düşen Al atomu sayısı, izomerizasyon için aktif merkez olarak esas alınmıştır. Su içindeki TOF değerleri DMSO ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Lorenti ve ark. glikoz izomerizasyonunu Sn-SBA-15 katalizörü ile TOF değerini $0,25 \text{ s}^{-1}$ olarak bulmuştur (Lorenti ve ark., 2019). Bu değer çalışmamızda hesaplanan değere nispeten yakındır. Ayrıca AlPcCl katalizörü Sn-SBA-15 malzemesine göre oldukça düşük yüzey alanına sahiptir buna rağmen TOF değerlerinin yakın olması AlPcCl katalizörünün yüzey alanı başına aktivitesinin çok yüksek olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.6. 130 °C'de 3 saat boyunca farklı reaksiyon ortamlarında glikoz dönüşümü

Katalizör	Çözücü	Glikoz Dönüşümü (%)	HMF Seçiciliği (%)	Fruktoz Seçiciliği (%)	TOF (s ⁻¹)
SnCl ₂	Su	47.5	11.2	16.5	-
	DMSO	99.9	0.05	0.004	-
AlPcCl	Su	12.4	6.68	46.5	0.192
	DMSO	99.6	53.2	0.20	0.007
ZnC ₄ H ₆ O ₄	Su	69.2	0.58	38.6	-
Zn-Cl ₂	DMSO	96.3	5.67	0.74	-

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, glikoz dehidrasyonu için en aktif katalizörün (% 99,6 glikoz dönüşümü ve % 53 HMF verimi) AlPcCl olduğu, DMSO'nun hem çözücü hem de katalizör olarak çok etkili bulunmuştur. Cl⁻ iyonlarının da 5-HMF oluşumunu desteklediği görülmüştür. Optimize edilen reaksiyon koşullarının; 1/5 Katalizör/Glikoz oranı, reaksiyon süresi 3 saat, reaksiyon sıcaklığının 130 °C olduğu bulunmuştur. AlPcCl düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen birim yüzey alanı başına 5-HMF oluşum hızı literatüre göre yüksek bulunmuştur.

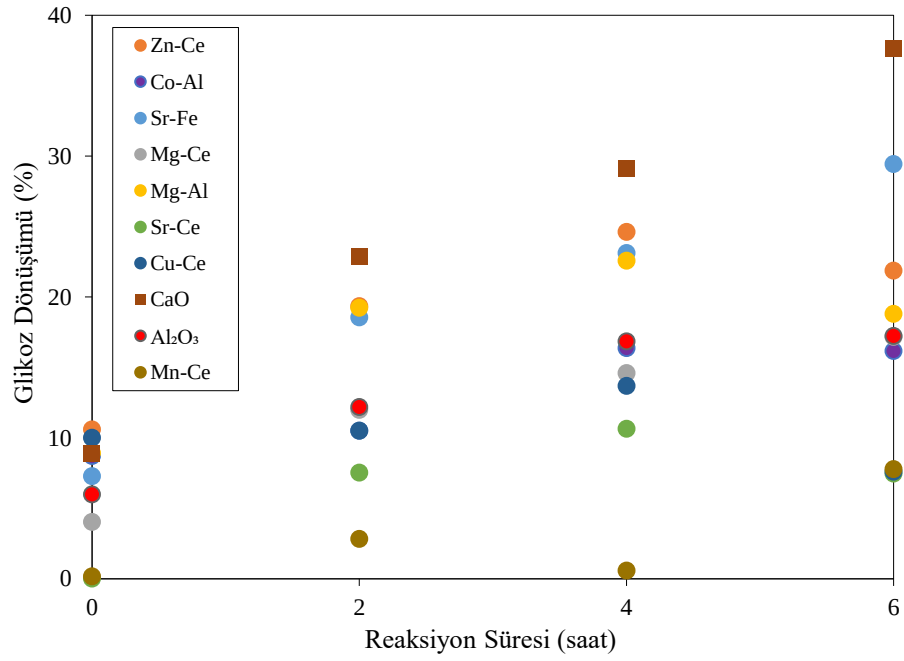
5.2.2. Glikoz Oksidasyonu

5.2.2.1. Hidrotalsit Tipi Metal Oksitler

İlk etapta oksidasyon katalizörsüz ortamda gerçekleştirilmiş, hemen hemen hiç glikoz dönüşümü olmamıştır. H₂O₂ çok iyi bir oksidant olmasına rağmen tek başına glikoz oksidasyonunu gerçekleştirememekte, oksidasyon ancak metal bir katalizör varlığında ilerlemektedir (Wang ve ark., 2019).

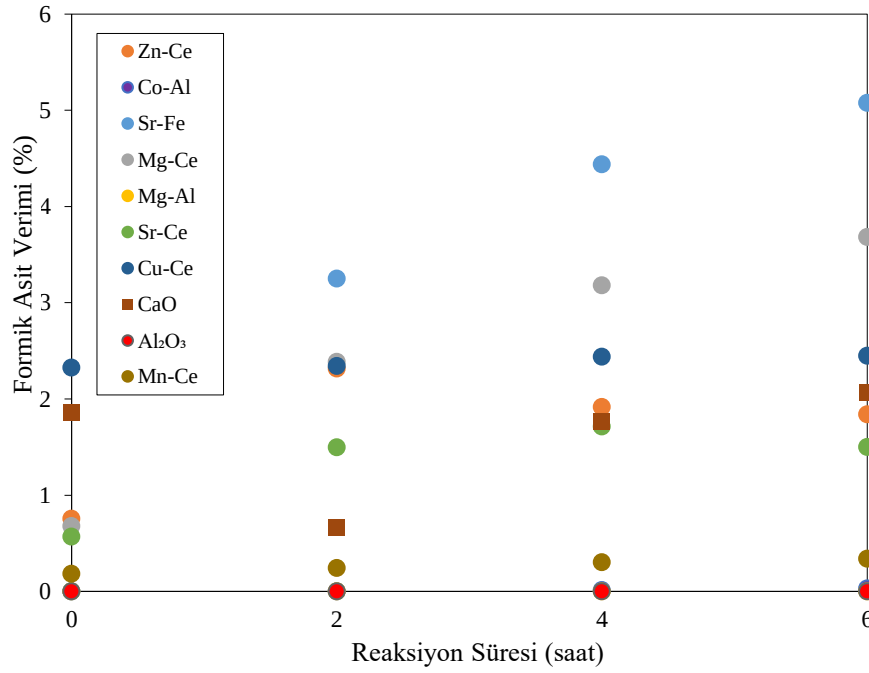
Sentezlenen farklı metal oksit malzemelerin tepkime süresince glikoz dönüşümleri Şekil 5.18'de verilmiştir. Glikoz dönüşümü beklenildiği gibi reaksiyon süresince artmıştır. Sentezlenen katalizörler arasında en yüksek glikoz dönüşümü Sr-Fe katalizörü ile yaklaşık %30 olarak elde edilmiştir. Sr-Fe , yüzey alanının ve kristalliğinin

yüksek olması ve mezogözenek yapısına sahip olması nedeniyle yüksek aktivite göstermiştir. İkinci en yüksek dönüşüm değeri Zn-Ce ile elde edilmiştir. Ancak bu katalizör üzerinde glikoz dönümüğü zamana göre logaritmik bir şekilde artmış, 4. saatten sonra glikoz dönüşümünde bir azalma olmuştur. Katalizörün, glikoz ve fruktoz arasındaki tersinir izomerizasyonun gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca bazı katalizör, ürünlerin aktif merkezlere adsorplanmasından dolayı deaktivite olmuşlardır. FT-IR sonuçlarında da tepkime süresince katalizör yüzeyine ürünlerin adsorbe olduğu gösterilmiştir. Mn-Ce katalizörü ise zamana göre üstel bir eğilim göstermesine rağmen 6. saat sonundaki dönüşüm değeri % 6'yı bile geçememiştir. İlginç bir şekilde Co-Al ve Mn-Ce katalizörleri üzerinde 2 saat içinde H_2O_2 tamamen bozunmuştur. Muhtemelen bozunan peroksit O_2 olarak, reaktantı okside edemedi katalizörü yükseltmiş veya okside edemedi ortamdan hızlıca uzaklaşmıştır. Mg-Al ile 4. saatin sonunda yaklaşık % 22,6'lık glikoz dönüşümü elde edilmiştir. Daha sonrasında katalizörün deaktive olduğu görülmüştür. Bazik özelliğın glikoz dönüşümü üzerine etkisini incelemek için kalsiyum oksit ile de glikoz oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve % 38 glikoz dönüşümü elde edilmiştir. Ayrıca, Al atomunun oksidasyonda olan rolünü incelemek amacıyla Al_2O_3 katalizörü de test edilmiş ve % 17 glikoz dönüşümü elde edilmiştir.



Şekil 5.18. Farklı metal oksitlerin glikoz dönüşümleri (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltilisi)

Bir reaksiyonda uygun katalizörün belirlenmesinde sadece katalizörün aktivitesi değil aynı zamanda ürün seçiciliğine olan etkisinin de incelenmesi gerekir. Şekil 5.19’da sentezlenen metal oksitlerin formik asit verimleri verilmiştir. En yüksek formik asit verimi Sr-Fe ile elde edilmiştir. Yüksek glikoz dönüşümü sağlayan CaO ile elde edilen formik asit verimi % 2’nin altında kalmıştır. Oksidasyonda etkili olduğu bilinen Al atomu içeren Al₂O₃ katalizörü ile formik asit üretimi sağlanamamıştır.



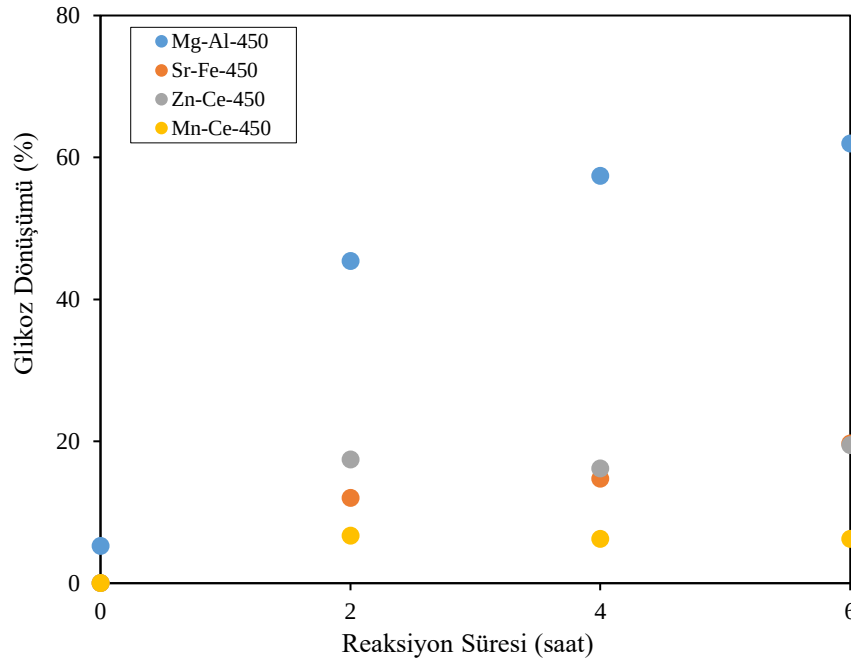
Şekil 5.19. Farklı metal oksitlerin formik asit verimi (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi)

Çizelge 5.7’de tüm katalizörlerin ürün dağılımları ayrıntılı olarak verilmiştir. Mg-Al katalizörü ile formik asit üretimi gerçekleşmezken % 2,7 laktik asit elde edilmiştir. CaO ile % 3,7 laktik asit, Sr-Fe ile de %2,6 laktik asit ve % 5,1 de formik asit elde edilmiştir. Al₂O₃ katalizörü ile de % 1,3 gliseralehit ve % 2 laktik asit elde edilmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalarda, alkol ortamında baz merkezleri üzerinde retro-aldol kondensasyonu ile laktik asit oluşumu gözlemlenmiştir. Sentezlenen katalizörler de bazik merkezleri yüksek olan katalizörler olmasından dolayı, oksidasyonun gerçekleşmediği aktif merkezler retro-aldol reaksiyonuna yönelmiştir (Dounsri ve ark., 2019). Tüm katalizörlerin farklı ürün dağılımları ve düşük ürün verim değerleri dikkate alındığında; herhangi bir katalizörün yüksek seçicilik göstermediği görülmektedir. Büyük ihtimalle, katalizörler glikozun CO₂ dönüşmesine neden olmuşlardır (Lu ve ark., 2018b). Bu yüzden, katalizörlerin daha aktif ve seçici olmasını sağlamak amacıyla seçilen bazı katalizörler Mg-Al, Sr-Fe, Zn-Ce ve Mn-Ce 5 saat boyunca 450 °C’de kalsine edilmiştir.

Çizelge 5.7. Farklı metal oksitlerin ürün dağılım verimleri (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltilisi)

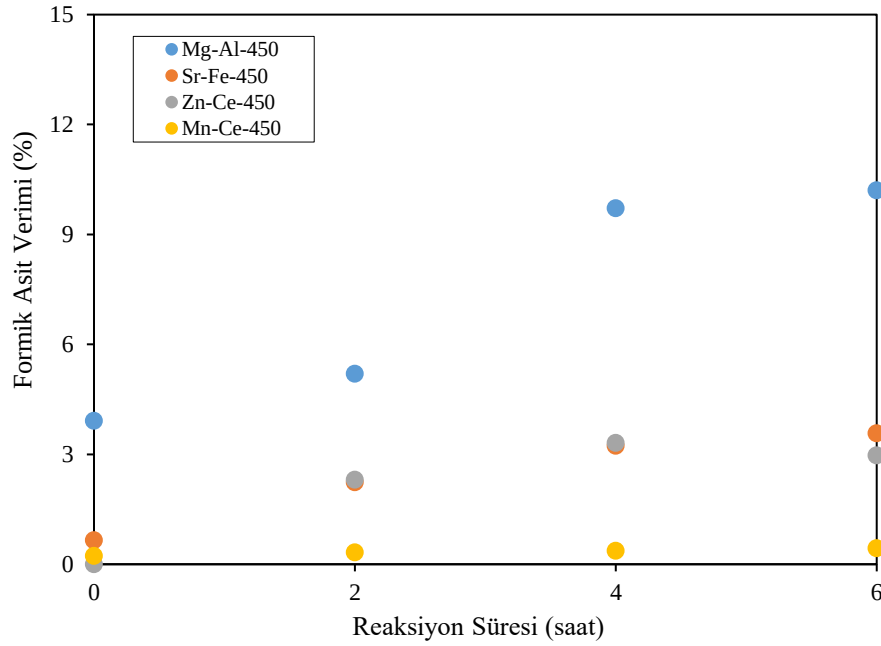
Dönüşüm (%)		Verim (%)							
Katalizör	Glikoz	Fruktoz	Formik Asit	Asetik Asit	Glukolik Asit	Gliseraldehit	Glikolik Asit	DHA	Laktik Asit
Zn-Ce	21,9	0,3	1,8	0,5	0,3	0,5	0,7	-	1,1
Co-Al	16,2	2,1	-	2,3	0,1	-	-	-	-
Sr-Fe	29,4	-	5,1	1,5	0,0	0,8	-	-	2,6
Mn-Ce	7,8	-	0,3	0,8	0,2	0,2	-	-	-
Mg-Ce	17,2	-	3,7	-	-	0,5	0,7	-	1,0
Mg-Al	18,8	-	-	-	-	0,7	0,7	-	2,7
Cu-Ce	8,0	1,0	2,4	0,2	0,2	0,3	0,4	-	1,1
Sr-Ce	7,5	0,1	1,5	-	0,4	0,5	-	-	0,9
Sr-Al	3,5	-	1,1	-	-	-	-	0,9	-
CaO	38,0	-	2,1	-	-	-	-	-	3,7
Al ₂ O ₃	17,0	-	-	-	-	1,3	0,2	0,9	2,0

Şekil 5.20’de kalsine edilen katalizörlerin glikoz dönüşümleri verilmiştir. Kalsine edilen Mg-Al-450 katalizörü ile elde edilen glikoz dönüşüm miktarı yaklaşık % 62 olarak bulunmuştur. Sr-Fe-450 ve Zn-Ce-450 katalizörü benzer aktivite göstermiş ve yaklaşık % 20 seviyelerinde sabit kalma eğilimi göstermiştir. En düşük katalitik aktiviteyi kalsine edilen Mn-Ce-450 göstermiştir. Mn-Ce-450 katalizörünün kalsine edilmemiş hali ile % 18’lik glikoz dönüşümü elde edilmiştir. Bu da kalsinasyon işlemi her ne kadar katalizörün aktif merkezlerini aktifleştirip daha yüksek aktivite göstermesini sağlasa da bazı yapılarda aktif merkezlerin porların içine hapsolmasına ve reaktantın aktif merkezlere daha zor ulaşmasına neden olmaktadır. Çünkü, kalsine edilen katalizörlerin kristal boyutu sinterlemeden dolayı artabilir bu da reaktant ile aktif yüzeylerin iyi bir temas olasılığını ortadan kaldırır (Zhang ve ark., 2013). Bir katalizörün iyi aktivite göstermesi için, sadece yüksek aktif merkezlere sahip olması yeterli olmayıp aynı zamanda reaktant adsorpsiyonu ve ürün desorpsiyonu için elverişli bir gözenek yapısına sahip olması gerekmektedir. Ayrıca, kalsinasyon sırasında CO_3^{2-} gruplarının katalizörün yapısından uzaklaşmasından dolayı da aktiviteleri düşmüş olabilir. FT-IR sonuçlarına göre; Mg-Al-450 katalizöründeki spinel yapı ile CO_3 grupların kalsine edildikten sonra da korunduğu ve oluşan yeni aktif merkezlerin yüksek aktivite sağladığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.20. Kalsine edilen metal oksitlerin glikoz dönüşümleri (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi)

Şekil 5.21’de kalsine edilen katalizörler ile elde edilen formik asit verim grafiği verilmiştir. En yüksek formik asit verimi Mg-Al-450 ile % 10,2 olarak elde edilmiştir. Sr-Fe-450, Zn-Ce-450 ve Mn-Ce-450 katalizörleri ile elde edilen formik asit verimi % 5’in altında kalmıştır. Sonuçlara göre, Mg metalinin bazik özelliği ve Al metalinin oksidant özelliği sayesinde glikoz oksidasyonda en etkili katalizörün Mg-Al-450 katalizörü olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, farklı metallerin biraraya getirilerek sentezlendiği 13 farklı katalizör arasından Mg ve Al, bimetalik olarak spinel formda sinerjik bir kombinasyon oluşturup formik asit üretiminde etkili olmuştur. Ayrıca, etanolün de bu reaksiyon koşullarında oksitlenme ihtimaline karşı; reaksiyon ortamında Mg-Al-450 katalizörü ile gerçekleştirilmiş ve herhangi bir aldehit veya oksidant ürünlerin oluşmadığı görülmüştür.



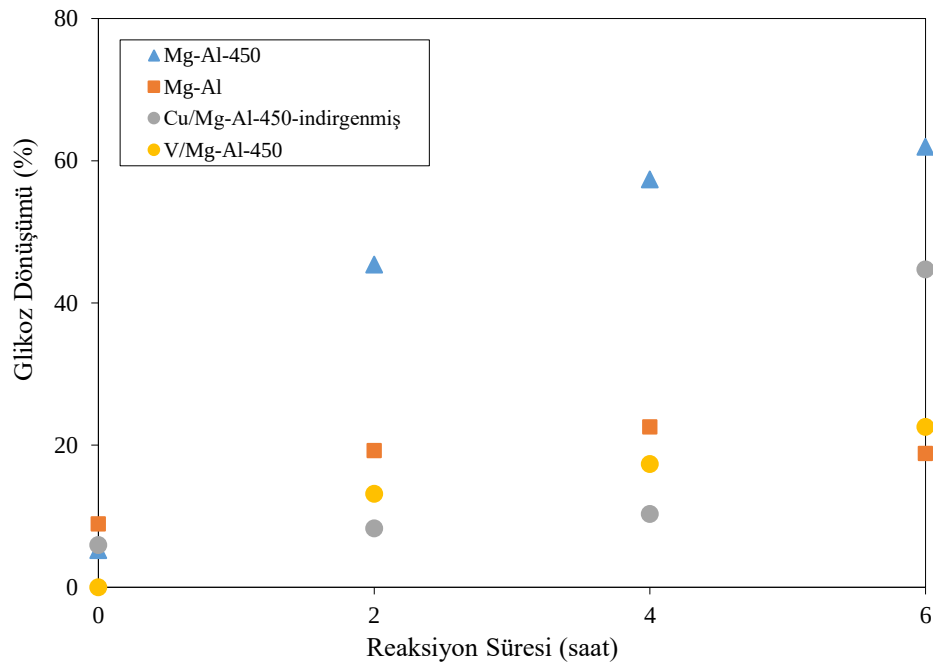
Şekil 5.21. Kalsine edilen farklı metal oksitlerin formik asit verimi (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi)

Çizelge 5.8’te kalsine edilen katalizörlerin ürün dağılım verimleri verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Mg-Al-450 katalizörünün formik asit ürün seçiciliğinde etkili olduğu açık bir şekilde görülmüştür. Fakat, Mg-Al-450 ile alkol ortamında glikozun retro-aldo reaksiyonu gerçekleşerek yan ürün olarak da % 6,8 laktik asit oluşmuştur (Dounsri ve ark., 2019). Zn-Ce-450 ve Sr-Fe-450 katalizörleri benzer aktivite göstermişlerdir. Glikozun bu katalizörler üzerinde % 3’ü formik aside % 2.8’i de asetik aside dönüşmüştür. Mn-Ce-450 katalizörün sonuçlarına bakıldığında ise % 3,3 asetik asit oluşurken formik asit verimi %1’in altında kalmıştır.

Çizelge 5.8. Kalsine edilen farklı metal oksitlerin ürün dağılım verimleri (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi)

Dönüşüm (%)		Verim (%)							
Katalizör	Glikoz	Fruktoz	Formik Asit	Asetik Asit	Glukolik Asit	Gliseraldehit	Glikolik Asit	DHA	Laktik Asit
Zn-Ce-450	19,5	0,3	3,0	2,8	-	0,5	0,6	0,4	1,3
Sr-Fe-450	19,7	-	3,6	2,8	-	0,5	-	-	1,6
Mn-Ce-450	6,3	0,2	0,4	3,3	0,1	-	-	-	-
Mg-Al-450	62,0	0,2	10,2	-	-	1,5	0,4	-	6,8

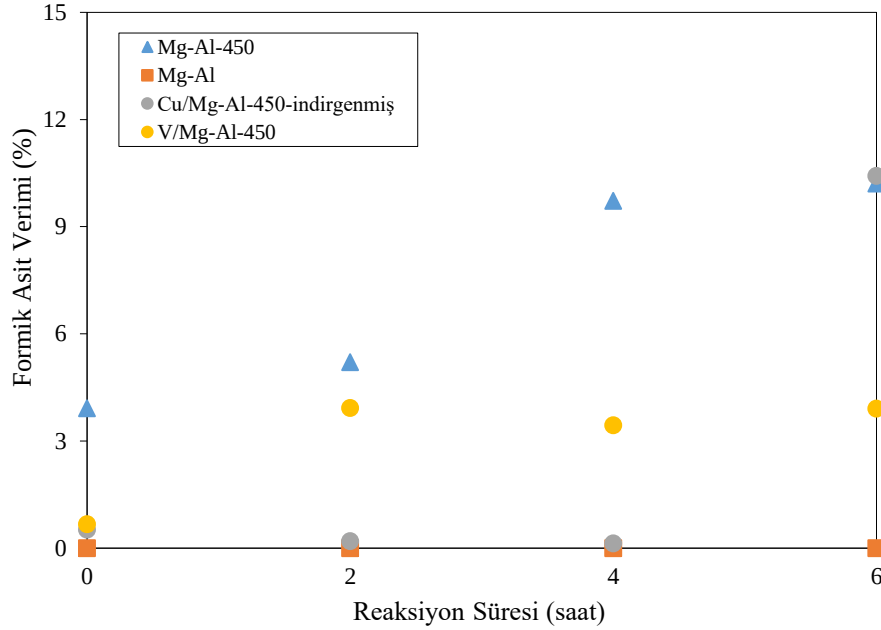
Yüksek aktivite gösteren Mg-Al-450 katalizörüne yüksek oksidant özelliği gösteren bakır metali %5 yüklenmiş ve sentez sırasında NaBH_4 ile indirgenme işlemi yapılmıştır, elde edilen katalizör Cu/Mg-Al-450-indirgenmiş olarak adlandırılmıştır. Yine %5 oranında vanadyum yüklenmiş Mg-Al-450 katalizörü sentezlenmiştir. Şekil 5.22’de fonksiyonlandırılmış Mg-Al-450 katalizörlerinin aktivite test sonuçları verilmiştir. En yüksek katalitik aktivite kalsine edilen Mg-Al-450 ile elde edilmiştir. İkinci yüksek aktivite gösteren katalizör Cu/Mg-Al-450-indirgenmiş olup, % 45 glikoz dönüşümü elde edilmiştir. Metal yüklenmesi katalizörün aktivitesini düşürmüştür.



Şekil 5.22. Fonksiyonlandırılmış Mg-Al-450 katalizörlerinin glikoz dönüşümü
(Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2,
% 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H_2O_2 Çözeltisi)

Şekil 5.23’te fonksiyonlandırılmış Mg-Al-450 katalizörleri ile elde edilen formik asit verimleri verilmiştir. Cu/Mg-Al-450-indirgenmiş katalizörü üzerinde formik asit verimi 4. saatte çok düşük olmasına rağmen 6. saatte ciddi anlamda sıçrama göstermiştir. Bu da 4. saatte kadar oluşan ürünlerin önceki çalışmalarda olduğu gibi hızlı bir şekilde formik asite dönüşme olasılığını ortaya koymaktadır. Mg-Al-450 ve Cu/Mg-Al-450-

indirgenmiş katalizörleri ile 6. saatte benzer formik asit verimliliği elde edilmiştir. V/Mg-Al-450 katalizörü ile sadece % 3,9'luk formik asit elde edilebilmiştir. Bunu nedeni olarak da Mg-Al-450'nin çok yüksek yüzey alanına sahip olmamasından kaynaklı olarak yüklenen vanadyum metalinin aktif merkezleri kapattığı veya metalin homojen bir şekilde dağılım göstermediği söylenebilir.



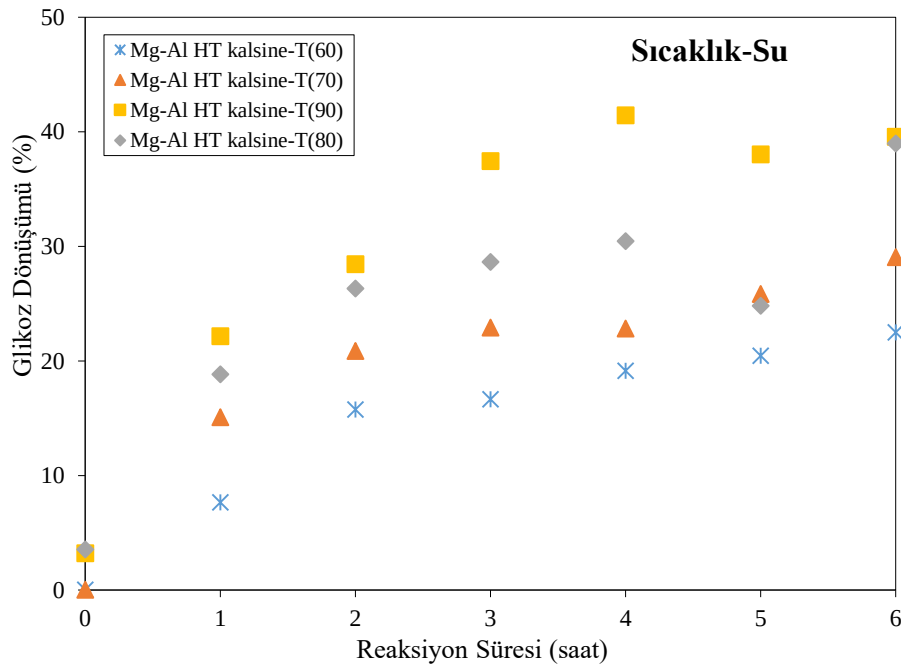
Şekil 5.23. Foksiyonlandırılmış Mg-Al-450 katalizörlerinin formik asit (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltilisi)

Çizelge 5.9'da fonksiyonlandırılmış Mg-Al-450 katalizörlerinin karşılaştırmalı ürün dağılımları verilmiştir. Sentezlenen Cu/Mg-Al-450-indirgenmiş katalizörünün asetik asitte yüksek seçicilik gösterdiği görülmüştür. Glikoz dönüşümü % 45 olurken asetik asit verimi yaklaşık % 25,5 olmuştur fakat formik asit verimi % 10,4 olarak elde edilmiştir. V/Mg-Al-450 katalizörü ile de, elde edilen formik asit değerine yakın yani yaklaşık % 2,5'luk laktik asit oluşumu gözlenmiştir.

Çizelge 5.9. Foksiyonlandırılmış Mg-Al HT'lerin ürün dağılım verimleri (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi)

Katalizör	Glikoz	Fruktoz	Formik Asit	Asetik Asit	Glukolik Asit	Gliseraldehit	Glikolik Asit	Laktik Asit
Mg-Al	18,8	-	-	-	-	0,7	0,7	2,7
Mg-Al-450	62,0	0,2	10,2	-	-	1,5	0,4	6,8
Cu/Mg-Al-450- indirgenmiş	45,0	-	10,4	25,5	0,3	0,3	0,4	1,5
V/Mg-Al-450	23,0	-	3,9	-	-	-	1,3	2,5

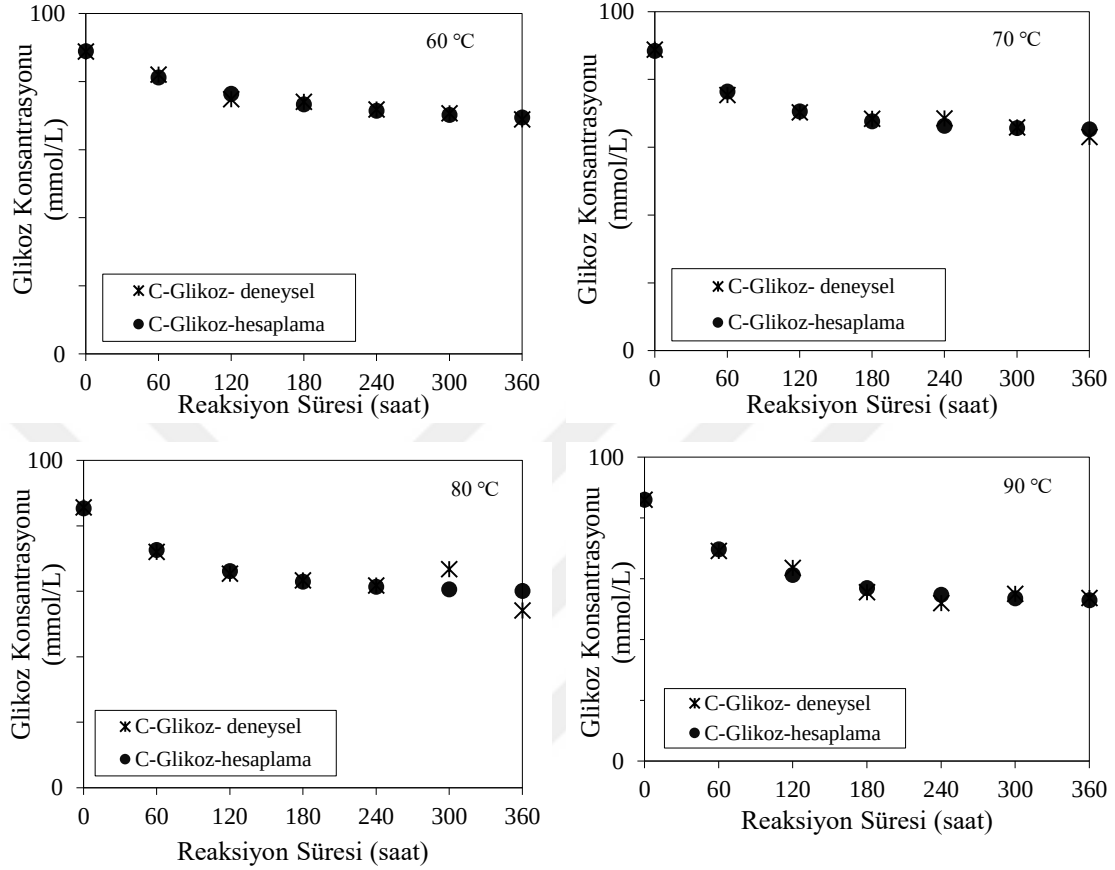
Yapılan glikoz oksidasyon testleri ve analizleri ışığında en yüksek aktive ve formik asit seçiciliği gösteren katalizörün Mg-Al-450 olduğu görülmüştür. Bu yüzden, Mg-Al-450 katalizörü glikoz oksidasyonunda su ortamında, farklı sıcaklıklarda (60°C, 70°C, 80°C ve 90°C) 6 saat boyunca test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.24'te verilmiştir. Beklenildiği gibi sıcaklık arttıkça glikoz dönüşümü artmış ve en yüksek glikoz dönüşümü 90 °C'de % 40 olarak elde edilmiştir. En düşük glikoz dönüşümü ise % 22,5 olarak 60 °C'de elde edilmiştir. Şekil 5.24'te glikoz dönüşümünün azaldığı zamanlar görülmektedir. Bunun nedeni ise, glikoz ve fruktozun tersinir izomerizasyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.24. Mg-Al-450 katalizörlerinin farklı sıcaklıklarda su ortamında zamana bağlı glikoz dönüşüm değerleri (Çözücü: su, Sıcaklık: 60, 70, 80 ve 90°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz: 1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltilisi)

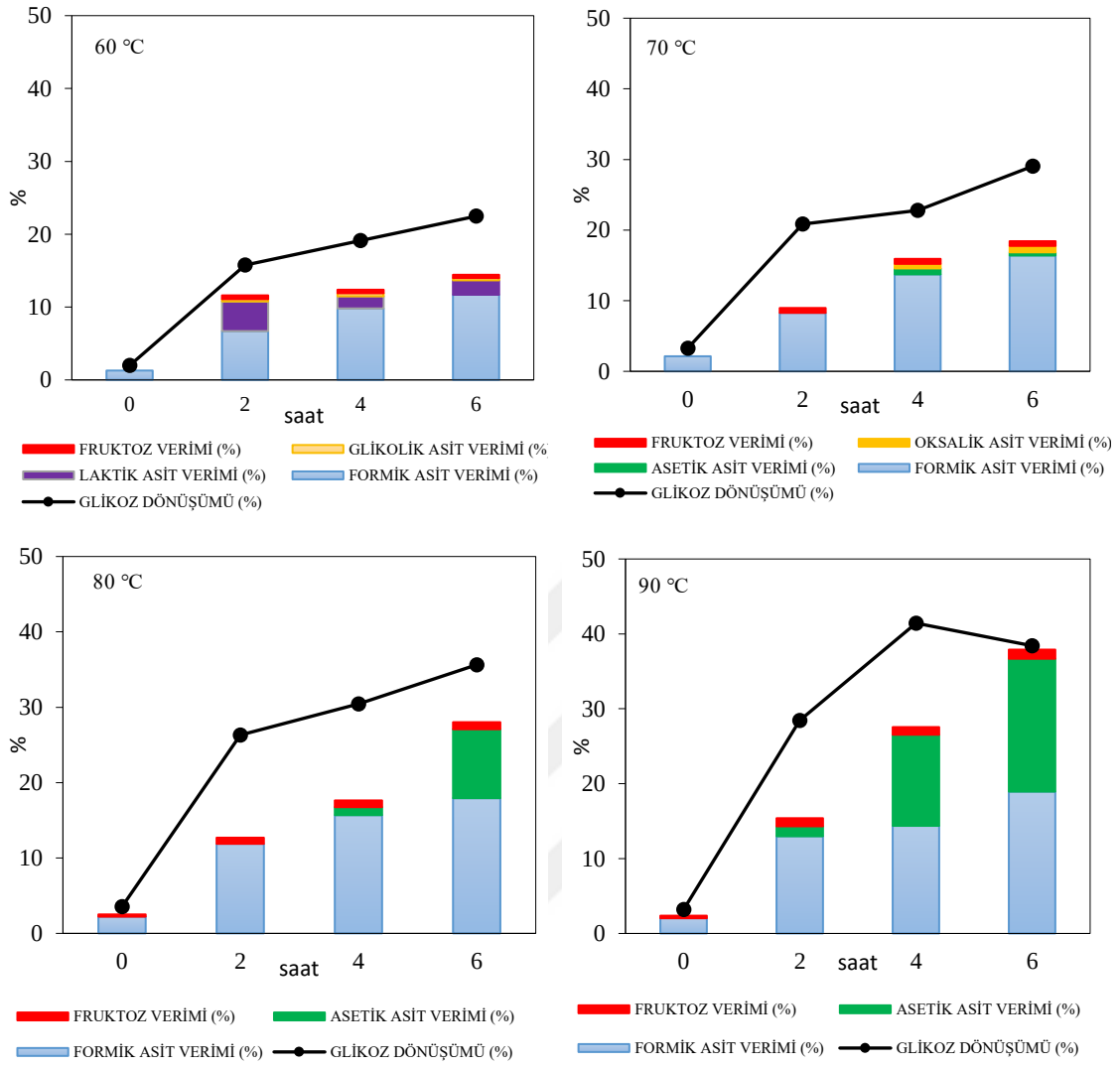
Glikoz oksidasyonunun reaksiyon hızı yalancı (pseudo) birinci derece olarak varsayılmıştır. Prof. Dr. G. Lente tarafından geliştirilen bir model kullanılarak hesaplanan

değerler ile deneysel olarak bulunan değerlerin bire bir uyumlu olduğu görülmüştür. Sonuçlar Şekil 5.25'te gösterilmiştir.



Şekil 5.25. Glikozun kalsine edilen Mg-Al HT katalizörü üzerinde birinci mertebeden dönüşümü (Çözücü: Su, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltilisi)

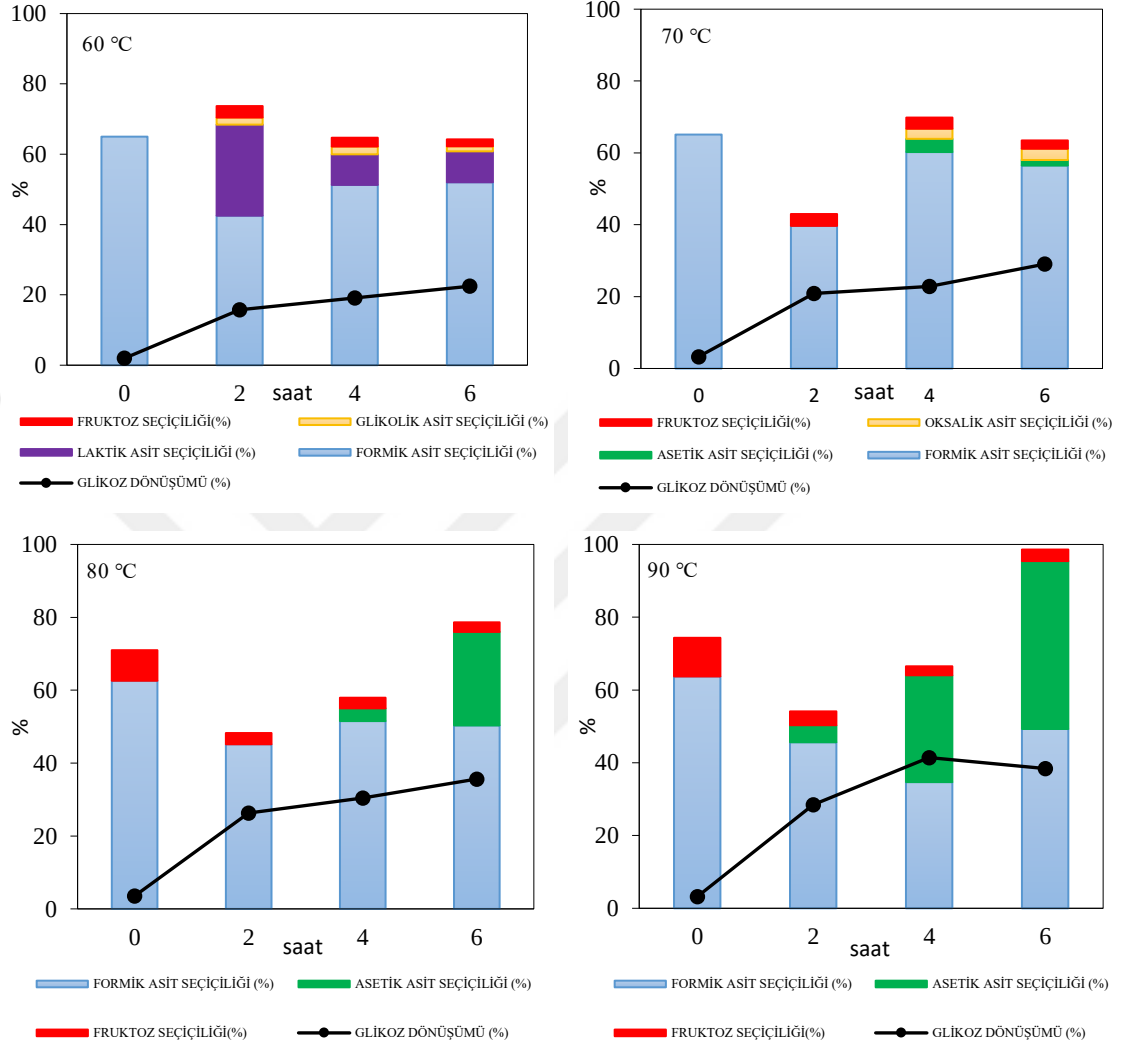
Şekil 5.26'da Mg-Al-450 katalizörün farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki (60 °C, 70 °C, 80 °C ve 90 °C) katalitik aktivitesi ve oluşan ürünlerin verimleri verilmiştir. Formik asit verimi sıcaklık arttıkça artmıştır. Düşük sıcaklıkta (60°C) laktik asit elde edilirken sıcaklık arttıkça yan ürün olarak asetik asidin de meydana geldiği görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta formik asit (%18,9) ile asetik asit verimleri (%17,7) yaklaşık olarak aynıdır. Her bir sıcaklıkta zamana bağlı olarak formik asit verimi artmıştır.



Şekil 5.26. Kalsine edilmiş Mg-Al HT'in farklı reaksiyon sıcaklığında elde edilen glikoz dönüşüm ve ürün verimleri (Çözücü: Su, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltilisi)

Şekil 5.27'de Mg-Al-450 katalizörünün farklı sıcaklıklardaki dönüşüm ve ürün seçicilikleri verilmiştir. Sıcaklık arttıkça toplam organik asit seçiciliği artmıştır. Yüksek reaksiyon sıcaklığında (90°C) su ortamında yaklaşık **% 98 organik asit seçiciliği** elde edilmiştir. Bu da katalizörün su ortamında da yüksek aktivite gösterdiğini kanıtlamıştır.

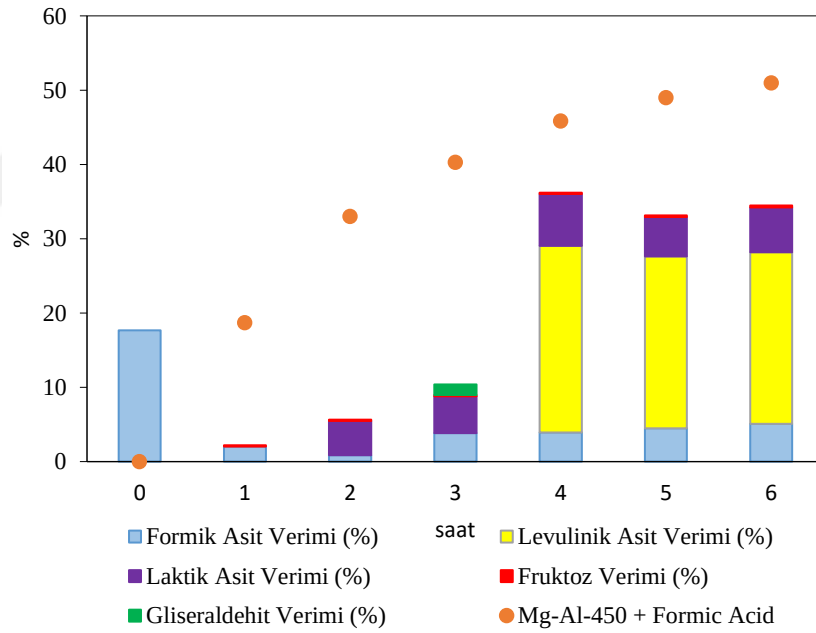
Yüksek sıcaklıkta asetik asit oluşumu gözlenirken düşük sıcaklıklarda retro-aldol yoğunlaşması yönünde reaksiyon ilerlemiş ve laktik asit oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 5.27. Mg-Al-450'in farklı reaksiyon sıcaklığında elde edilen glikoz dönüşüm ve ürün seçicilikleri (Çözücü: Su, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, % 1,6 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi)

Reaksiyon anında oluşan ürünün katalizörün deaktive olmasına neden olup olmadığını test etmek için reaksiyon ortamına yaklaşık 0,2 gr formik asit eklenmiştir.

Normal koşullar altında % 62 glikoz dönüşümü elde edilirken formik asit ortamında yaklaşık % 51 glikoz dönüşümü elde edilmiştir. Şekil 5.28’de formik asit ilave edilen reaksiyon ortamında zamana bağlı glikoz dönüşüm miktarları ve ürün dağılımları verilmiştir. Ayrıca, reaksiyon sonrasında ortamdan ayrılan katalizörün FT-IR sonuçlarına göre katalizöre bağlanan organik asit varlığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde reaksiyon ortamında oluşan formik asitin katalizörün aktivitesini az da olsa etkilediği yönündedir. Formik asit ortamında glikoz dehidrasyonu yoluna doğru yönelmiş yüksek miktarda levulinik asit oluşumu gözlemlenmiştir. Muhtemel senaryoda hidrotalsit bazik merkezleri üzerinde glikoz fruktoza izomeri olmuş ve fruktoz da levulinik asite dönüşmüştür. Bu da Mg-Al-450 katalizörünün farklı reaksiyonlar için de iyi bir alternatif olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, katalizörde formik asit varlığında bile glikozu okside edebileceğini gözlemlenmiştir.

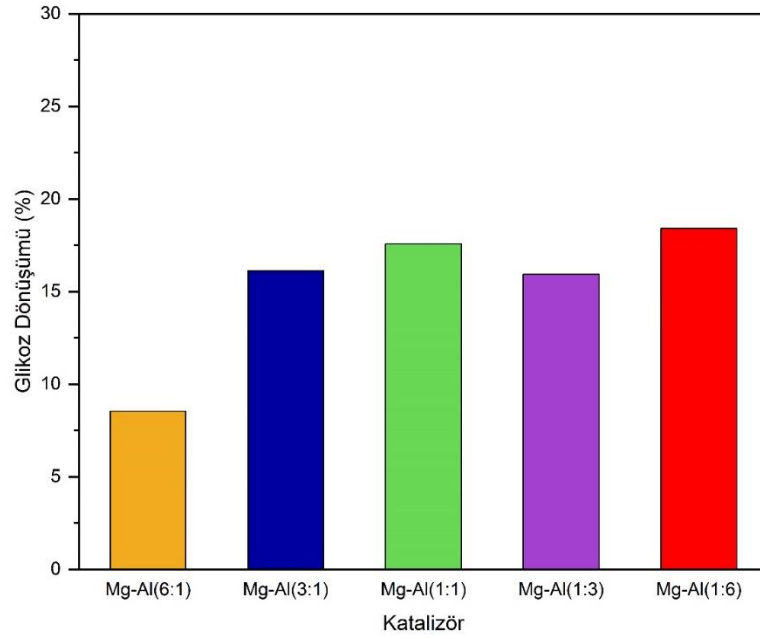


Şekil 5.28. Mg-Al-450'nin formik asit ilave edilerek yapılan deneyin glikoz dönüşümü ve ürün verimleri (Çözücü: etanol, Sıcaklık:70°C Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %1,6 Glikoz Yükleme,%250 H₂O₂ Çözeltisi)

Glikoz oksidasyon reaksiyonu kalsine edilen Mg-Al HT katalizörü oksidant olarak kullanılan H_2O_2 olmadan etanol ortamında 70 °C gerçekleştirilmiştir. Glikoz dönüşümü %11,2 olarak gerçekleşmiş ancak formik asit üretimi gerçekleşmemiş ve toplam organik asit miktarı %1'in altında kalmıştır.

5.2.2.2. Mg-Al Hidrotalsitlerin Aktivite Testleri

Farklı Mg/Al oranlarına (6/1, 3/1, 1/1, 1/3 ve 1/6) sahip sadece kurutma işlemine tabi tutulmuş hidrotalsit benzeri katalizörlerin 6. saat sonundaki glikoz dönüşüm miktarları Şekil 5.29'da verilmiştir. En yüksek glikoz dönüşümü (%18,4) Mg-Al(1:6) hidrotalsit benzeri katalizörde elde edilirken, en düşük glikoz dönüşümü (%8,5) Mg-Al(6:1) katalizörü ile elde edilmiştir. Mg/Al oranının değişmesi glikoz dönüşümünde ciddi farklar oluşturmamıştır. Mg-Al(6:1) hariç diğer katalizörler hemen hemen aynı dönüşüm değerlerini göstermiştir. Ayrıca, glikoz dönüşüm değeri düşük gözükse de, tepkime koşullarının atmosferik basınç altında ve çok düşük sıcaklıkta (70 °C) gerçekleştiği dikkate alınmalıdır.

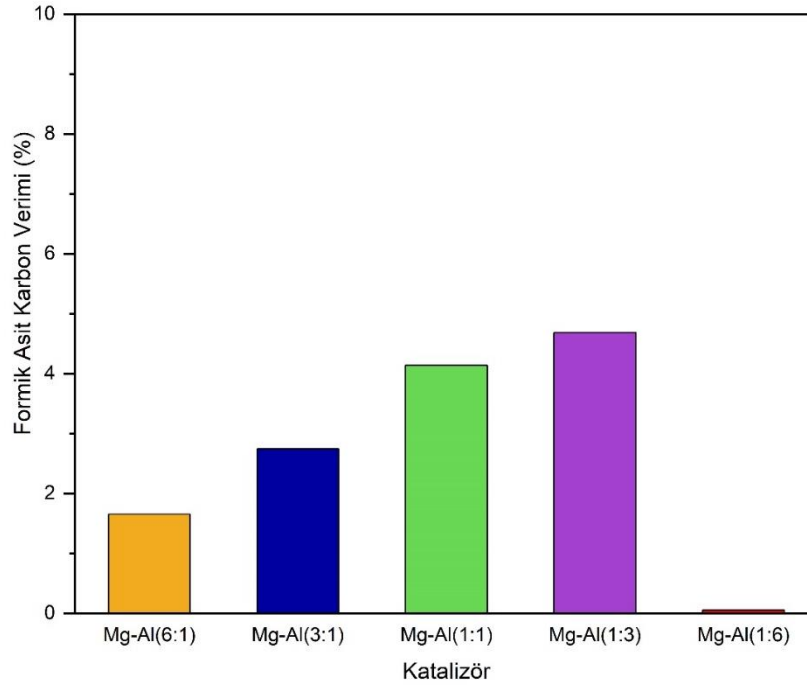


Şekil 5.29. Farklı Mg-Al oranlarına sahip kurutulmuş hidrotalsit benzeri katalizörlerin glikoz dönüşümleri (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi)

Kurutulmuş hidrotalsit benzeri katalizörlerin 6. saat sonundaki formik asit karbon verimleri Şekil 5.30’da verilmiştir. En yüksek formik asit verimi (% 4,7) Mg-Al(1:3) katalizörü ile, en yüksek formik asit seçiciliği (% 29,4) ise Mg-Al(1:3) katalizörü ile elde edilmiştir. Alüminyum oranı arttıkça, formik asit verimi artmıştır. Ancak, beklenilen aksine en yüksek dönüşüme sahip Mg-Al(1:6) katalizörü ile hiç formik asit üretimi gerçekleşmemiştir.

Literatürde, toprak alkali metal tuzlarının (MgCl₂ veya CaCl₂) glikoz oksidasyonunda etkili olurken formik asit oluşumunda etkili olmamaktadır (Lu, Hou, Wu, Niu, Ren, ve diğerleri, 2018). Fakat geçiş metallerinin (FeCl₃, CrCl₃ veya MnCl₃) ve III A grup metali olan AlCl₃’ün glikozdan formik asit üretiminde çok etkili olduğu görülmüştür (Lu ve ark., 2018b). Bazik ortamın ya da alkali metallerin glikoz

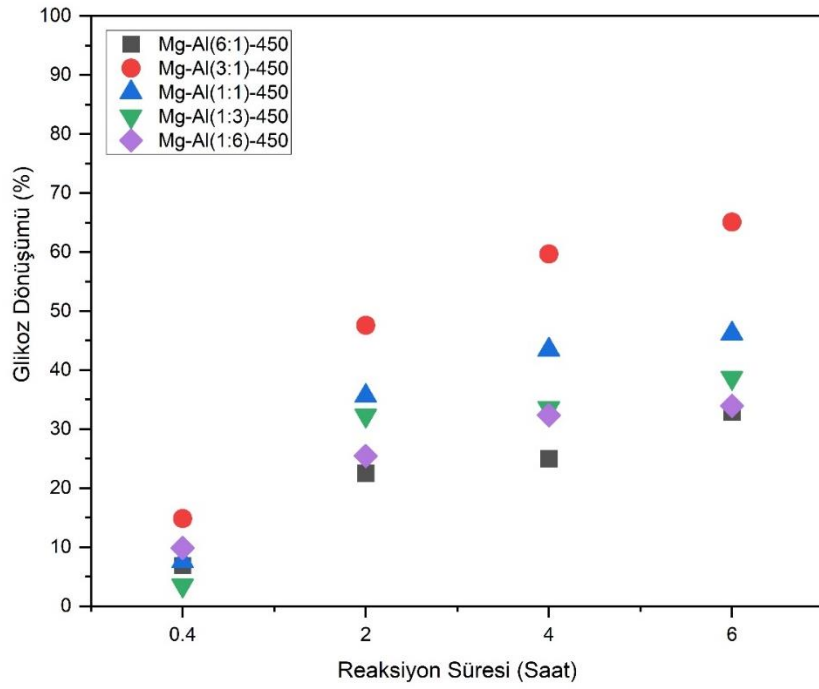
dönüşümüne katkı sağladığı ama bu dönüşümün formik asite doğru ilerlemesinin ise geçiş metalleri tarafından gerçekleştiği çıkarımı, Şekil 5.29-5.30'da elde edilen sonuçları net bir şekilde açıklamaktadır.



Şekil 5.30 Farklı Mg-Al oranlarına sahip kurutulmuş hidrotalsitlerin formik asit karbon verimi (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi)

Farklı Mg/Al oranlarında (6/1, 3/1, 1/1, 1/3 ve 1/6) sentezlenen kalsine edilmiş hidrotalsit benzeri katalizörlerin reaksiyon zamanına göre glikoz dönüşümleri Şekil 5.31'de verilmiştir. Glikoz dönüşümü beklenildiği gibi reaksiyon süresince artmış ve tüm katalizörlerde aynı eğilimi göstermiştir. Glikoz dönüşümü Mg/Al oranı ile artmış ve en yüksek dönüşüm (% 65,1) Mg-Al (3:1) ile elde edilmiştir (Mg-Al (6:1) hariç). Literatürdeki çalışmalar gibi bazik ortamlar ya da alkali metaller glikozun oksidasyonunu hızlandırmaktadır. Sadece kurutma işlemine tabi tutulan katalizörlerle karşılaştırma yapıldığında ise, 6. saateki değerlerin önemli ölçüde farklı olduğu görülmektedir. Kalsine edilen katalizörlerin glikozun oksidasyonunda daha aktif olduğu (yaklaşık 4 kat)

görülmüştür. Zira kalsinasyon işlemi sırasında hidrotalsitlerin yüzeylerinde güçlü bazik merkezler oluşmakta ve bunun yanı sıra kararlılıkları da artmaktadır (Kwon ve ark., 2020).

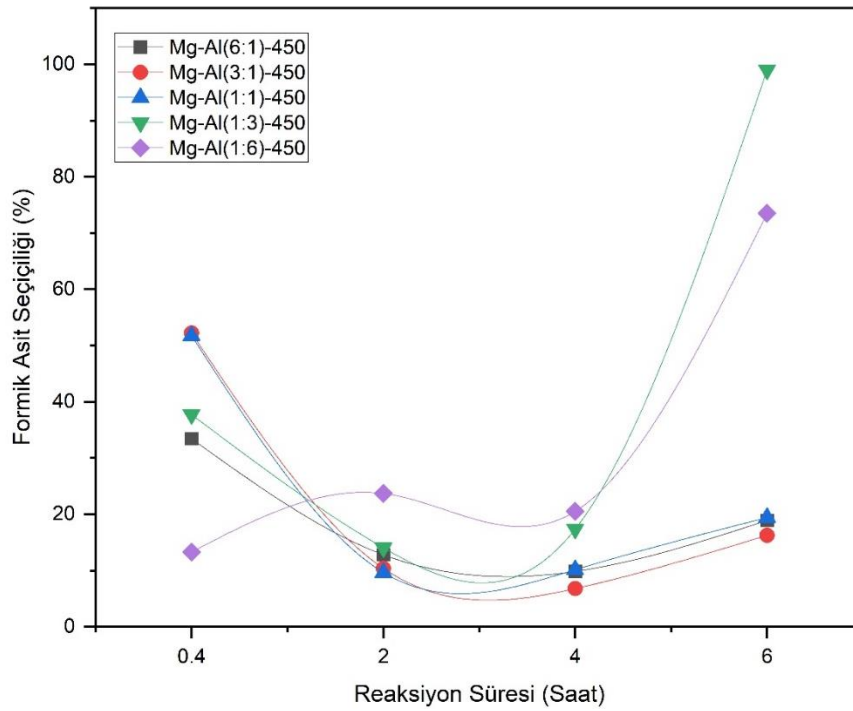


Şekil 5.31. Farklı Mg-Al oranlarına sahip kalsine edilmiş hidrotalsitlerin glikoz dönüşüm miktarı (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Katalizör/Glikoz: 1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C)

Kalsine edilen katalizörlerin formik asit seçiciliği (karbon) Şekil 5.32’de gösterilmiştir. Özellikle seçicilik değerleri 4. saatin sonuna kadar durağan bir eğilim izlemiştir. Bu saate kadar katalizörler arasında seçiciliklerde de ciddi farklar oluşmamış, sadece Mg/Al oranı azaldıkça değerler az da olsa artmıştır. Ancak 6. saat değerleri incelendiğinde Mg-Al(1:3) ve Mg-Al(1:6) önemli ölçüde diğer katalizörlerden ayrılmaktadır. Mg-Al(1:3) ve Mg-Al(1:6) üzerinde formik asit oluşumu incelendiğinde; tepkimenin 4. saatine kadar glikozun oksidasyonu bu ara ürünler oluşmuş ve bu saatten sonra bu ürünler, Al atomunun yer aldığı merkezler üzerinde formik asite dönüşmüştür. Tepkimenin 6. saati sonunda en yüksek formik asit seçiciliği (% 99) Mg-Al(1:3) katalizörü ile elde edilmiştir. Takip eden en yüksek seçicilik (% 74) ise Mg-Al(1:6) ile

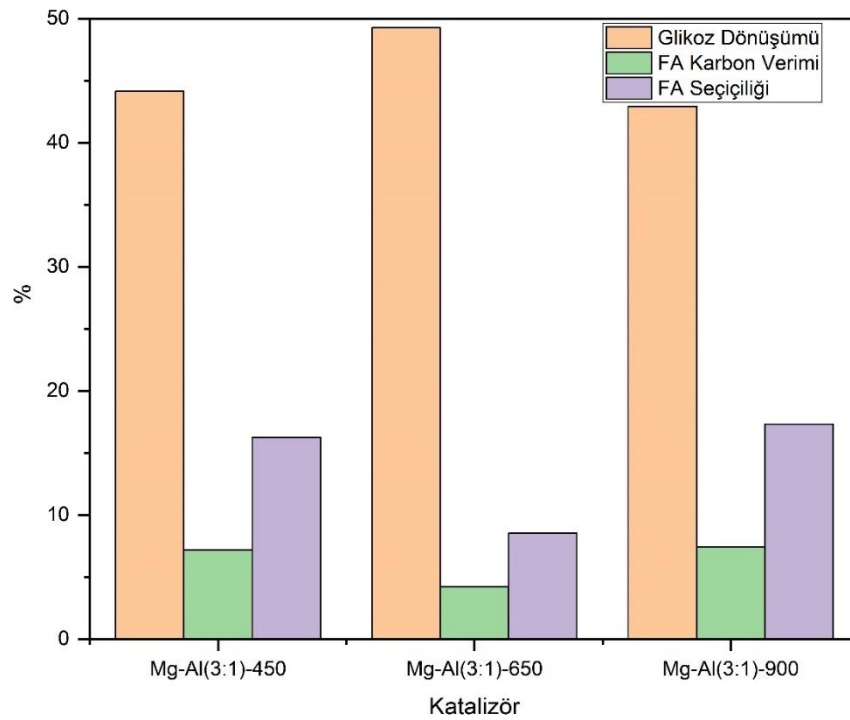
elde edilmiştir. Bu değerler heterojen bir katalizör ile bu hafif koşullar altında (70 °C, atmosferik basınç, baz eklemesi olmadan) literatürde elde edilmiş en yüksek değerlerdir.

Şekil 5.7’de anlatıldığı gibi, Mg/Al oranı azaldıkça malzemeler hidrotalsit kristalliğinden uzaklaşmış ve kristal yoğunluğu magnezyum alüminatlara doğru kaymıştır. Bu yapı da, formik asit üretiminde daha etkili olduğunu göstermiştir. Bunun yanında Mg-Al(1:3) ve Mg-Al(1:6) katalizörleri, diğer hidrotalsitlere nazaran kalsinasyon sonrasında bile yapısındaki Metal-OH ve CO_3^{-2} gruplarını korumuştur (Şekil 5.8). Bu gruplardan Mg içeren gruplar, glikozu hidrojen peroksitin parçalanması sonucu oluşan $\text{O}^\bullet$ radikalleriyle tepkimeye sokarak ara ürünleri oluşturmakta, bu ara ürünler ise Al atomları ve CO_3^{-2} iyonları sayesinde formik asite dönüşmektedir. Bu yüzden, glikoz oksidasyonu reaksiyonu için en etkili katalizörün Mg-Al(1:3) olduğuna karar verilmiştir.



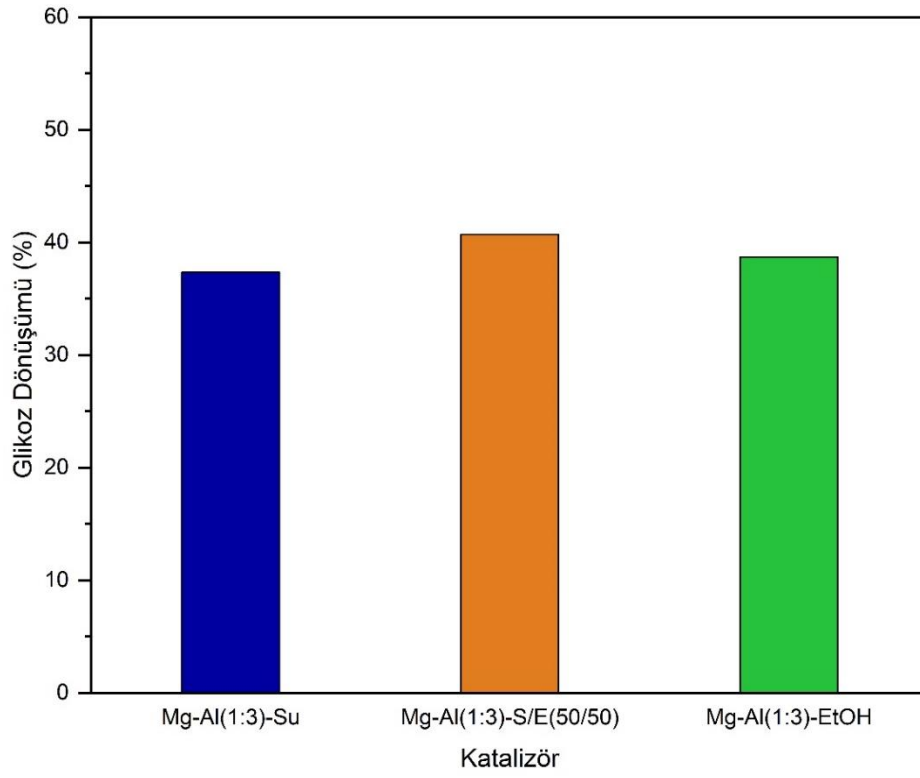
Şekil 5.32. Farklı Mg-Al oranlarına sahip kalsine edilmiş hidrotalsitlerin formik asit seçiciliği (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H_2O_2 Çözeltisi, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C)

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, kalsinasyon işleminin sentezlenen tüm katalizörde etkili olduğu görülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığının dönüşüm ve seçicilik üzerindeki etkisini incelemek üzere Mg-Al(3:1) model katalizör olarak belirlenmiş ve bu katalizör farklı sıcaklıklarda (450°C, 650°C ve 900°C) kalsine edilerek 3 farklı katalizör elde edilmiştir. Şekil 5.33'te bu katalizörler üzerinde glikoz dönüşümü, formik asit karbon verimliliği ve seçiciliği gösterilmiştir. En yüksek glikoz dönüşümü (% 49,3) Mg-Al(3:1)-650 katalizörü ile elde edilmiş; fakat en yüksek formik asit verimi ve seçiciliği sırasıyla Mg-Al(3:1)-450 ve Mg-Al(3:1)-900 katalizörlerinde elde edilmiştir. Nihai ürün olan formik asit üretim hızları (verim) karşılaştırıldığında, 450 ve 900 °C'de kalsine edilen katalizörler arasında hemen hemen fark bulunmamaktadır. Bu yüzden, sıcaklık farkından dolayı tüketilen enerji miktarı da göz önüne alındığında 450 °C'nin optimum kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenmesine karar verilmiştir.

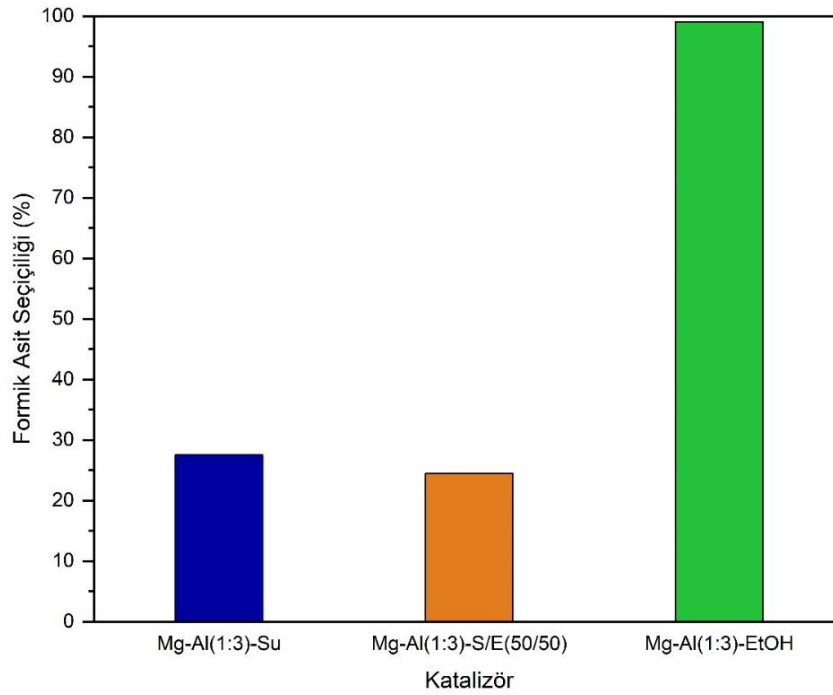


Şekil 5.33. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Mg-Al(3:1) katalizörünün glikoz dönüşümü, formik asit karbon verimi ve formik asit seçiciliği (Çözücü: Etanol, Sıcaklık: 70°C, Süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi)

Literatür çalışmaları ışığında çözücü türünün de oksidasyon ürünlerinin dağılımını etkileyebileceği görülmüştür. Oksidasyon için en uygun çözücüler ise etanol ve su olarak belirlenmiştir. Bu nedenle farklı oranlarda etanol ve su karışımlarının çözücü olarak glikoz dönüşümü ve ürün dağılımına etkisi incelenmiştir. Farklı oranlarda etanol/su karışımı (% 100, % 50 ve % 0) içinde gerçekleşen oksidasyonun tepkimenin 6. saati sonundaki glikoz dönüşüm ve formik asit seçicilikleri Şekil 5.34 ve 5.35'te verilmiştir. Glikoz dönüşüm değerleri çözücü türü ile fazla bir değişiklik göstermemiş, az bir farkla olsa da %50 etanol içeren ortam en yüksek dönüşümü (~% 40) göstermiştir. Formik asit seçicilik değerlerinde durum tamamen değişmektedir. Sadece etanolün olduğu ortam en yüksek seçicilik değerini (% 99) göstermiştir. Glikoz oksidasyonu esnasında karboksilik asit ara maddeleri oluşmaktadır. Karboksilik asit ara maddelerinin dekarboksilasyon reaksiyonu ile CO₂ meydana gelmektedir. Oksidasyon reaksiyonunda, alkol (etanol veya metanol) çözücü olarak kullanıldığı zaman hem reaksiyon anında CO₂ oluşumunu engellemekte hem de formik asit verimini arttırmaktadır (Tang ve ark., 2014). Ayrıca aldehytlerin (glikoz) alkoller (etanol) ile reaksiyona girmesi sonucunda hemiasetal yapılar oluşarak glikozun formik asit harici karboksilik asitlere (asetik asit, glikolik asit) dönüşümü engellenmektedir (Liu ve ark., 2012). Böylelikle de formik asit seçiciliği önemli ölçüde artmaktadır.

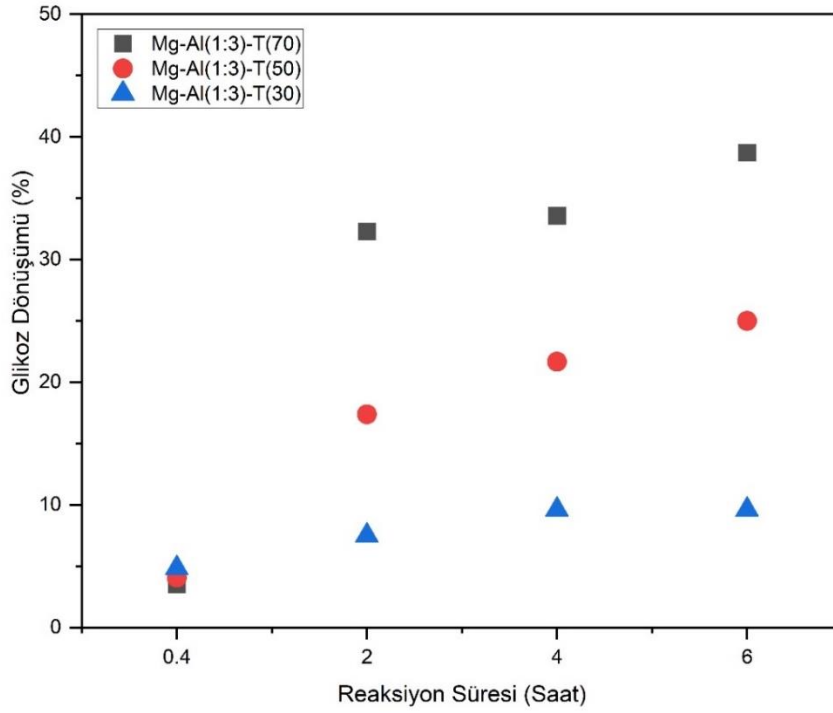


Şekil 5.34. Farklı reaksiyon ortamında kalsine edilen Mg-Al(3:1) katalizörünün glikoz dönüşümü (Sıcaklık: 70°C, süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi)



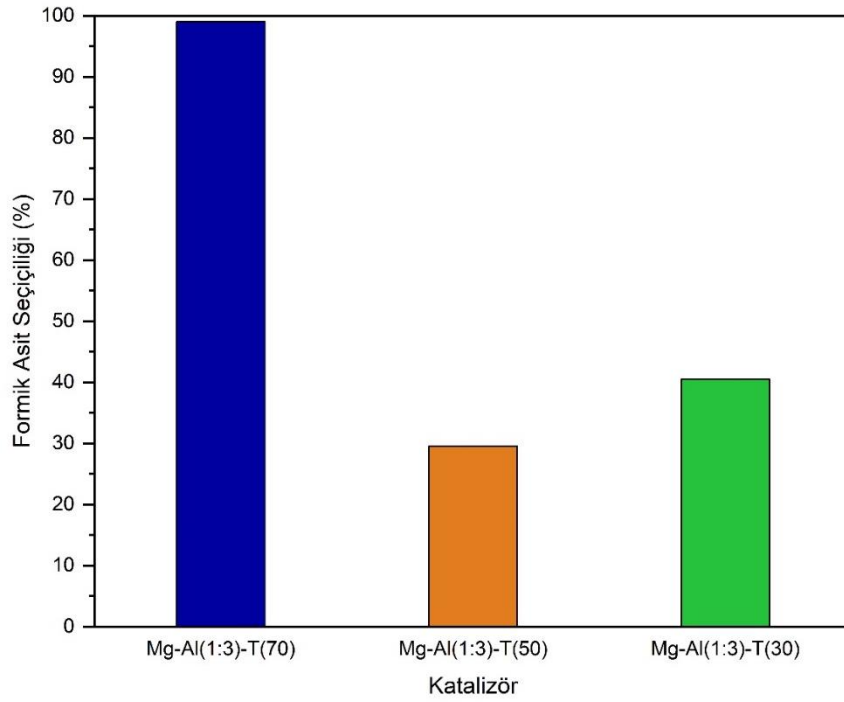
Şekil 5.35. Farklı reaksiyon ortamında kalsine edilen Mg-Al(3:1) katalizörünün formik asit seçiciliği (Sıcaklık: 70°C, süre: 6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltilisi)

Glikoz oksidasyonunda tepkime sıcaklığın etkisini incelemek için, reaksiyon üç farklı sıcaklıkta (30 °C, 50 °C ve 70 °C) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 70 °C'nin üstünde H₂O₂ bozunmaya uğramaktadır (Sarkar ve diğerleri, 2014). Etanolün kaynama noktası (78,4 °C) da dikkate alınarak en yüksek sıcaklık 70 °C olarak belirlenmiştir. Her ne kadar oksidasyon tepkimesi ekzotermik olsa da, katalizör aktivitesi sıcaklıkla artacağı için, beklenildiği gibi sıcaklık arttıkça (30 °C, 50 °C ve 70 °C) glikoz dönüşümü (% 9,6,% 25,0 ve % 38,7) de artmıştır. Dönüşümlerin zamana göre eğilimleri ve sıcaklıklar arasındaki her bir zaman noktasındaki farklar, oksidasyon sonuçlarının doğruluk oranını göstermektedir. Şekil 5.36'da farklı reaksiyon sıcaklığının zamana bağlı glikoz dönüşümü verilmiştir.



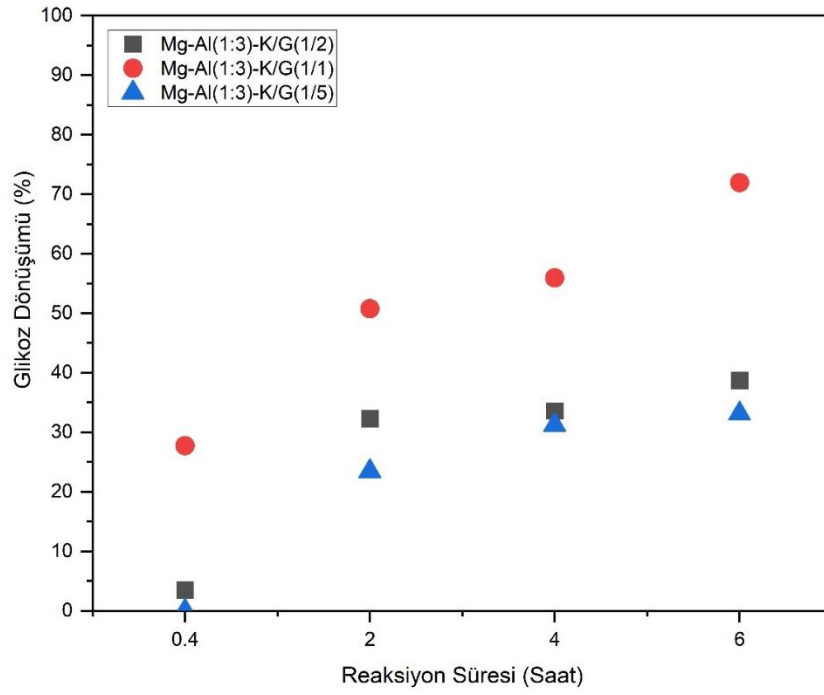
Şekil 5.36. Mg-Al(1:3) kalsine edilmiş hidrotalsitlerin farklı reaksiyon sıcaklığında elde edilen glikoz dönüşümü (Çözücü: Etanol, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C)

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen glikoz oksidasyonu sonucunda elde edilen formik asit seçiciliği Şekil 5.37’de gösterilmiştir. En yüksek ürün seçiciliği (% 99) en yüksek sıcaklıkta elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 70 ve 50 °C’de gerçekleştiğinde formik asit seçiciliği arasında ciddi fark olduğu görülmüştür. Her ne kadar sıcaklık farkı sadece 20 °C gibi görünse de, bu sıcaklıklar çok düşük seviyelerde olduğu için, 50 °C üzerindeki en küçük bir artış bile mekanizmayı ciddi anlamda değiştirmektedir. Ayrıca, 30 °C’deki seçicilik 50 °C’den daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni CO₂ oluşumunun 30 °C civarında gerçekleşmemesidir.



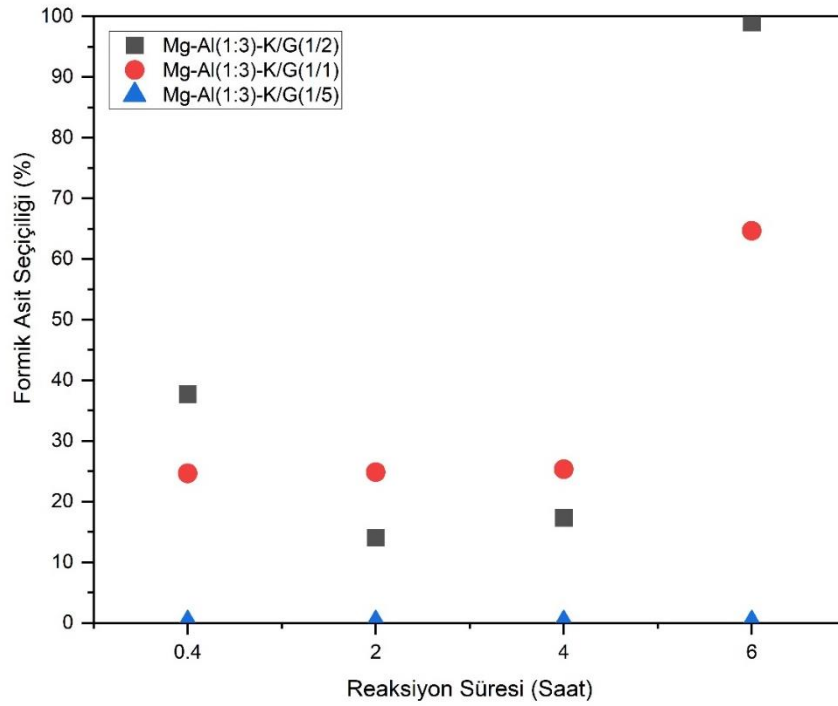
Şekil 5.37. Mg-Al(1:3) kalsine edilmiş hidrotalsitlerin farklı reaksiyon sıcaklığında elde edilen formik asit seçiciliği (Çözücü: Etanol, Reaksiyon süresi :6 saat, Katalizör/Glikoz:1/2, %2 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltili, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C)

Glikoz oksidasyonu reaksiyonunda katalizör/glikoz (1/5, 1/2 ve 1/1) oranının glikoz dönüşümüne olan etkisi incelenmiştir. Şekil 5.38’de farklı katalizör/glikoz oranlarının zamana bağlı glikoz dönüşüm miktarları verilmiştir. Ortamdaki glikoz başına düşen aktif merkezlerin artmasına bağlı olarak; katalizör miktarı arttıkça glikoz dönüşümü artmıştır. Reaksiyon, katalizör/glikoz:1/1 olarak gerçekleştirildiğinde % 71,9 glikoz dönüşümü elde edilmiştir.



Şekil 5.38. Mg-Al(1:3) kalsine edilmiş hidrotalsitlerin farklı katalizör/glikoz oranlarında elde edilen glikoz dönüşümü (Çözücü: Etanol, Reaksiyon Sıcaklığı: 70°C, % 2 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C)

Farklı katalizör/glikoz (1/5, 1/2 ve 1/1) oranlarının formik asit seçiciliğine olan etkisine bakıldığı zaman (Şekil 5.39), katalizör miktarı arttırıldığında formik asit seçiciliği % 99'dan % 64,7'ye düşmüştür. Çünkü, yüksek sayıdaki aktif merkezler, çok aktif olduğu için, glikozun formik asitle beraber başka ürünlere dönüşmesine de neden olmuştur.



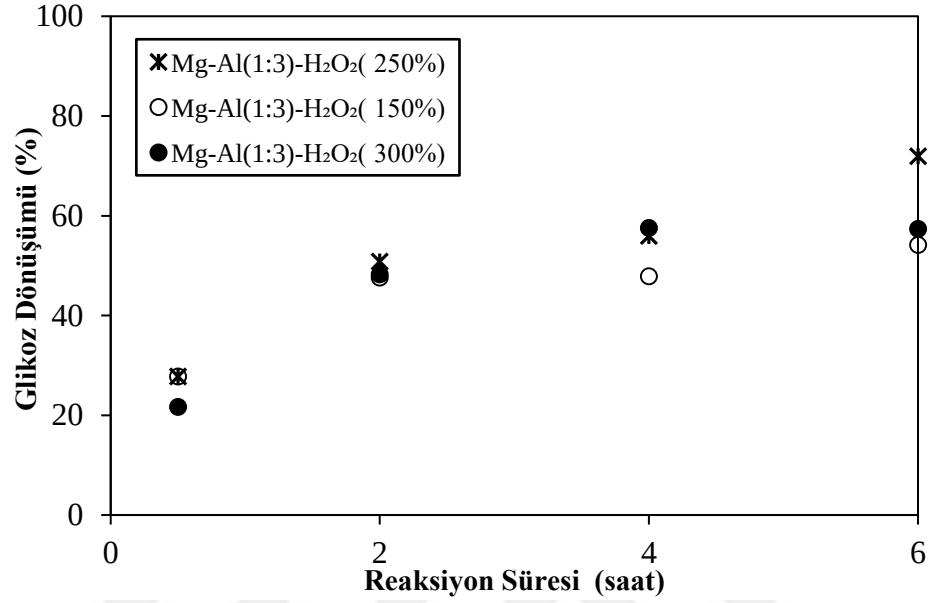
Şekil 5.39. Mg-Al(1:3) kalsine edilmiş hidrotalsitlerin farklı katalizör/glikoz oranlarında elde edilen formik asit seçiciliği (Çözücü: Etanol, Reaksiyon Sıcaklığı: 70°C, % 2 Glikoz Yükleme, % 250 H₂O₂ Çözeltisi, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C)

Glikoz oksidasyonu tepkimesinde incelenen bir diğer parametre de oksidant miktarıdır. Glikoz oksidasyonunda teorik olarak 1 mol glikozdan 6 mol formik asit oluşmaktadır (Jin ve ark., 2008).

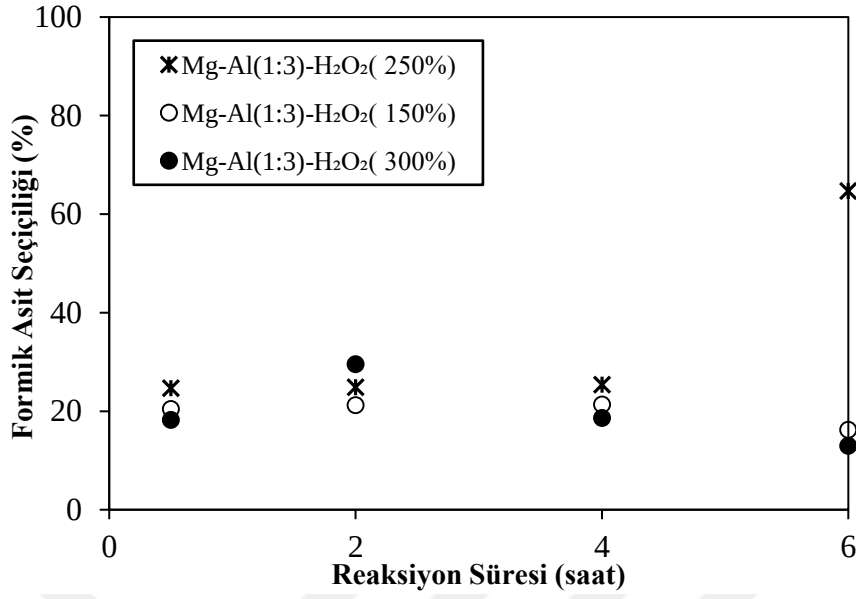


Glikoz oksidasyon reaksiyonunda, stokiyometrik H₂O₂ miktarından daha fazla oksidant eklenmiştir. Çünkü, fazla miktardaki oksidant eklenmesi glikozun izomerizasyonuna engel olmaktadır. Düşük miktarda H₂O₂ çözeltisi eklenmesi farklı ürünlerin (glikolik asit, laktik asit vb.) oluşmasına neden olmaktadır (Wang ve ark., 2019). Fakat, çok fazla miktarda H₂O₂ çözeltisi eklemek de formik asidin oksidatif bozunmasına neden olmaktadır (Jin ve ark., 2008). Bu nedenle optimum oksidant

miktarını bulmak adına 3 farklı H_2O_2 konsantrasyonunun glikoz dönüşüm ve formik asit seçiciliğine olan etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.40-5.41’de verilmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere optimum oksidant miktarı % 250’dir.

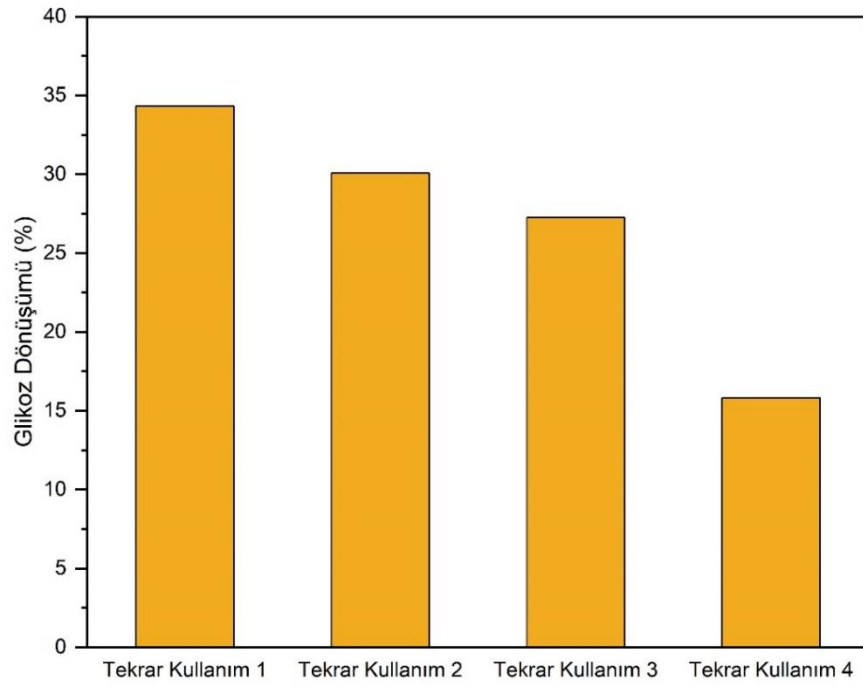


Şekil 5.40. Mg-Al(1:3) kalsine edilmiş hidrotalsitlerin farklı H_2O_2 miktarı elde edilen glikoz dönüşümü (Çözücü: Etanol, Reaksiyon Sıcaklığı: 70°C, % 2 Glikoz Yükleme, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C)



Şekil 5.41. Mg-Al(1:3) kalsine edilmiş hidrotalsitlerin farklı H₂O₂ miktarı elde edilen formik asit seçiciliği (Çözücü: Etanol, Reaksiyon Sıcaklığı: 70°C, % 2 Glikoz Yükleme, Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C)

Mg–Al(1:3) katalizörü 1. reaksiyondan sonra tekrar kullanılmış ve XRD’de test edilmiştir. Kullanılan katalizörün XRD sonuçları Şekil 5.14’te aktivite sonuçları ise Şekil 5.42’de gösterilmiştir. Her katalizör reaksiyonda kullanılmadan önce yıkanıp kalsine edilmiştir. Katalizörün 3. kullanımına kadar glikoz dönüşümünün az oranda azaldığı fakat 4. kullanımda ciddi oranda azaldığı görülmüştür. Tekrar kullanılan katalizörün XRD sonuçlarına bakıldığında (Şekil 5.14); katalizörün aynı kristal yapıda kaldığı fakat kristal yoğunluğunun daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, reaksiyon sırasında MgO kristallerinin genişlemesi olabilir. Ayrıca, 4. kullanımdan sonra katalizörün aktivitedeki düşüşün nedeni humin oluşumu ve oluşan bu moleküllerin aktif bölgelerin bağlanması olabilir.



Şekil 5.42. Mg-Al (1:3) HT katalizörünün tekrar kullanım reaksiyon sonuçları

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında glikozun katalitik yöntemler ile değerli kimyasallara dönüştürülmesi hedeflenmiştir. İki farklı reaksiyon sistemi olarak tasarlanan bu çalışmada hedeflenen ürünü yüksek verim ve seçicilikte elde etmek için katalizörler sentezlenmiş ve optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi için kinetik ve parametrik çalışmalar yapılmıştır.

Bu kapsamda, glikozun 5-HMF'ye dehidrasyonu için farklı ve yeni metaller yüklenen ftalosiyanın katalizörleri test edilmiştir. En aktif katalizör olan AlPcCl'nin yüzey karakterizasyonları sonucu çok yüksek yüzey asitliğine (3 mmol grkat⁻¹) sahip olduğu görülmüştür. Reaksiyonda, suyun olumsuz etkilerini aşmak için çözücü olarak DMSO kullanılmıştır. DMSO ayrıca hem çözücü hem de katalizör olarak çok etkili olduğu için, 5-HMF'yi stabilize ederek yan reaksiyonların gerçekleşmesini önlemiştir. AlPcCl, yalnızca 90 dakikada %53,0 5-HMF verimi ile tam glikoz dönüşümü sağlayan en aktif ve seçici katalizör olarak bulunmuştur. Yapısındaki Cl⁻ iyonlarının varlığı da 5-HMF oluşumunu desteklemiştir. Reaksiyon koşullarını ve 5-HMF verimini optimize etmek için AlPcCl ile kinetik çalışmalar da yapılmıştır. Optimum reaksiyon sıcaklığı 130 °C'de 1/5 katalizör/glikoz oranında 3 saat olarak bulunmuştur. AlPcCl'nin yüzey alanı düşük olmasına rağmen literatüre göre birim yüzey alanı başına 5-HMF oluşum hızı yüksek bir katalizördür.

Glikoz oksidasyon reaksiyonunda Metal (+2)/Metal (+3) olarak sentezlenen katalizörler ile yapılan çalışmada Mg-Al-450 katalizörünün en aktif katalizör olduğu görülmüştür. Etanol ortamında, glikoz dönüşümü % 62 ve formik asit verimi % 10,2 olarak elde edilmiştir. Bimetalik katalizör üzerinde bulunan spinel ve hidrotalsit formları katalizörün formik ve asetik asit elde etmesinde etkili olduğu bulunmuştur. Katalizörün bazik ve redoks merkezleri H₂O₂ ayrışmasında ve glikozun kolayca okside olmasında önemli rol oynamıştır. Sulu ortamda ve 90 °C'de suda Mg-Al-450 katalizörü ile yüksek formik ve asetik asit seçicilikleri (%38 glukoz dönüşümünde %95 toplam organik asit seçiciliği) elde edilmiştir. Ayrıca, etanol ortamında formik asit ilave edilerek katalizörün

deaktivasyon çalışmaları yapıldığında ürün adsorbsiyonundan kaynaklı bir deaktivasyon gözlenmemiştir. Bu ortamda ise, Mg–Al–450, atmosferik basınç altında çok düşük sıcaklıkta (70 °C) etanolde % 78 toplam TOA seçiciliği (levulinik asit + laktik asit + formik asit) sağlamıştır.

Yüksek aktivite gösteren Mg-Al-450 katalizörü baz alınarak Mg/Al oranları değiştirilerek yapılan çalışmada; Mg–Al (1:3) katalizörü ile 70 °C’de etanol ortamında ve oksidant kaynağı olarak kullanılan H₂O₂ ile ~ %99 formik asit seçiciliği sağlanmıştır. İlave bir baz kullanılmadan elde edilen literatürdeki en yüksek formik asit seçiciliğidir.

Mg/Al oranı arttıkça hidrotalsit kristallerinin yoğunlukları ve katalizörlerin ortalama gözenek çapları azalırken, yüzey alanı ve metal-OH bağlarının miktarı arttığı görülmüştür. Mg–Al (1:3), diğerlerine kıyasla bu malzemenin daha üniform bir şekilde paketlenildiğini gösteren en dar gözenek boyutu dağılımlarına sahipti. Kalsinasyon işlemi, katalizörlerin katalitik aktivitelerini önemli ölçüde geliştirmiştir. Farklı çözücü ortamında yapılan çalışmada, suyun CO₂ oluşumunu desteklediğinden, ortamda su bulunması formik asit verimini önemli ölçüde azaltmıştır. Reaksiyon mekanizması nedeniyle reaksiyon sıcaklığı 50 °C’ye düşürüldüğünde ise formik asit seçiciliğinde dramatik bir düşüş gözlenmiştir. Katalizör/glikoz oranının iki katına çıkarılması, dönüşümü %84 artırırken seçiciliği %30 azaltmıştır.

KAYNAKLAR

- Abrams, I. M. ve Millar, J. R. (1997). A history of the origin and development of macroporous ion-exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*, 35(1–2), 7–22. doi:10.1016/s1381-5148(97)00058-8
- Amarasekara, A. S., Williams, L. T. D. ve Ebede, C. C. (2008). Mechanism of the dehydration of d-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 °C: an NMR study. *Carbohydrate Research*, 343(18), 3021–3024. doi:10.1016/j.carres.2008.09.008
- Assary, R. S., Redfern, P. C., Hammond, J. R., Greeley, J. ve Curtiss, L. A. (2010). Computational studies of the thermochemistry for conversion of glucose to levulinic acid. *Journal of Physical Chemistry B*, 114(27), 9002–9009. doi:10.1021/jp101418f
- Bermejo-Deval, R., Assary, R. S., Nikolla, E., Moliner, M., Román-Leshkov, Y., Hwang, S. J., ... Davis, M. E. (2012). Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(25), 9727–9732. doi:10.1073/pnas.1206708109
- Beyzavi, M. H., Klet, R. C., Tussupbayev, S., Borycz, J., Vermeulen, N. A., Cramer, C. J., ... Farha, O. K. (2014). A hafnium-based metal-organic framework as an efficient and multifunctional catalyst for facile CO₂ fixation and regioselective and enantioselective epoxide activation. *Journal of the American Chemical Society*, 136(45), 15861–15864. doi:10.1021/ja508626n
- Boddien, A., Mellmann, D., Gärtner, F., Jackstell, R., Junge, H., Dyson, P. J., ... Beller, M. (2011). Efficient dehydrogenation of formic acid using an iron catalyst. *Science*, 333(6050), 1733–1736. doi:10.1126/science.1206613
- Caldeira, C. L., Ciminelli, V. S. T. ve Osseo-Asare, K. (2010). The role of carbonate ions in pyrite oxidation in aqueous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(6), 1777–1789. doi:10.1016/j.gca.2009.12.014

- Choudhary, V., Mushrif, S. H., Ho, C., Anderko, A., Nikolakis, V., Marinkovic, N. S., ... Vlachos, D. G. (2013a). Insights into the interplay of lewis and Brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl)furfural and levulinic acid in aqueous media. *Journal of the American Chemical Society*, 135(10), 3997–4006. doi:10.1021/ja3122763
- Choudhary, V., Pinar, A. B., Lobo, R. F., Vlachos, D. G. ve Sandler, S. I. (2013b). Comparison of homogeneous and heterogeneous catalysts for glucose-to-fructose isomerization in aqueous media. *ChemSusChem*, 6(12), 2369–2376. doi:10.1002/cssc.201300328
- Combs, E., Cinlar, B., Pagan-Torres, Y., Dumesic, J. A. ve Shanks, B. H. (2013). Influence of alkali and alkaline earth metal salts on glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural in an aqueous system. *Catalysis Communications*, 30, 1–4. doi:10.1016/j.catcom.2012.10.011
- Daza, C. E., Cabrera, C. R., Moreno, S. ve Molina, R. (2010). Syngas production from CO₂ reforming of methane using Ce-doped Ni-catalysts obtained from hydrotalcites by reconstruction method. *Applied Catalysis A: General*, 378(2), 125–133. doi:10.1016/j.apcata.2010.01.037
- Deng, A., Lin, Q., Yan, Y., Li, H., Ren, J., Liu, C. ve Sun, R. (2016). A feasible process for furfural production from the pre-hydrolysis liquor of corncob via biochar catalysts in a new biphasic system. *Bioresource Technology*, 216, 754–760. doi:10.1016/j.biortech.2016.06.002
- Doungsri, S., Rattanaphanee, P. ve Wongkoblap, A. (2019). Production of lactic acid from cellulose using solid catalyst. *MATEC Web of Conferences*, 268, 07006. doi:10.1051/mateconf/201926807006
- Efthimiopoulos, I., Müller, J., Winkler, B., Otzen, C., Harms, M., Schade, U. ve Koch-Müller, M. (2019). Vibrational response of strontianite at high pressures and high temperatures and construction of P–T phase diagram. *Physics and Chemistry of Minerals*, 46(1), 27–35. doi:10.1007/s00269-018-0984-8

- Eshghi, H., Javid, A., Khojastehnezhad, A., Moeinpour, F., Bamoharram, F. F., Bakavoli, M. ve Mirzaei, M. (2015). Preyssler heteropolyacid supported on silica coated NiFe₂O₄ nanoparticles for the catalytic synthesis of bis(dihydropyrimidinone) benzene and 3, 4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 36(3), 299–307. doi:10.1016/S1872-2067(14)60265-5
- Feather, M. S. ve Harris, J. F. (1973). Dehydration Reactions of Carbohydrates. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 28(C), 161–224. doi:10.1016/S0065-2318(08)60383-2
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A. ve Órfão, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9), 1379–1389. doi:10.1016/S0008-6223(98)00333-9
- Fringuelli, F., Piermatti, O., Pizzo, F. ve Vaccaro, L. (1999). Ring opening of epoxides with sodium azide in water. A regioselective pH-controlled reaction. *Journal of Organic Chemistry*, 64(16), 6094–6096. doi:10.1021/jo990368i
- GL Miessler, PJ Fischer, D. T. (2014). *Inorganic chemistry* (5th bs.). New York: Pearson Education, Inc.
- Gromov, N. V., Taran, O. P., Delidovich, I. V., Pestunov, A. V., Rodikova, Y. A., Yatsenko, D. A., ... Parmon, V. N. (2016). Hydrolytic oxidation of cellulose to formic acid in the presence of Mo-V-P heteropoly acid catalysts. *Catalysis Today*, 278, 74–81. doi:10.1016/j.cattod.2016.03.030
- Hafizi, A., Ahmadpour, A., Heravi, M. M. ve Bamoharram, F. F. (2014). The application of silica-supported preyssler HPA as a heterogeneous and green catalyst for the alkylation of benzene. *Petroleum Science and Technology*, 32(9), 1022–1027. doi:10.1080/10916466.2011.637534
- Hou, Y., Lin, Z., Niu, M., Ren, S. ve Wu, W. (2018). Conversion of Cellulose into Formic Acid by Iron(III)-Catalyzed Oxidation with O₂ in Acidic Aqueous Solutions. *ACS Omega*, 3(11), 14910–14917. doi:10.1021/acsomega.8b01409
- Hou, Y., Niu, M. ve Wu, W. (2020). Catalytic Oxidation of Biomass to Formic Acid Using O₂ as an Oxidant. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(39), 16899–16910. doi:10.1021/acs.iecr.0c01088

- Hu, Z., Peng, Y., Gao, Y., Qian, Y., Ying, S., Yuan, D., ... Zhao, D. (2016). Direct Synthesis of Hierarchically Porous Metal-Organic Frameworks with High Stability and Strong Brønsted Acidity: The Decisive Role of Hafnium in Efficient and Selective Fructose Dehydration. *Chemistry of Materials*, 28(8), 2659–2667. doi:10.1021/acs.chemmater.6b00139
- Huang, R., Qi, W., Su, R. ve He, Z. (2010). Integrating enzymatic and acid catalysis to convert glucose into 5-hydroxymethylfurfural. *Chemical Communications*, 46(7), 1115–1117. doi:10.1039/b921306f
- Jin, F., Yun, J., Li, G., Kishita, A., Tohji, K. ve Enomoto, H. (2008). Hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into formic acid at mild temperatures. *Green Chemistry*, 10(6), 612. doi:10.1039/b802076k
- Kılıç, H. A., Kılıç, E., Kabay, N., Baygu, Y. ve Gök, Y. (2021). Selective glucose dehydration over novel metal phthalocyanine catalysts at low temperatures. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 132(2), 637–654. doi:10.1007/s11144-021-01969-y
- Kwon, D., Kang, J. Y., An, S., Yang, I. ve Jung, J. C. (2020). Tuning the base properties of Mg–Al hydrotalcite catalysts using their memory effect. *Journal of Energy Chemistry*, 46, 229–236. doi:10.1016/j.jechem.2019.11.013
- Lente, G. (2015). *Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology The Dynamics of Complex Reaction Networks*. Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-15482-4
- Li, J., Ding, D.-J., Deng, L., Guo, Q.-X. ve Fu, Y. (2012). Catalytic Air Oxidation of Biomass-Derived Carbohydrates to Formic Acid. *ChemSusChem*, 5(7), 1313–1318. doi:10.1002/cssc.201100466
- Liu, J., Du, Z., Yang, Y., Lu, T., Lu, F. ve Xu, J. (2012). Catalytic oxidative decarboxylation of malic acid into dimethyl malonate in methanol with dioxygen. *ChemSusChem*, 5(11), 2151–2154. doi:10.1002/cssc.201200489
- Lorenti, J. P., Scolari, E., Albuquerque, E. M., Fraga, M. A. ve Gallo, J. M. R. (2019). Tailoring Sn-SBA-15 properties for catalytic isomerization of glucose. *Applied Catalysis A: General*, 581(May), 37–42. doi:10.1016/j.apcata.2019.05.009

- Lu, T., Hou, Y., Wu, W., Niu, M., Li, W. ve Ren, S. (2018a). Catalytic oxidation of cellulose to formic acid in V(V)-Fe(III)-H₂SO₄ aqueous solution with O₂. *Fuel Processing Technology*, 173(November 2017), 197–204. doi:10.1016/j.fuproc.2018.02.001
- Lu, T., Hou, Y., Wu, W., Niu, M., Ren, S., Lin, Z. ve Ramani, V. K. (2018b). Catalytic oxidation of biomass to oxygenated chemicals with exceptionally high yields using H₅PV₂Mo₁₀O₄₀. *Fuel*, 216(July 2017), 572–578. doi:10.1016/j.fuel.2017.12.044
- Lu, T., Hou, Y., Wu, W., Niu, M. ve Wang, Y. (2018). Formic acid and acetic acid production from corn cob by catalytic oxidation using O₂. *Fuel Processing Technology*, 171(October 2017), 133–139. doi:10.1016/j.fuproc.2017.11.010
- Marianou, A. A., Michailof, C. M., Pineda, A., Iliopoulou, E. F., Triantafyllidis, K. S. ve Lappas, A. A. (2018). Effect of Lewis and Brønsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media. *Applied Catalysis A: General*, 555(January), 75–87. doi:10.1016/j.apcata.2018.01.029
- Mellmer, M. A., Sanpitakseree, C., Demir, B., Ma, K., Elliott, W. A., Bai, P., ... Dumesic, J. A. (2019). Effects of chloride ions in acid-catalyzed biomass dehydration reactions in polar aprotic solvents. *Nature Communications*, 10(1), 1–10. doi:10.1038/s41467-019-09090-4
- Mika, L. T., Cséfalvay, E. ve Németh, Á. (2018). Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. *Chemical Reviews*, 118(2), 505–613. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00395
- Moliner, M., Román-Leshkov, Y. ve Davis, M. E. (2010). Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(14), 6164–6168. doi:10.1073/pnas.1002358107
- Moreau, C., Finiels, A. ve Vanoye, L. (2006). Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 253(1–2), 165–169. doi:10.1016/j.molcata.2006.03.046

- Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M. V. ve Carrasco-Marín, F. (2000). Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, 38(14), 1995–2001. doi:10.1016/S0008-6223(00)00048-8
- Moreno-recio, M., Santamaría-gonzález, J. ve Maireles-torres, P. (2016). Brönsted and Lewis acid ZSM-5 zeolites for the catalytic dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural. *Chemical Engineering Journal*, 303, 22–30. doi:10.1016/j.cej.2016.05.120
- Nagorski, R. W. ve Richard, J. P. (2001). Mechanistic imperatives for aldose - Ketose isomerization in water: Specific, general base- and metal ion-catalyzed isomerization of glyceraldehyde with proton and hydride transfer. *Journal of the American Chemical Society*, 123(5), 794–802. doi:10.1021/ja003433a
- Nakajima, K., Baba, Y., Noma, R., Kitano, M., N. Kondo, J., Hayashi, S. ve Hara, M. (2011). Nb₂O₅•nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites. *Journal of the American Chemical Society*, 133(12), 4224–4227. doi:10.1021/ja110482r
- Nakajima, K., Noma, R., Kitano, M. ve Hara, M. (2013). Titania as an early transition metal oxide with a high density of lewis acid sites workable in water. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(31), 16028–16033. doi:10.1021/jp404523r
- Nakajima, K., Noma, R., Kitano, M. ve Hara, M. (2014). Selective glucose transformation by titania as a heterogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 388–389, 100–105. doi:10.1016/j.molcata.2013.09.012
- Niu, M., Hou, Y., Ren, S., Wang, W., Zheng, Q. ve Wu, W. (2015). The relationship between oxidation and hydrolysis in the conversion of cellulose in NaVO₃-H₂SO₄ aqueous solution with O₂. *Green Chemistry*, 17(1), 335–342. doi:10.1039/c4gc00970c
- Noma, R., Nakajima, K., Kamata, K., Kitano, M., Hayashi, S. ve Hara, M. (2015). Formation of 5-(Hydroxymethyl)furfural by Stepwise Dehydration over TiO₂ with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(30), 17117–17125. doi:10.1021/acs.jpcc.5b03290

- Önal, Y., Schimpf, S. ve Claus, P. (2004). Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts. *Journal of Catalysis*, 223(1), 122–133. doi:10.1016/j.jcat.2004.01.010
- Oozeerally, R., Ramkhelawan, S. D. K., Burnett, D. L., Tempelman, C. H. L. ve Degirmenci, V. (2019). ZIF-8 metal organic framework for the conversion of glucose to fructose and 5-hydroxymethyl furfural. *Catalysts*, 9(10). doi:10.3390/catal9100812
- Ordonsky, V. V., Sushkevich, V. L., Schouten, J. C., Van Der Schaaf, J. ve Nijhuis, T. A. (2013). Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts. *Journal of Catalysis*, 300, 37–46. doi:10.1016/j.jcat.2012.12.028
- Özcan, M. D., Özcan, O., Kibar, M. E. ve Akin, A. N. (2019). Preparation of Ni-CeO₂/MgAl hydrotalcite-like catalyst for biogas oxidative steam reforming. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34(3), 1127–1141. doi:10.17341/gazimmfd.460508
- Pagán-Torres, Y. J., Wang, T., Gallo, J. M. R., Shanks, B. H. ve Dumesic, J. A. (2012). Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose Using a Combination of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Water in a Biphasic Reactor with an Alkylphenol Solvent. *ACS Catalysis*, 2(6), 930–934. doi:10.1021/cs300192z
- Peng, K., Li, X., Liu, X. ve Wang, Y. (2017). Hydrothermally stable Nb-SBA-15 catalysts applied in carbohydrate conversion to 5-hydroxymethyl furfural. *Molecular Catalysis*, 441(November 2017), 72–80. doi:10.1016/j.mcat.2017.04.034
- Qian, W. Y., Sun, D. M., Zhu, R. R., Du, X. L., Liu, H. ve Wang, S. L. (2012). pH-sensitive strontium carbonate nanoparticles as new anticancer vehicles for controlled etoposide release. *International Journal of Nanomedicine*, 7, 5781–5792. doi:10.2147/IJN.S34773
- Reichle, W. T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22(1), 135–141. doi:10.1016/0167-2738(86)90067-6
- Rice, C., Ha, S., Masel, R. I., Waszczuk, P., Wieckowski, A. ve Barnard, T. (2002). Direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, 111(1), 83–89. doi:10.1016/S0378-7753(02)00271-9

- Román-Leshkov, Y., Chheda, J. N. ve Dumesic, J. A. (2006). Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*, 312(5782), 1933–1937. doi:10.1126/science.1126337
- Román-Leshkov, Y., Moliner, M., Labinger, J. A. ve Davis, M. E. (2010). Mechanism of glucose isomerization using a solid lewis acid catalyst in water. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(47), 8954–8957. doi:10.1002/anie.201004689
- Rusanen, A., Lahti, R., Lappalainen, K., Kärkkäinen, J., Hu, T., Romar, H. ve Lassi, U. (2020). Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over biomass-based activated carbon catalyst. *Catalysis Today*, 357, 94–101. doi:10.1016/j.cattod.2019.02.040
- Sampath, G. ve Kannan, S. (2013). Fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural: Remarkable solvent influence on recyclability of Amberlyst-15 catalyst and regeneration studies. *Catalysis Communications*, 37, 41–44. doi:10.1016/j.catcom.2013.03.021
- Sarkar, B., Pendem, C., Sivakumar Konathala, L. N., Tiwari, R., Sasaki, T. ve Bal, R. (2014). Cu nanoclusters supported on nanocrystalline SiO₂–MnO₂: A bifunctional catalyst for the one-step conversion of glycerol to acrylic acid. *Chemical Communications*, 50(68), 9707–9710. doi:10.1039/c4cc03842h
- Sato, R., Choudhary, H., Nishimura, S. ve Ebitani, K. (2015). Synthesis of Formic Acid from Monosaccharides Using Calcined Mg–Al Hydrotalcite as Reusable Catalyst in the Presence of Aqueous Hydrogen Peroxide. *Organic Process Research & Development*, 19(3), 449–453. doi:10.1021/op5004083
- Shi, C., Zhao, Y., Xin, J., Wang, J., Lu, X., Zhang, X. ve Zhang, S. (2012). Effects of cations and anions of ionic liquids on the production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose. *Chemical Communications*, 48(34), 4103–4105. doi:10.1039/c2cc30357d
- Sudarsanam, P., Zhong, R., Van Den Bosch, S., Coman, S. M., Parvulescu, V. I. ve Sels, B. F. (2018). Functionalised heterogeneous catalysts for sustainable biomass valorisation. *Chemical Society Reviews*, 47(22), 8349–8402. doi:10.1039/c8cs00410b

- Tang, Z., Deng, W., Wang, Y., Zhu, E., Wan, X., Zhang, Q. ve Wang, Y. (2014). Transformation of cellulose and its derived carbohydrates into formic and lactic acids catalyzed by vanadyl cations. *ChemSusChem*, 7(6), 1557–1567. doi:10.1002/cssc.201400150
- Tao, F. R., Zhuang, C., Cui, Y. Z. ve Xu, J. (2014). Dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in SO₃H-functionalized ionic liquids. *Chinese Chemical Letters*, 25(5), 757–761. doi:10.1016/j.cclet.2014.01.044
- Thunyaratchatanon, C., Sinsakullert, W., Luengnaruemitchai, A. ve Faungnawakij, K. (2019). 5-Hydroxymethylfurfural production from hexose sugars using adjustable acid- and base-functionalized mesoporous SBA-15 catalysts in aqueous media. *Biomass Conversion and Biorefinery*. doi:10.1007/s13399-019-00553-8
- Tong, X., Ma, Y. ve Li, Y. (2010). An efficient catalytic dehydration of fructose and sucrose to 5-hydroxymethylfurfural with protic ionic liquids. *Carbohydrate Research*, 345(12), 1698–1701. doi:10.1016/j.carres.2010.05.019
- van der Graaff, W. N. P., Tempelman, C. H. L., Hendriks, F. C., Ruiz-Martinez, J., Bals, S., Weckhuysen, B. M., ... Hensen, E. J. M. (2018). Deactivation of Sn-Beta during carbohydrate conversion. *Applied Catalysis A: General*, 564(2018), 113–122. doi:10.1016/j.apcata.2018.07.023
- Van Putten, R. J., Van Der Waal, J. C., De Jong, E., Rasrendra, C. B., Heeres, H. J. ve De Vries, J. G. (2013, 13 Mart). Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chemical Reviews*. doi:10.1021/cr300182k
- Van Zandvoort, I., Wang, Y., Rasrendra, C. B., Van Eck, E. R. H., Bruijnincx, P. C. A., Heeres, H. J. ve Weckhuysen, B. M. (2013). Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: Influence of feedstock and processing conditions. *ChemSusChem*, 6(9), 1745–1758. doi:10.1002/cssc.201300332
- Wang, C., Chen, X., Qi, M., Wu, J., Gözaydin, G., Yan, N., ... Jin, F. (2019). Room temperature, near-quantitative conversion of glucose into formic acid. *Green Chemistry*, 21(22), 6089–6096. doi:10.1039/c9gc02201e

- Wang, T., Glasper, J. A. ve Shanks, B. H. (2015). Kinetics of glucose dehydration catalyzed by homogeneous Lewis acidic metal salts in water. *Applied Catalysis A: General*, 498, 214–221. doi:10.1016/j.apcata.2015.03.037
- Werpy, T. ve Petersen, G. (2004). Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I. *Us Nrel*, Medium: ED; Size: 76 pp. pages. doi:10.2172/15008859
- Wu, S., Wang, J., Zhang, W. ve Ren, X. (2008). Preparation of Keggin and Preyssler heteropolyacid catalysts on amine-modified SBA-15 and their catalytic performances in esterification of n-butanol with acetic acid. *Catalysis Letters*, 125(3–4), 308–314. doi:10.1007/s10562-008-9559-5
- Zeng, R. C., Li, X. T., Liu, Z. G., Zhang, F., Li, S. Q. ve Cui, H. Z. (2015). Corrosion resistance of Zn–Al layered double hydroxide/poly(lactic acid) composite coating on magnesium alloy AZ31. *Frontiers of Materials Science*, 9(4), 355–365. doi:10.1007/s11706-015-0307-7
- Zhang, Jing ve Weitz, E. (2012). An in situ NMR study of the mechanism for the catalytic conversion of fructose to 5-Hydroxymethylfurfural and then to levulinic acid using ¹³C labeled D-fructose. *ACS Catalysis*, 2(6), 1211–1218. doi:10.1021/cs300045r
- Zhang, Jun, Wu, S., Liu, Y. ve Li, B. (2013). Hydrogenation of glucose over reduced Ni/Cu/Al hydrotalcite precursors. *Catalysis Communications*, 35, 23–26. doi:10.1016/j.catcom.2013.01.017
- Zhang, Y., Chen, Y., Pan, J., Liu, M., Jin, P. ve Yan, Y. (2017). Synthesis and evaluation of acid-base bi-functionalized SBA-15 catalyst for biomass energy conversation. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1593–1606. doi:10.1016/j.cej.2016.11.033
- Zhang, Y., Li, B., Wei, Y., Yan, C., Meng, M. ve Yan, Y. (2019). Direct synthesis of metal-organic frameworks catalysts with tunable acid–base strength for glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 93–103. doi:10.1016/j.jtice.2018.12.020
- Zhang, Z. ve Huber, G. W. (2018). Catalytic oxidation of carbohydrates into organic acids and furan chemicals. *Chemical Society Reviews*, 47(4), 1351–1390. doi:10.1039/c7cs00213k

- Zhao, H., Holladay, J. E., Brown, H. ve Zhang, Z. C. (2007). Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. *Science*, 316(5831), 1597–1600. doi:10.1126/science.1141199
- Zhou, H. C., Long, J. R. ve Yaghi, O. M. (2012). Introduction to metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 673–674. doi:10.1021/cr300014x
- Zi, G., Yan, Z., Wang, Y., Chen, Y., Guo, Y., Yuan, F., ... Wang, J. (2015). Catalytic hydrothermal conversion of carboxymethyl cellulose to value-added chemicals over metal-organic framework MIL-53(Al). *Carbohydrate Polymers*, 115, 146–151. doi:10.1016/j.carbpol.2014.08.065

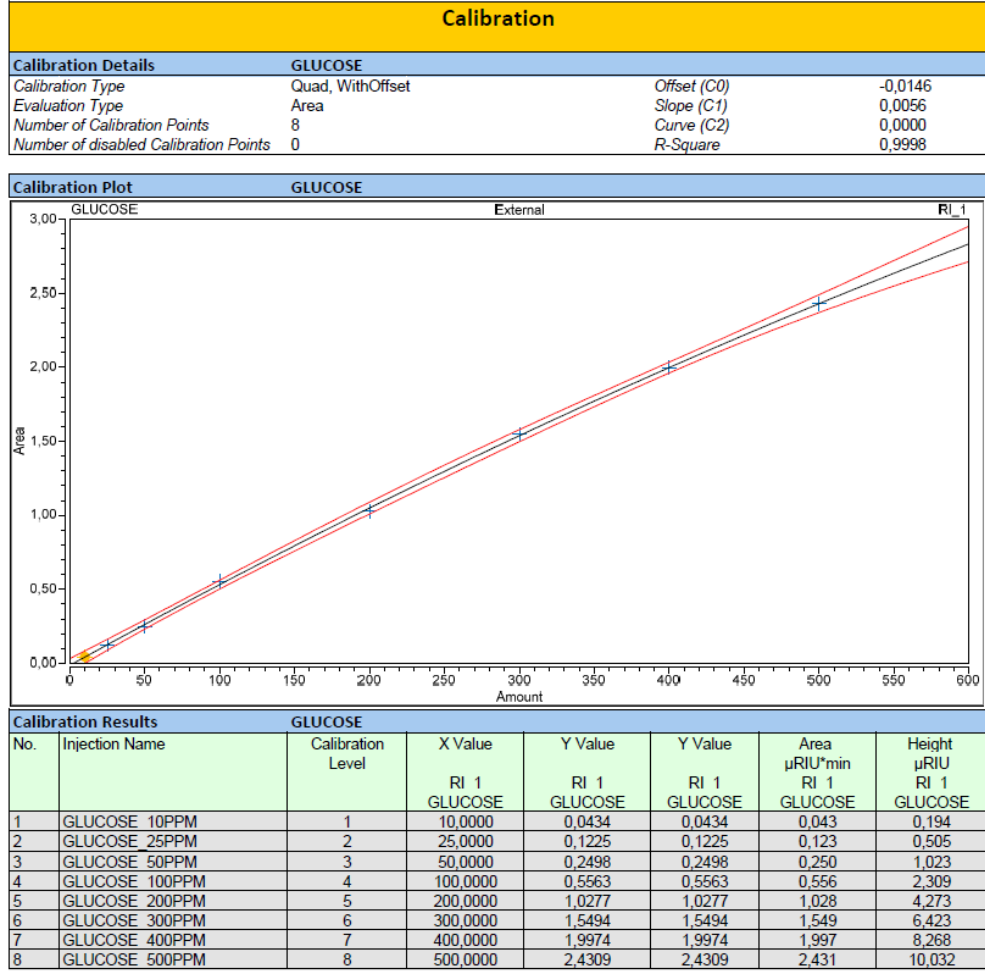




EKLER

EK-1

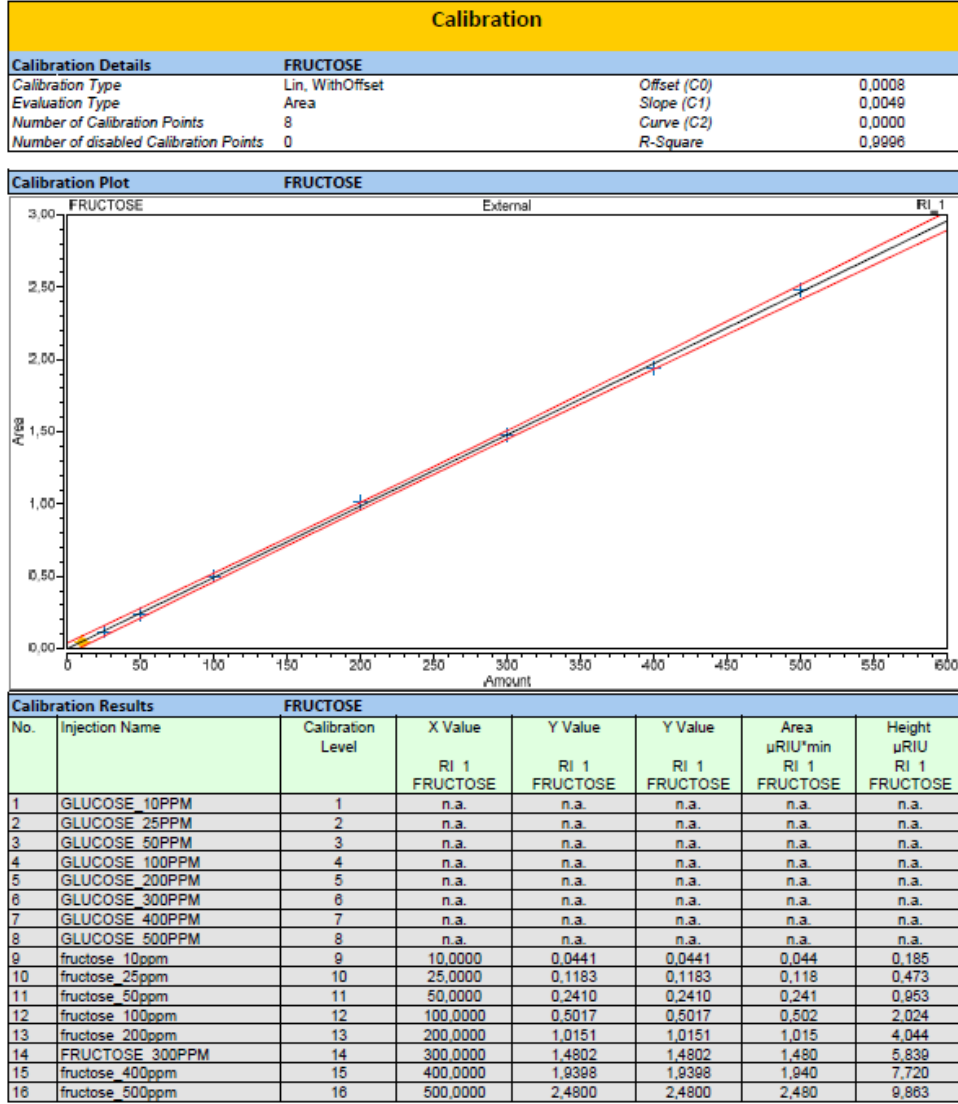
EK-1 :Şeker standartlarının miktarları, absorbans değerleri ve HPLC kalibrasyon grafiği (RID dedektörü)



Şekil 1.1. Glikoz standart miktarlarına karşı HPLC’deki absorbans değerleri

EK-1 (devam)

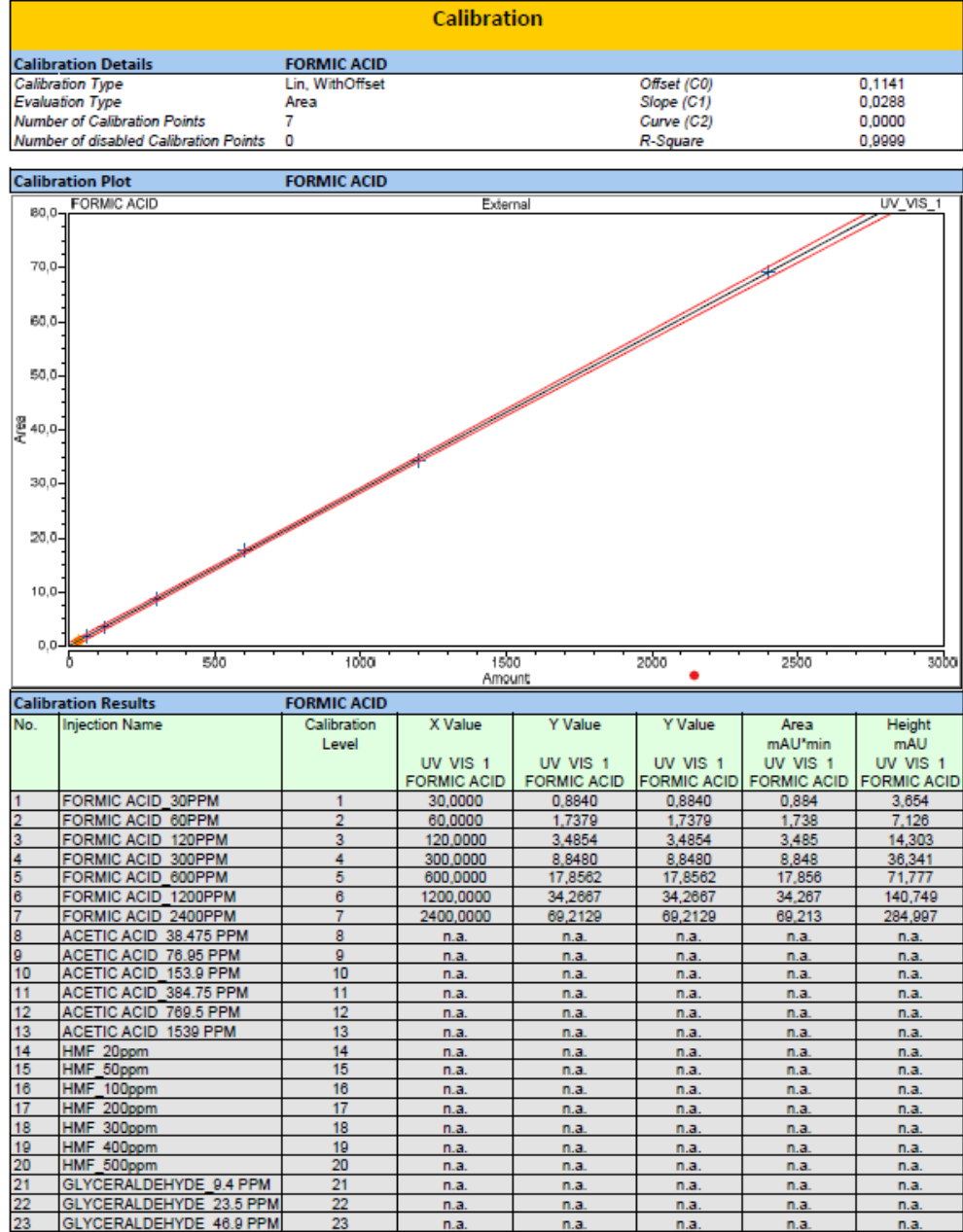
EK-1 :Şeker standartlarının miktarları, absorbans değerleri ve HPLC kalibrasyon grafiği (RID dedektörü)



Şekil 1.2. Fruktoz standart miktarlarına karşı HPLC’deki absorbans değerleri

EK-2

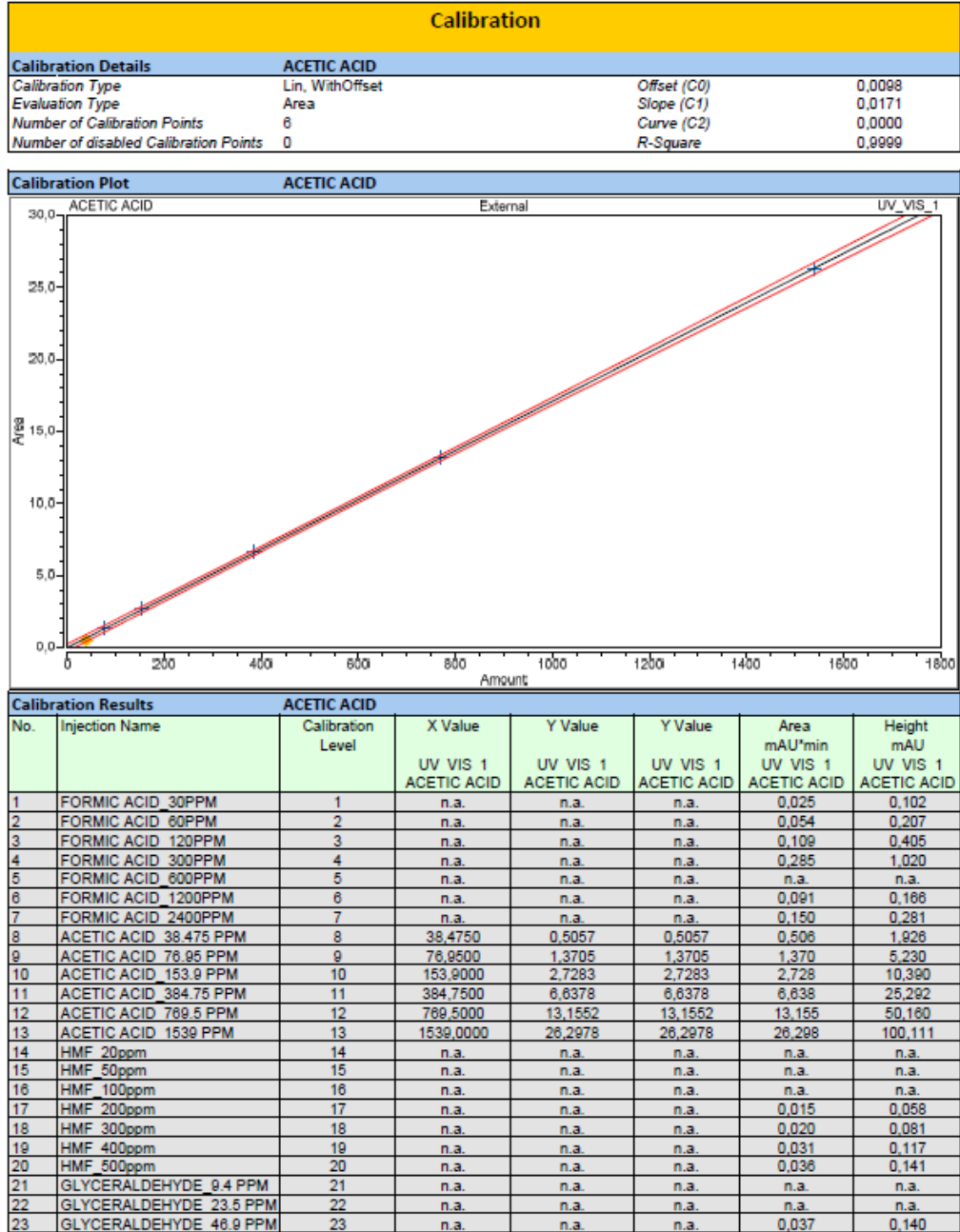
EK-2 : Furanlar ve organik asitlerin standart miktarları, absorbands değerleri ve HPLC kalibrasyon grafiği (UV-VİS Dedektörü, Dalga Boyu: 210 nm)



Şekil 2.1. Formik asit standart miktarlarına karşı HPLC'deki absorbands değerleri

EK-2 (devam)

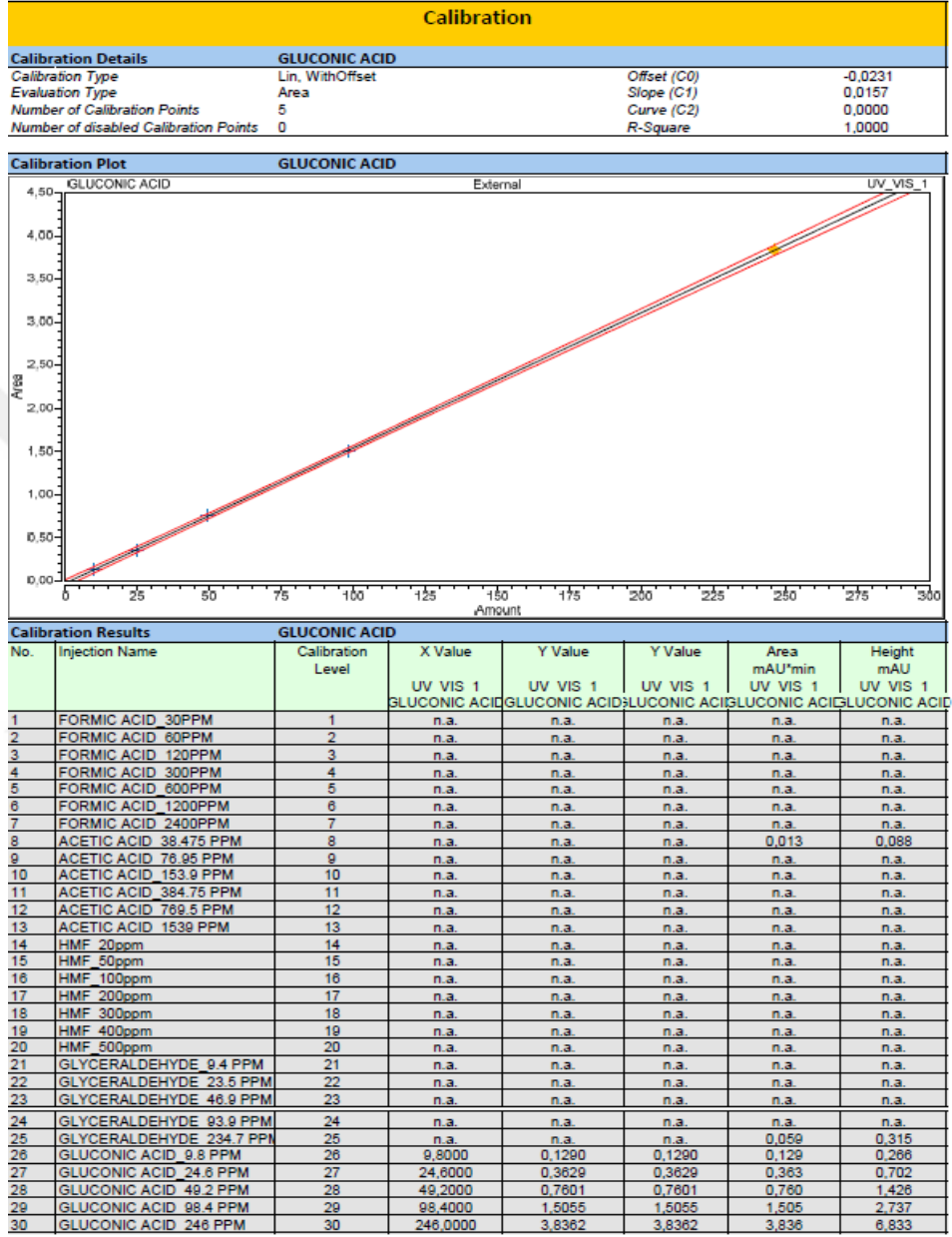
EK-2 : Furanlar ve organik asitlerin standart miktarları, absorbands değerleri ve HPLC kalibrasyon grafiği (UV-VİS Dedektörü, Dalga Boyu: 210 nm)



Şekil 2.2. Asetik asit standart miktarlarına karşı HPLC'deki absorbands değerleri

EK-2 (devam)

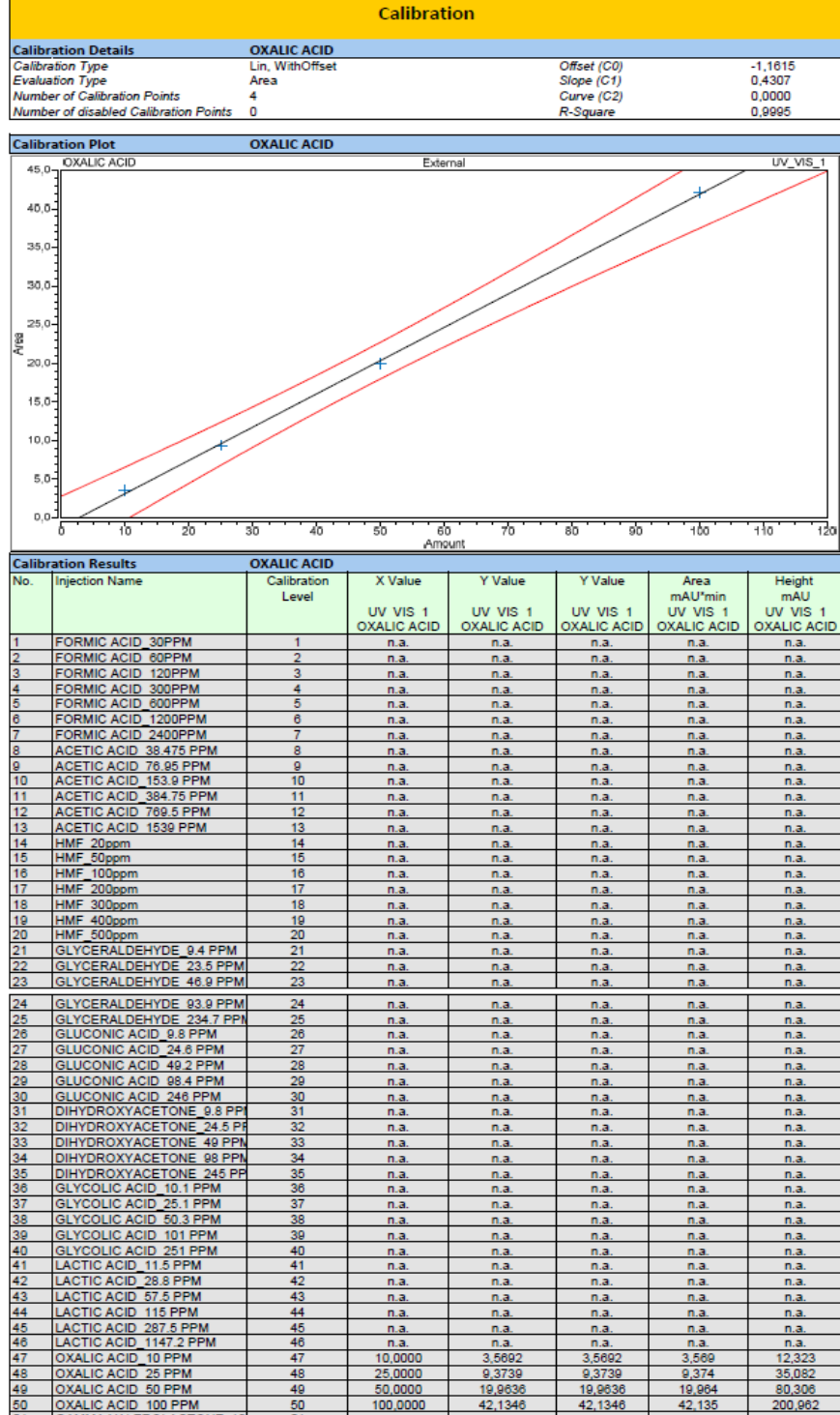
EK-2 : Furanlar ve organik asitlerin standart miktarları, absorbans değerleri ve HPLC kalibrasyon grafiği (UV-VİS Dedektörü, Dalga Boyu: 210 nm)



Şekil 2.3. Glukonik asit standart miktarlarına karşı HPLC'deki absorbans değerleri

EK-2 (devam)

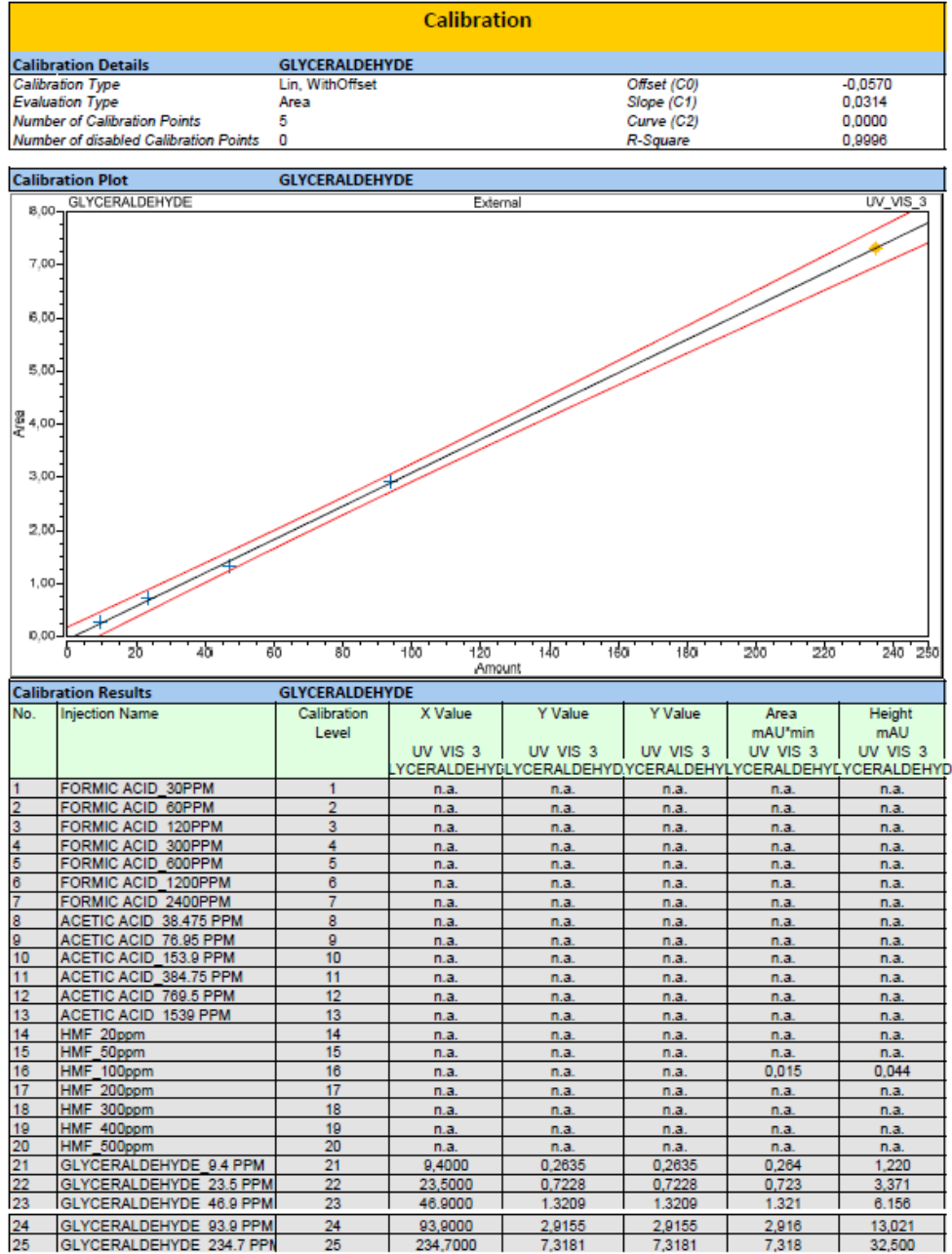
EK-2 : Furanlar ve organik asitlerin standart miktarları, absorbands değerleri ve HPLC kalibrasyon grafiği (UV-VİS Dedektörü, Dalga Boyu: 210 nm)



Şekil 2.4. Oksalik Asit standart miktarlarına karşı HPLC'deki absorbands değerleri

EK-3

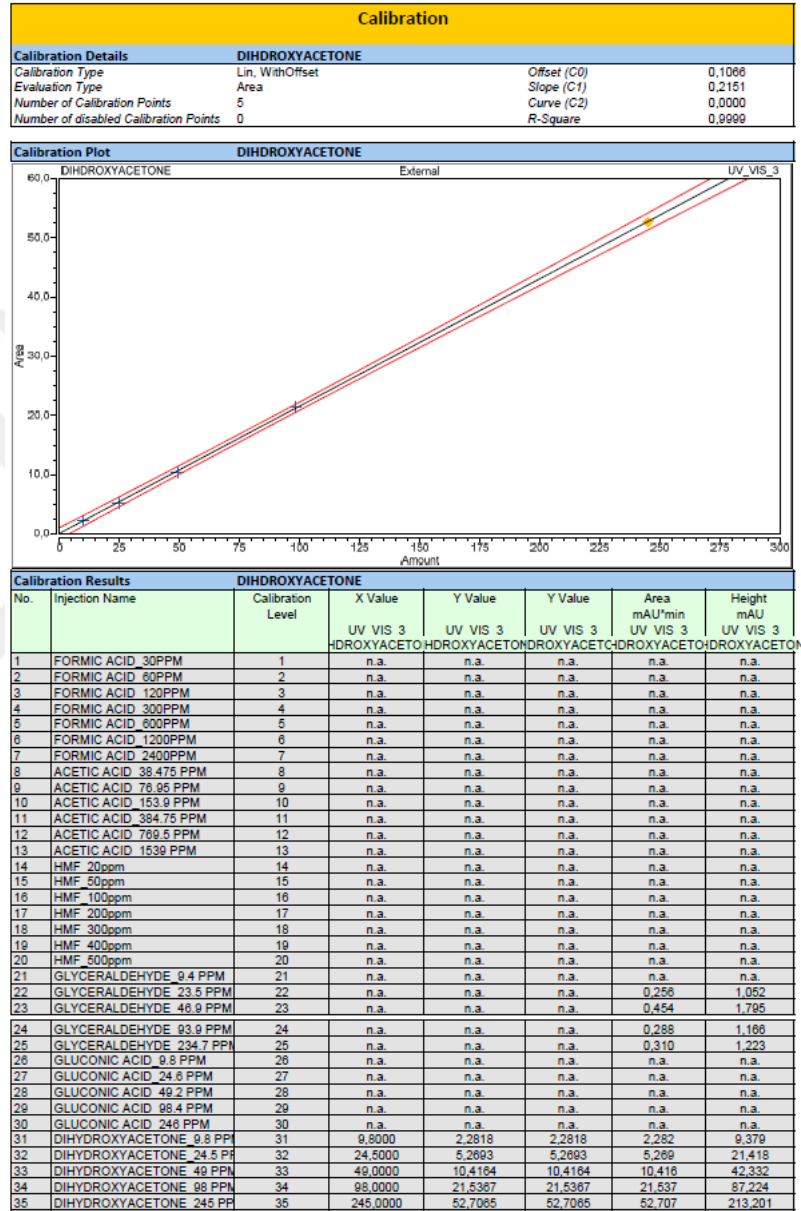
EK-3 : Furanlar ve organik asitlerin standartlarının miktarları, absorbands değerleri ve HPLC kalibrasyon grafiği (UV-VİS Dedektör, Dalga Boyu: 190 nm)



Şekil 3.1. Gliseraldehit standart miktarlarına karşı HPLC’deki absorbands değerleri

EK-3 (devam)

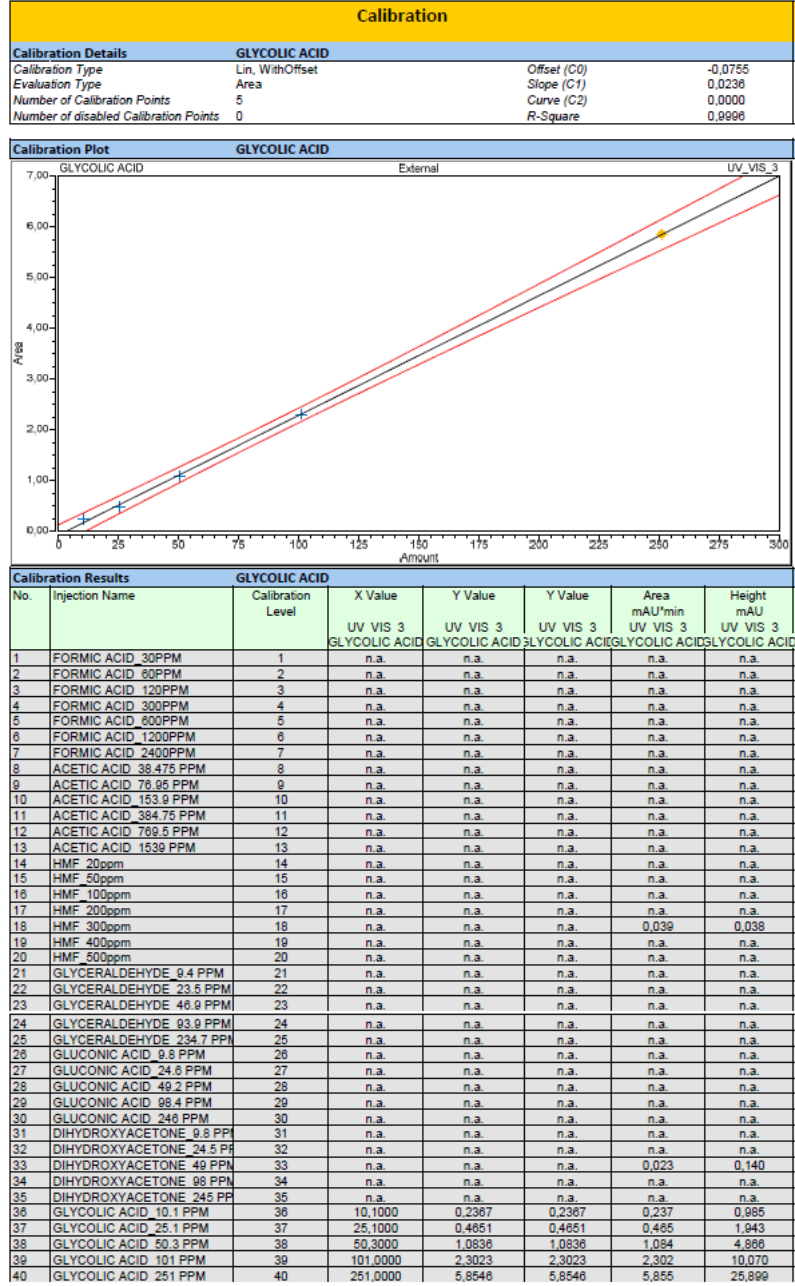
EK-3 : Furanlar ve organik asitlerin standartlarının miktarları, absorbands değerleri ve HPLC kalibrasyon grafiği (UV-VİS Dedektör, Dalga Boyu: 190 nm)



Şekil 3.2. Dihidroksiaseton standart miktarlarına karşı HPLC'deki absorbands değerleri

EK-3 (devam)

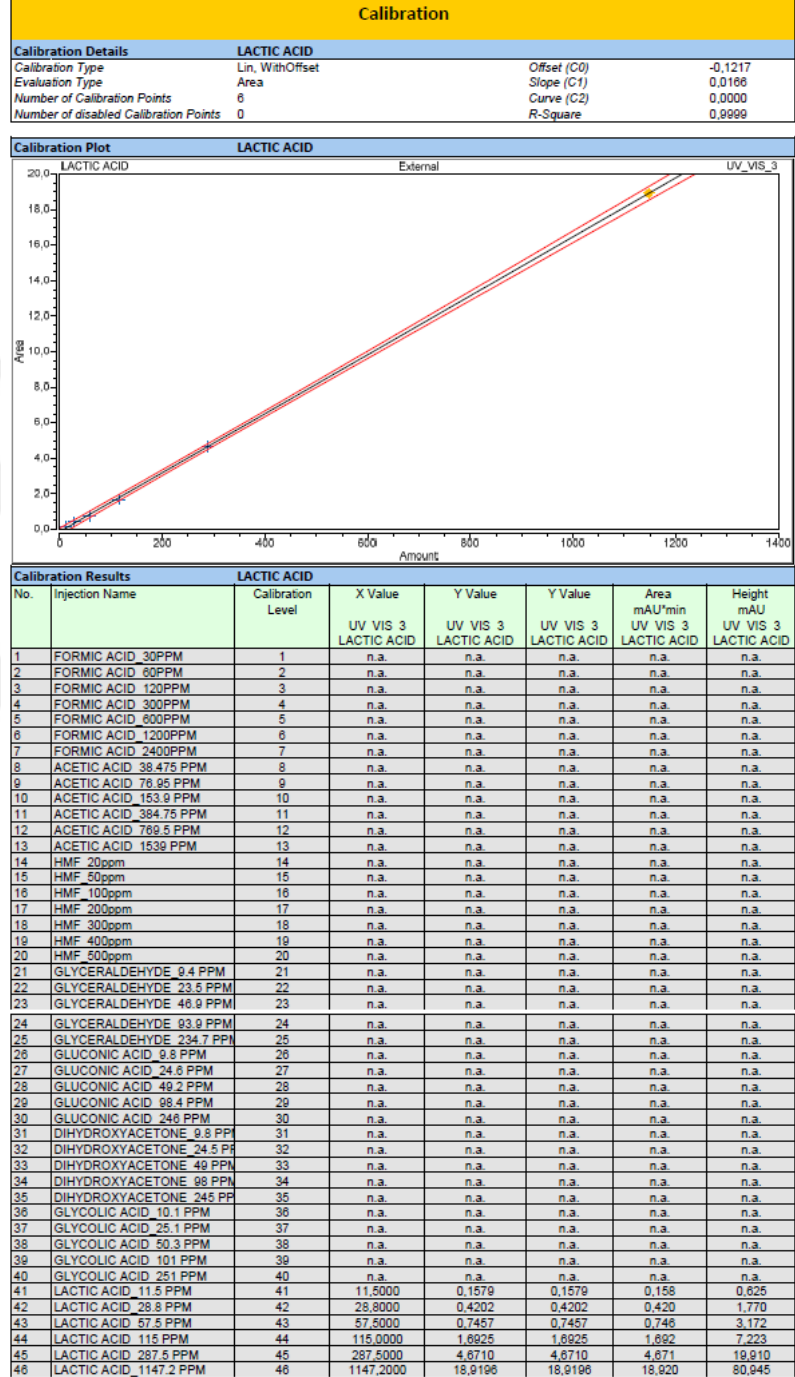
EK-3 : Furanlar ve organik asitlerin standartlarının miktarları, absorbands değerleri ve HPLC kalibrasyon grafiği (UV-VİS Dedektör, Dalga Boyu: 190 nm)



Şekil 3.3. Glikolik Asit standart miktarlarına karşı HPLC’deki absorbands değerleri

EK-3 (devam)

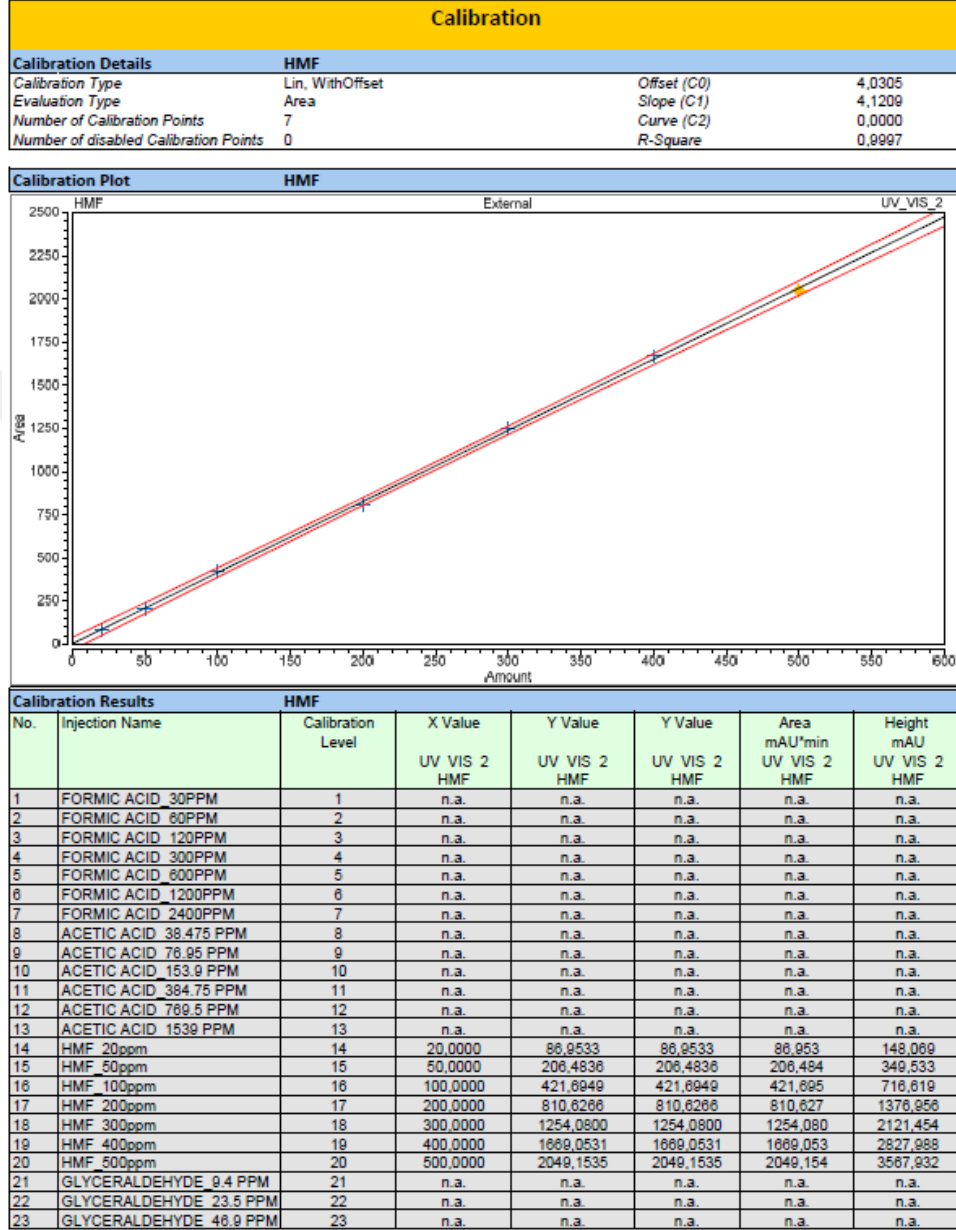
EK-3 : Furanlar ve organik asitlerin standartlarının miktarları, absorbans değerleri ve HPLC kalibrasyon grafiği (UV-VİS Dedektör, Dalga Boyu: 190 nm)



Şekil 3.4. Laktik asit standart miktarlarına karşı HPLC'deki absorbans değerleri

EK-4

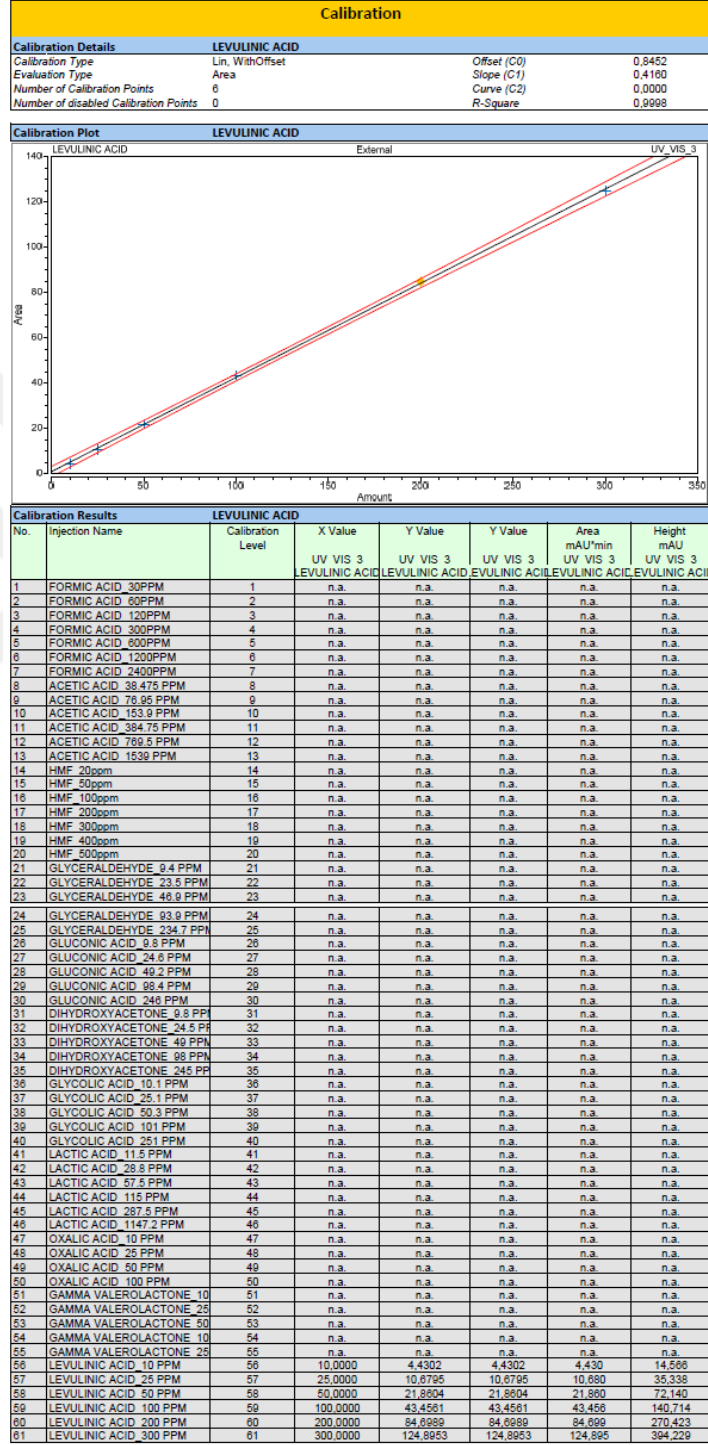
EK-4 : Furanlar ve organik asitlerin standartlarının miktarları, absorbands değerleri ve HPLC kalibrasyon grafiği (UV-VİS Dedektör, Dalga Boyu: 284 nm)



Şekil 4.1. HMF standart miktarlarına karşı HPLC’deki absorbands değerleri

EK-4 (devam)

EK-4 : Furanlar ve organik asitlerin standartlarının miktarları, absorbands değerleri ve HPLC kalibrasyon grafiği (UV-VİS Dedektör, Dalga Boyu: 284 nm)



Şekil 4.2. Levulinik asit standart miktarlarına karşı HPLC’deki absorbands değerleri

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Hülya Açar Kılıç

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Ege Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2018
Lisans	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2012

Mesleki Deneyim

Yıl	Yer	Görev
2013-2014	Pharmactive İlaç Sanayi ve Ticaret A.Ş.	ARGE Analitik Uzman Yardımcısı

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Kılıç A. H., Kılıç E., Kabay N., Baygu Y., Gök Y., “Selective glucose dehydration over novel metal phthalocyanine catalysts at low temperatures” Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis volume 132, pages 637–654 (2021).

Kilic A. H., Kılıç E., Erden L., Gök Y., “Highly Selective Oxidation of Glucose to Formic Acid over Synthesized Hydrotalcite-Like Catalysts under Base Free Mild Conditions” Research on Chemical Intermediates 48:4079–4103 (2022).

Kilic A. H. and Gök Y., “Selective glucose oxidation to organic acids over synthesized bimetallic oxides at low temperatures”. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (2023).