KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GLİSERİNDEN LAKTİK ASİT ÜRETİMİNDE Au/BENTONİT VE Au/ HİDROTALSİT KATALİZÖRLERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DİCLE ÇELİK

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

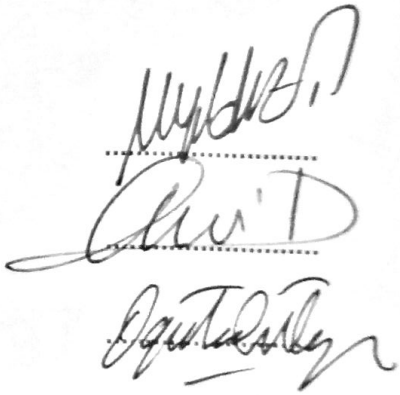
GLİSERİNDEN LAKTİK ASİT ÜRETİMİNDE AU/BENTONİT VE AU/HİDROTALSİT KATALİZÖRLERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DİCLE ÇELİK

Dr. Öğr. Üyesi Meltem YILDIZ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Doç. Dr. Dilek ANGIN
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi

Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 07.06.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Üniversite kampüsüne yıllar sonra tekrar adım atmamı sağlayarak yüksek lisansa başlamama vesile olan İrem TOKSÖZ'e; attığım ilk adımda tanıştığım, sonrasındaki her günümde bana arkadaşlığını, tecrübelerini ve bilgisini sınırsızca sunan Merve ERCAN KALKAN'a; ve ilk dönemimde kendisinden aldığım yüksek lisans dersinin sonsuz bir dostluğa dönüşeceğini bilmeksizin kapısından adım attığım, Çevre Mühendisliği Bölümü'nden çok değerli hocam Dr. Kadriye OKTOR'a bana olan güveni, inancı, koşulsuz desteği ve yol göstericiliği için teşekkür ederim.

Laboratuvarlardaki çalışma arkadaşlarım Merve DOĞAN ÖZCAN ve Orhan ÖZCAN'a HPLC ve XRD cihazıyla ilgili desteklerinden ötürü; Emel ÇAKIRCA'ya her sıkıştığımda imdadıma yetişip günümü kurtardığı için; beni öğrencisi gibi benimsediği, her soruma sabırla cevap verdiği ve XRD başta olmak üzere bana tüm öğrettikleri için değerli hocam Dr. Efgan KİBAR'a teşekkürü borç bilirim.

Kapısında belirdiğim ilk gün beni odasına, laboratuvarına ve hayatına kabul eden çok sevgili danışmanım Dr. Meltem YILDIZ'a birlikte geçirdiğimiz tüm süre zarfında bana göstermiş olduğu anlayışı, arkadaşlığı, anaçlığı, bana bütün öğrettikleri ve benimle tüm paylaştıkları için teşekkür ederim.

Yüksek lisanstaki laboratuvar çalışmalarımın gerçekleşmesi için gerekli fonu sağlayan Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon birimine 2017/068 ve 2017/097 numaralı proje destekleri için teşekkür ederim.

Tanıştığımız günden bu yana hayatımızdaki pozitif etkileri, bilgime ve çalışmalarıma olan inancı ve güveni, muhteşem makarnaları ve lezzetli espressoları için eski genel müdürüm ve hiç eskimeyecek çok değerli dostum Francesco MINCHELLA'ya teşekkür borçluyum.

Varlığı ve çocuklarımla kurduğu muhteşem ilişki sayesinde gözüm arkada kalmadan evden çıkabildiğim için ve bitmeyen eğitim hayatıma koşulsuz desteğinden ötürü anneme bir teşekkürden çok daha fazlasını borçluyum.

Sevgili çocuklarım Pamir ve Peri, yüzünüzdeki gülümseme ve gözünüzdeki ışık için her gün müteşekkirim. Sona sakladığım en büyük şansım, canım kocam, İlker ÇELİK, sen olmasan bunların hiçbiri gerçek olmazdı. Sana minnettarım. Başarılar bizimle olsun.

Mayıs – 2018 Dicle ÇELİK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1. LİTERATÜR ÖZETİ 3
1.1. Gliserin 3
1.2. Laktik Asit 7
1.3. Laktik Asit Üretim Yöntemleri 9
1.3.1. Biyoteknolojik yöntemler 11
1.3.2. Petrokimyasal sentez 12
1.4. Gliserinin Kimyasal Dönüşümü ile Laktik Asit Üretimi 13
1.4.1. Homojen katalizör kullanarak gliserinden laktik asit üretimi 18
1.4.2. Heterojen katalizör kullanarak gliserinden laktik asit üretimi 19
1.4.2.1. Bakır metali kullanılarak hazırlanan katalizörler 19
1.4.2.2. Değerli metal kullanılarak hazırlanan katalizörler 20
2. MALZEME VE YÖNTEM 23
2.1. Kullanılan Kimyasallar 23
2.2. Deneylerde ve Analizlerde Kullanılan Cihazlar 23
2.3. Katalizör Hazırlama Düzeneği 24
2.3.1. Bentonit destek hazırlanması 26
2.3.2. Bentonit aktivasyonu 26
2.3.2.1. Termal aktivasyon 26
2.3.2.2. Kimyasal aktivasyon 27
2.3.2.3. Termal ve kimyasal aktivasyon 27
2.3.2.4. Diğer bentonit destekler 27
2.3.3. Hidrotalsit destek hazırlanması 28
2.3.3.1. Hidrotalsit aktivasyonu 28
2.3.4. Kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle katalizör hazırlanması 29
2.3.5. Katalizör indirgenmesi 29
2.4. Tepkime Düzeneği 30
2.4.1. Reaksiyonun başlatılması 31
2.4.2. Reaksiyonun durdurulması 32
2.4.3. Sonuçların analizi 32
2.5. Katalizör Karakterizasyonu 32
2.5.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi 33
2.5.2. X-ışını difraktometresi 33
2.5.3. Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi 33
2.6. Gerçekleştirilen Çalışmalar 34
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 36
3.1. Bentonit destekli katalizörler 36
3.1.1. Aktivasyonun etkisi 36
3.1.2. Termal aktivasyonda sıcaklığın etkisi 40
3.1.3. Kimyasal aktivasyonun etkisi 43
3.1.4. ICP-OES sonuçları 47

3.2. Hidrotalsit destekli katalizörler 47
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 50
KAYNAKLAR 53
EKLER 58
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 73
ÖZGEÇMİŞ 74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Gliserinin iki boyutlu molekül yapısı 4
Şekil 1.2. 2009 – 2017 seneleri arasında dünya çapında gerçekleşen biyodizel üretim miktarları 5
Şekil 1.3. Gliserinin kullanım alanları ve pay dağılımları 6
Şekil 1.4. Laktik asidin iki boyutlu molekül yapısı 8
Şekil 1.5. Laktik asit L(+) ve D(-) izomerlerinin bağ yapıları 8
Şekil 1.6. Biyoteknolojik yöntemlerle laktik asit üretiminin grafiksel anlatımı 10
Şekil 1.7. Petrokimyasal sentezle laktik asit üretiminin grafiksel anlatımı 10
Şekil 1.8. Gliserinin bazik ortamda kimyasal dönüşümünün önerilen reaksiyon mekanizması 13
Şekil 1.9. Gliserinin kimyasal dönüşümünün önerilen reaksiyon mekanizması 14
Şekil 1.10. Gliserinin kimyasal dönüşümünün önerilen reaksiyon mekanizması 15
Şekil 1.11. Gliserinin kimyasal dönüşümünün önerilen reaksiyon mekanizması 16
Şekil 1.12. Gliserinin kimyasal dönüşümüyle laktik asit üretiminin grafiksel anlatımı 17
Şekil 1.13. Gliserinden kimyasal dönüşümle laktik asit üretim yöntemleri ve karakteristik reaksiyon koşulları 17
Şekil 2.1. Katalizör hazırlama düzeneği....25
Şekil 2.2. Tepkime düzeneği 31
Şekil 3.1. Gliserin dönüşümüyle laktik asit üretim reaksiyonunun literatürde önerilen mekanizma yapısı 36
Şekil 3.2. Gliserik asit ve laktik asit sonrasındaki ileri reaksiyon aşamaları ve öngörülen son ürünler 37
Şekil 3.3. Aktivasyon işleminin reaksiyon sonuçlarına etkisi: gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliği parametreleri üzerinden HPLC analiz sonuçları....38
Şekil 3.4. Aktivasyon koşullarının değişken parametre olduğu XRD grafiği ve işaretlenmiş altın pikleri....39
Şekil 3.5. Termal aktivasyon sıcaklığının katalizör aktivitesi üzerine etkisi: gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliği parametreleri üzerinden HPLC analiz sonuçları....40
Şekil 3.6. Termal aktivasyon sıcaklığının değişken parametre olduğu BNT 100T, BNT 300T, BNT 500T ve BNT 700T katalizörlerinin FTIR görüntüleme sonuçları 41
Şekil 3.8. Önce termal ve ardından kimyasal işlemle aktive edilen bentonit katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonların HPLC sonuçları 44
Şekil 3.9. Kimyasal aktivasyon değişken parametre olmak üzere, aynı sıcaklıkta aktive edilen bentonit örneklerle yapılan reaksiyonların HPLC sonuçlarından hesaplanan gliserin dönüşüm yüzdeleri....45
Şekil 3.10. Kimyasal aktivasyon değişken parametre olmak üzere, aynı sıcaklıkta aktive edilen bentonit örneklerle yapılan reaksiyonların HPLC sonuçlarından hesaplanan laktik asit seçimlilik yüzdeleri....45

Şekil 3.12. Mg/Al (mol/mol) oranı 3/1 olan hidrotalsit destekle hazırlanan katalizörün XRD analizi ve işaretli altın pikleri.....48
Şekil 3.13. Hidrotalsit katalizörlerle yapılan reaksiyonların HPLC analiz sonuçlarına göre hesaplanan gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliği sonuçları.....48

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Gliserinin fiziksel ve kimyasal özellikleri 3
Tablo 1.2. Gliserinden üretilebilecek değerli kimyasallar ve ilgili reaksiyonları 7
Tablo 1.3. Homojen katalizörlü sistem ile gliserinden laktik asit üretiminde elde edilen kazançlar ve reaksiyon ortam bilgileri 18
Tablo 1.4. Homojen katalizörlü sistemlerde ortam koşullarında basınç ve pH parametrelerinde iyileştirme çalışmaları 19
Tablo 1.5. Değerli metal kullanılarak hazırlanan katalizörler, reaksiyon koşulları ve laktik asit kazançları 20
Tablo 2.1. Kullanılan kimyasalların listesi, üreticileri ve ürün numaraları 23
Tablo 2.2. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazların listesi ve modelleri 24
Tablo 2.3. Hazırlanan katalizörlerin listesi 25
Tablo 2.4. Ünye Madencilikten alınan bentonitin kimyasal yapısı 26
Tablo 2.5. Reaksiyon parametreleri 34
Tablo 2.6. Deney parametreleri 35
Tablo 3.1. Aktivasyon koşulları değişken parametre olmak üzere, Scherrer denklemi için örneklerin β ve θ değerleri ve hesaplanmış kristal büyüklükleri. 40
Tablo 3.2. Aktivasyon sıcaklığı değişken parametre olmak üzere, Scherrer denklemi için örneklerin β ve θ değerleri ve hesaplanmış kristal büyüklükleri 42
Tablo 3.3. Kimyasal aktivasyon etkisini yakından incelemek üzere, Scherrer denklemi için 700°C'de aktive edilen örneklerin β ve θ değerleri ve hesaplanmış kristal büyüklükleri 46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

atm : Atmosfer
°C : Santigrat derece
Al : Alüminyum
$Al(NO_3)_3$: Alüminyum nitrat
Al_2O_3 : Alüminyum oksit
Au : Altın
C : Karbon
CaO : Kalsiyum oksit
$C_3H_6O_3$: Laktik asit
$C_3H_8O_3$: Gliserin
CeO_2 : Seryum dioksit
Cu : Bakır
dk : Dakika
Fe_2O_3 : Demir(III) oksit
g : Gram
H_2SO_4 : Sülfürik asit
$HAuCl_4$. xH2O : Kloroaurik asit
HCl : Hidroklorik asit
Hg : Civa
HgO : Civa oksit
K_2O : Potasyum oksit
M : Molarite
Mg : Magnezyum
$Mg(NO_3)_2$: Magnezyum nitrat
MgO : Magnezyum oksit
mL : Mililitre
n : Mol
Na_2CO_3 : Sodyum karbonat
Na_2O : Sodyum oksit
NaOH : Sodyum hidroksit
O_2 : Oksijen
P_2O_5 : Fosfor pentaoksit
Pd : Paladyum
Pt : Platin
SiO_2 : Silisyum dioksit
TiO_2 : Titanyum dioksit
Zn : Çinko
β : Scherrer denklemi için, XRD'de okunan pik yüksekliği
θ : Scherrer denklemi için, XRD'deki dağılma açısı
κ : Scherrer sabiti
λ : Dalga boyu

Kısaltmalar

AA : Asetik Asit

ASTM	: American Society for Testing Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
BNT 100CT	: 100°C'de Termal ve Kimyasal Aktive Edilmiş Bentonit
BNT 100T	: 100°C'de Aktive Edilmiş Bentonit
BNT 300CT	: 300°C'de Termal ve Kimyasal Aktive Edilmiş Bentonit
BNT 300T	: 300°C'de Aktive Edilmiş Bentonit
BNT 500CT	: 500°C'de Termal ve Kimyasal Aktive Edilmiş Bentonit
BNT 500T	: 500°C'de Aktive Edilmiş Bentonit
BNT 700CT	: 700°C'de Termal ve Kimyasal Aktive Edilmiş Bentonit
BNT 700T	: 700°C'de Aktive Edilmiş Bentonit
BNT CH-A	: Kimyasal Aktive Edilmiş Bentonit
BNT CM-A	: Ticari Olarak Aktive Edilmiş Bentonit
BNT NA	: Aktive Edilmemiş Bentonit
DHA	: Dihidroksiaseton
FA	: Formik Asit
FTIR	: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi)
GA	: Glikolik Asit
GLA	: Gliseraldehit
GLYA	: Gliserik Asit
HPLC	: High Pressure Liquid Chromatography (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi)
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy (Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi)
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
KARGEL	: Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı
LA	: Laktik Asit
MG/AL=2	: Mg/Al Oranı (mol/mol) 2 Olan Hidrotalsit
MG/AL=2,5	: Mg/Al Oranı (mol/mol) 2,5 Olan Hidrotalsit
MG/AL=3	: Mg/Al Oranı (mol/mol) 3 Olan Hidrotalsit
MG/AL=3,5	: Mg/Al Oranı (mol/mol) 3,5 Olan Hidrotalsit
OA	: Okzalik Asit
ODTÜ MERLAB	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı
OECD	: Organisation for Economic Co-operation and Development (Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü)
PLA	: Poli-Laktik Asit
TA	: Tartarik Asit
XRD	: X-Ray Diffractometer (X-Işını Difraktometresi)

GLİSERİNDEN LAKTİK ASİT ÜRETİMİNDE Au/BENTONİT VE Au/HİDROTALSİT KATALİZÖRLERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Dünyada artmakta olan nüfus ve bu nüfus artışı nedeniyle oluşan enerji ihtiyacıyla beraber fosil yakıtların tükenmekte olması, yenilenebilir enerji kaynağı olan biyodizelin her geçen gün daha çok tercih edilmesine neden olmaktadır. Biyodizel üretimindeki bu artış, biyodizel üretim sürecinin kaçınılmaz yan ürünü olan gliserinin daha fazla açığa çıkması anlamına geldiği için, mevcut durumda gliserin değerlendirilememekte ve atık olarak sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle, gliserinin değerli kimyasallara dönüşümü konusunda yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. Laktik asit, gliserinin dönüştürülebileceği önemli bir organik asittir. Özellikle biyobozunur plastik olan polilaktik asidin hammaddesi olması nedeniyle, etkin bir dönüşüm süreci gliserini atık olmaktan çıkartırken biyobozunur plastiklerin daha yaygın kullanılabilmesine de olanak sağlayacaktır. Söz konusu nedenlerde ötürü, bu çalışmada gliserinden laktik asit üretiminde etkin olabilecek heterojen katalizörler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ilımlı koşullarda etkin olabilmesi için altın metalinin tercih edildiği katalizörlerde, farklı koşullarda aktive edilen bentonit destekler ve farklı oranlarda magnezyum-alüminyum içeren hidrotalsit destekler kullanılmıştır. Bentonitle yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar heterojen katalizör kullanımının gerekliliğini ve bentonit aktivasyonunun katalizör etkinliğini arttırdığını; fakat bentonite uygulanan kimyasal aktivasyonun laktik asit seçimliliğini olumsuz etkilediğini göstermiştir. Laktik asit seçimliliğinde alınan en iyi sonuca %13 laktik asit seçimliliğiyle, 700°C'de termal olarak aktive edilen bentonite ağırlıkça %1 altın emdirilerek hazırlanan katalizörle ulaşılmıştır. Son olarak, hidrotalsitlerle yapılan çalışmalar, bu desteğin çalışılan reaksiyon için uygun olmadığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Bentonit, Gliserinden Laktik Asit Üretilmesi, Heterojen Kataliz, Hidrotalsit.

INVESTIGATION OF Au/BENTONITE AND Au/HYDROTALCIDE CATALYSTS EFFECTS ON LACTIC ACID PRODUCTION FROM GLYCEROL

ABSTRACT

Besides the depletion of fossil fuels, increasing world population and rising energy demand as a result, the sustainable energy resource biodiesel is preferred more day by day. This rise in demand is causing an increase in production of glycerol since it is an inevitable by-product of the biodiesel production process. Currently, glycerol is not utilized and becoming a waste issue. Therefore, glycerol valorisation studies have gained much importance than ever. Lactic acid is an important organic acid that can be derived from glycerol. Lactic acid is the raw material of polylactic acid – a biodegradable plastic- and an efficient reaction of glycerol into lactic acid will not only transform glycerol's current situation from being a waste to a valuable raw material but it also will avail wider use of biodegradable plastics. In this study, it is focused on to produce lactic acid from glycerol because of the aforementioned reasons. Gold metal is chosen for catalyst synthesis since it is active under mild conditions. Bentonite samples activated under different conditions and hydrotalcite samples having different magnesium-aluminium ratio are used as supports. Results of bentonite studies showed that use of heterogeneous catalyst was necessary and bentonite activation improved catalytic activity, but application of chemical activation negatively affected lactic acid selectivity. The best lactic acid selectivity of 13% was obtained by impregnating 1% (wt/wt) gold onto thermally activated bentonite at 700°C. Lastly, studies done with hydrotalcites indicated that this type of support is not effective for the studied reaction.

Keywords: Bentonite, Lactic Acid Production from Glycerol, Heterogeneous Catalysis, Hydrotalcite.

GİRİŞ

Artmakta olan dünya nüfusu ve bu durumun getirdiği enerji ihtiyacındaki talep fazlalığı, tükenmekte olan fosil yakıtların yerini alabilecek alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi yönünde çalışmaların hız kazanmasına neden olmuştur. Bu bağlamda yapılan çalışmalar, nüfus artışının getirdiği çevre sorunlarını azaltabilmek için yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına odaklanmıştır. Organik kaynaklı biyoyakıtlar yenilenebilir olmakla birlikte, sera gazı emisyonlarının azaltılmasında da rol oynamaktadır. Biyodizel, organik kaynaklı yakıtlar arasında dünya çapında üretimi en çok artış gösteren yakıtlardan biridir (Cornejo ve diğ., 2017). Bu artış, biyodizel üretim sürecinde oluşan yan ürünlerin de artması anlamına geldiğinden, yeni çevre sorunları oluşmaya başlamıştır.

Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağlardaki trigliseritlerin katalizörlü ortamda kısa zincirli alkollerle transesterifikasyonu yoluyla üretilmektedir (Sun ve diğ., 2016). Üretim sürecinde ise yan ürün olarak hacimce %10 gliserin oluştuğu bilinmektedir (Garlapati ve diğ., 2016). Okoye ve diğerlerinin (2017) çalışmasında da belirtildiği gibi, Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü (Organisation for Economic Co-operation and Development – OECD) raporlarına göre biyodizel üretiminin 2020 yılında 42 milyar litreye ulaşacağı tahmin edilmektedir. Diğer bir deyişle, 4,2 milyar litre kaçınılmaz gliserin üretimi gerçekleşecektir. Eğer üretilen gliserin değerlendirilemezse büyük hacimlerde bir atık sorunu oluşacaktır; fakat, eğer değerlendirilebilirse de ulaşılabilir ve ekonomik bir hammadde kaynağı sağlanacaktır. Bu nedenle günümüzde gliserinin değerlendirilmesi üzerine bilimsel çalışmaların hız kazandığı gözlemlenmektedir. “Gliserin valorizasyonu” başlığı altında birleşen bu çalışmalarda, gliserinin değerli kimyasallara çevirimleri çalışılmaktadır.

Gliserinin dönüştürülebildiği ürünlerden biri olan laktik asit (LA) gıda, ilaç deri ve tekstil endüstrisinde asitlik düzenleyici, aroma verici ve koruyucu olarak; kimya endüstrisinde temel kimyasalların üretiminde; ve biyobozunur plastik olan poli-laktik asit (PLA) polimerizasyon prosesinde hammadde olarak kullanılmaktadır (Hofvendahl ve Hahn-Hagerdal, 2000). Yeşil Kimya perspektifinden bakıldığında biyobozunur plastik hammaddesinin üretim hacimlerinin arttırılabilirliği ve böylece daha ekonomik üretim gerçekleştirilebilecek olması oldukça dikkat çekicidir. Ayrıca, Datta ve Henry

(2006) tarafından yapılan çalışmada, LA'dan yalnızca biyobozunur plastik değil, biyobozunur polimer lifler ve yeşil çözücüler üretilebileceği de belirtilmiştir. Bütün bu veriler ışığında, LA üretiminde geliştirilecek prosesler sayesinde birim LA'nın maliyetinin düşmesi sağlanacak ve böylece çevre dostu "yeşil" ürünlerin üretimi ve kullanımı daha ekonomik hale gelecektir.

Bu çalışmada birinci bölümde katalizör hazırlama ve reaksiyon sistemi kurma öncesinde yapılan literatür araştırmasının bir özeti verilmiştir. Literatür bilgisine dayanarak altın metali tercih edilmiş, destek olarak ise bentonit ve hidrotalsit denenmiştir. Söz konusu desteklerin hazırlanması, aktivasyonu ve bu desteklere altın emdirilme metodolojisi ile reaksiyon sisteminin kurulumu ve reaksiyon durdurma prosedürü ikinci bölümde detaylı olarak anlatılmıştır. Üçüncü bölümde ise, hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon detayları ile birlikte gerçekleştirilen deney sonuçları verilmiş ve tüm bulgular tartışılmıştır. Dördüncü ve son bölümde ise çalışma sonuçları paylaşılmış ve ileri çalışmalar için tavsiyelerde bulunulmuştur.

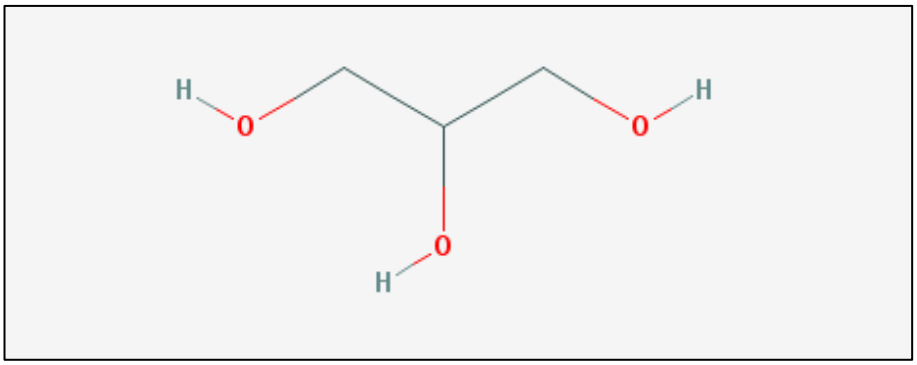
1. LİTERATÜR ÖZETİ

1.1. Gliserin

Türk Dil Kurumunun güncel Türkçe sözlüğünde "yağlı maddelerden, sabunlaştırma yoluyla çıkarılan, renksiz, tatlı şurup kıvamındaki sıvı" (URL-1) olarak tanımlanan gliserin, yapısında üç hidroksil (OH^-) grubu bulunan bir alkoldür. Gliserinin tüketici pazarında birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Başta kişisel bakım ürünleri olmak üzere, yapıştırıcı ve sızdırmazlık sağlayıcı ajan olarak, antifriz ve buz çözücü olarak, patlayıcı yapımında, otomobil bakım ürünlerinde, mobilya temizlik ve bakım ürünlerinde, oda parfümlerinin bileşeni olarak, toner ve renkli mürekkep yapımında, çamaşır ve bulaşık deterjanlarında ve boya ve kaplama ürünlerinin bir bileşeni olarak kullanıldığı bilinmektedir (URL-2). Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) tarafından standartlaştırılmış ismi propan-1,2,3-triol olan gliserinin kapalı formülü $C_3H_8O_3$ ve açık formülü $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$ şeklindedir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1'de ve iki boyutlu molekül yapısı ise Şekil 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Gliserinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (URL-2)

Özellikler	**Değerler**
Molekül ağırlığı	92,094 g/mol
Renk	Renksiz
Koku	Kokusuz – Hafif kokulu
Tat	Tatlı
Kaynama noktası	290°C
Erime noktası	18°C
Alevlenme noktası	176°C
Yanma noktası	393°C
Yoğunluk (20°C'de)	1,26 g/cm^3
Kararlılık	Kararlı
pH	Nötr



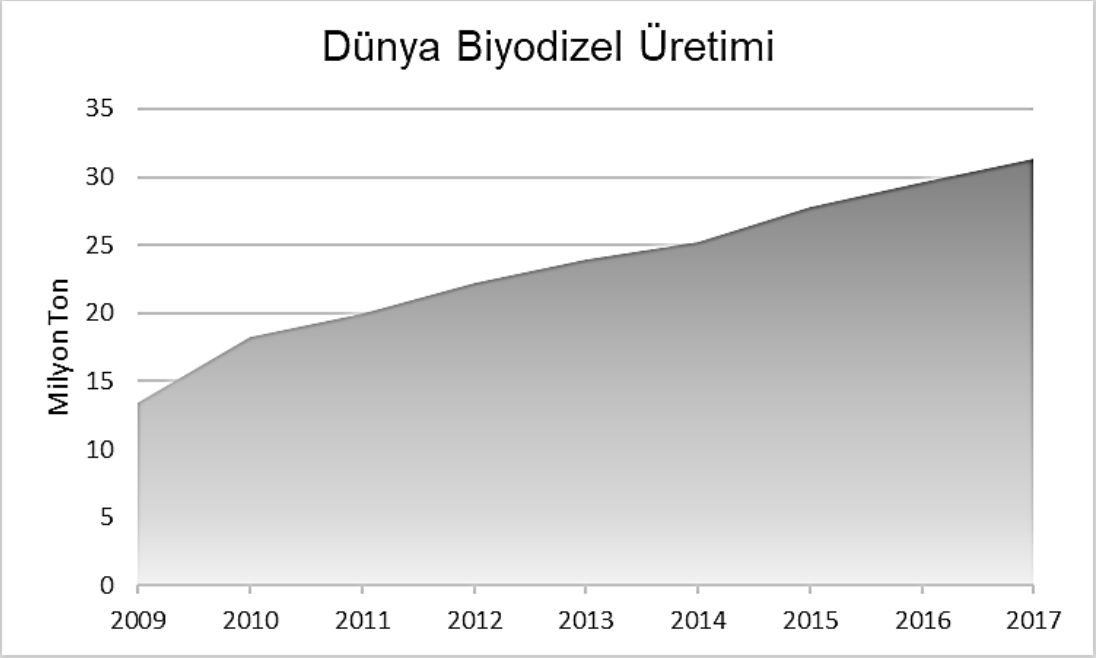
Şekil 1.1. Gliserinin iki boyutlu molekül yapısı (URL-2)

Günden güne artan enerji ihtiyacı ile birlikte fosil yakıtların hem çevreyi kirletmesi hem de sonlu olması, bilim insanlarını alternatif enerji kaynakları üzerinde çalışmaya yöneltmiştir. Yenilenebilir, biyobozunur, çevre dostu ve mevcut dizel motor teknolojisine doğrudan adapte edilebilir bir alternatif yakıt olması nedeniyle biyodizel üretimi günümüzde en hızlı büyüyen sektörlerin başında gelmektedir (He ve diğ. 2017). Kısa zincirli alkollerin bitkisel ve hayvansal yağlardaki trigliseritlerle katalizörlü transesterifikasyonu prosesiyle üretilen biyodizelin, reaksiyon gereği hacimce %10'u kadar gliserin kaçınılmaz bir yan ürün olarak açığa çıkmaktadır (Sun ve diğ., 2016; Garlapati ve diğ., 2016; He ve diğ., 2017).

Biyodizel üretim hacimlerinin 2000'li yıllar itibariyle küresel ölçekteki artışı dikkat çekicidir. Hejna ve diğ. (2016) çalışmasında 2000-2012 seneleri arasındaki biyodizel üretiminin dünya genelindeki ve Avrupa çapındaki miktarları sayısal olarak verilmiştir. Buna göre 2000 senesinde dünyada ve Avrupa'da biyodizel üretim miktarı ayrı ayrı 1 milyon ton iken, 2012 senesine gelindiğinde dünya üretiminin 22 milyon tona, Avrupa üretiminin ise 8 milyon tona ulaştığı görülmektedir. Bu rakamlar çok şekilde yorumlanabilir. Birincisi, toplamda 30 milyon tona ulaşmış olan biyodizel üretimi, 3 milyon ton gliserin üretildiği anlamına gelmektedir. İkincisi, Avrupa biyodizel üretimine dünyanın geri kalanı kadar yönelmemiştir. Dünya'nın geri kalanı, özellikle Latin Amerika ve Çin, biyodizel üretimi ile enerji sorunu çözümüne yönelmişken, Avrupa'nın bu alanda üretimini aynı oranda arttırmaması başka alternatiflere (örn. rüzgar, güneş, vb.) yöneldiğini göstermektedir. Üçüncüsü ise, bu rakamlar 6 sene öncesine ait rakamlardır ve artış trendi göz önünde bulundurulduğunda günümüz rakamlarının 30 milyon tonun üzerinde olması beklenebilir. 2016 senesi üretim rakamlarına bakıldığında, küresel ölçekte biyodizel üretiminin 30 milyon ton mertebelerine ulaştığı Monteiro ve diğ. (2018) çalışmasındaki verilerden hesaplanabilir. Dahası, biyodizel

üretim sektörünün 2022 senesine kadar yıllık ortalama %4,5'lik bir hız ile büyümeye devam edeceği de aynı çalışmada öngörülmüştür.

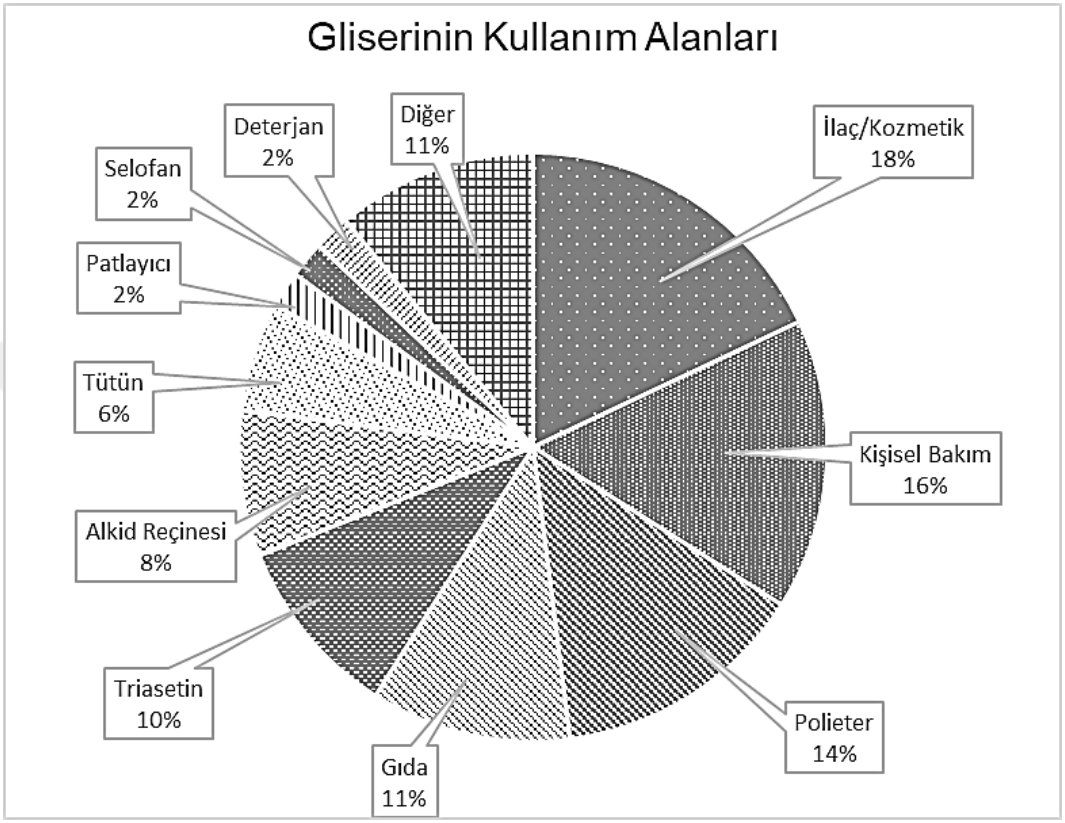
Dünya çapında biyodizel üretiminde yıllar içinde görülen artış dikkat çekicidir. Bu artışın en büyük nedenleri olarak fosil yakıtların tükenmekte olması ve biyodizelin mevcut yakıt teknolojilerinde herhangi bir değişiklik gerektirmeden kullanılabilmesi gelmektedir. Belirtilen bu sebeplerin yanı sıra biyodizel yenilenebilir, sürdürülebilir ve çevreci bir yakıt alternatifidir. Bitkilerden elde edilen biyodizelin yandığı zaman açığa çıkardığı karbondioksit (CO_2), fotosentezle bitki bünyesinde tutulan CO_2 olduğu için ekstra sera gazı salınımına neden olmamaktadır. Atık yağlardan üretilen biyodizel ise başlı başına sorunlu bir atık grubunun yeniden değerlendirilmesine olanak sağlar. Bütün bu olumlu etkiler sonucunda görülen biyodizel üretimindeki artış, rakamlara da yansımaktadır. Şekil 1.2'de verilen grafikte, biyodizel üretim miktarlarının yıllara göre dağılımı gösterilmektedir.



Şekil 1.2. 2009 – 2017 seneleri arasında dünya çapında gerçekleşen biyodizel üretim miktarları (URL-3)

Yukarıda verilen bilgiler ışığında, biyodizel yan ürünü olan gliserinin çok yüksek miktarlarda üretildiği ve bu durumun da artarak devam edeceği söylenebilir. Üretilen gliserinin elde kalması, biyodizel pazarının gelişimini doğrudan etkileyebilecek maliyet artışlarına ve çevre sorunlarına yol açacaktır. Bu durum Sanette Marx'ın (2016) çalışmasında da şu şekilde ifade edilmiştir: Gliserinin fazla miktarlarda piyasaya arzı nedeniyle gliserin fiyatları dibe vurmuş ve bu nedenle biyodizel üretim fabrikalarının

gliserin satışından elde ettikleri gelir ve kârlılık düşmüştür. Bu durum da açıkça göstermektedir ki, gliserin fazlalığı artık biyodizel pazarının gelişimi önünde engel teşkil etmektedir. Bu nedenle gliserinin değerlendirilmesini amaçlayan çalışmalar son yıllarda büyük hız kazanmıştır.



Şekil 1.3. Gliserinin kullanım alanları ve pay dağılımları (Cornejo ve diğ., 2017)

Gıda, kozmetik, elektronik sigara, antifriz, tekstil, farmasötik ve kimyasal üretimi başta olmak üzere, gliserinin halihazırda geniş bir pazarı bulunmaktadır (Pradima ve diğ. 2017, Moreira ve diğ. 2016, Bagheri ve diğ. 2015). Bu pazar payının dağılımı ise Şekil 1.3'te gösterildiği gibidir (Cornejo ve diğ., 2017). Ne yazık ki, bunca kullanım alanına rağmen üretilmekte olan tüm gliserin tüketilemeyerek elde kalmaktadır. Bu nedenle gliserin fiyatları düşmekte ve biyodizel sanayisinin gelişmesine malî engel oluşturmaktadır (Chen ve diğ. 2015). Öyle ki, 2003 senesinde rafine gliserinin kilogram fiyatı 1,20$ iken 2006'da yarıya düşmüş; 2011'e gelindiğinde ham gliserinin kilogram fiyatı A.B.D.'de 0,04$'a kadar düşmüştür (Moreira ve diğ. 2016). Bu nedenle, "gliserin valorizasyonu" başlığı altında toparlanabilecek, gliserinin bir başka değerli kimyasala dönüştürülüp kullanılmasını amaçlayan türlü çalışmalar mevcuttur. Gliserinden üretilebilecek değerli kimyasallar ve bu kimyasalların hangi reaksiyonlar ile üretilebileceği Tablo 1.2'de verilmiştir (Anitha ve diğ., 2016; Yang ve diğ., 2016).

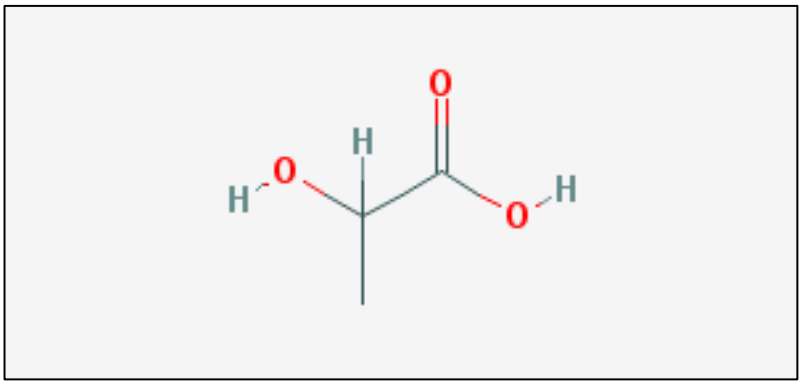
Tablo incelendiğinde gliserinden birçok organik asit (örn. laktik asit, gliserik asit, vb.), çeşitli alkoller (1,2-propandiol, 1,3-propandiol ve propanol), bazı dönüştürülebilir ara maddeler (dihidroksiaseton, gliseraldehit, akrolein) ve hidrojen elde edilebileceği görülmektedir. Bu çalışmada ise, tabloda listelenen kimyasallardan, "laktik asit" üretiminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Aşağıdaki tabloda da verildiği üzere, laktik asit üretimine giden reaksiyon basamakları gliserinin katalizör üzerindeki metal etkisiyle oksidasyonuyla başlayıp alkali ortamda hidrasyonuyla bitmektedir (Purushothaman ve diğ., 2014).

Tablo 1.2. Gliserinden üretilebilecek değerli kimyasallar ve ilgili reaksiyonları

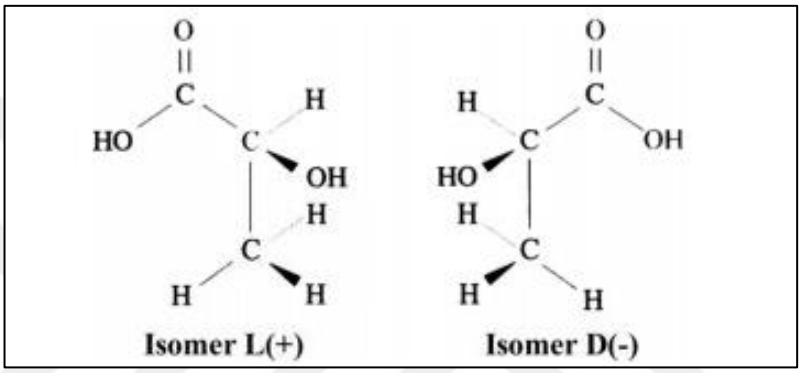
Değerli Kimyasal	Dönüşüm Reaksiyonları (özet)
1. Hidrojen	Fermantasyon / Buharlı reformlama
2. Polyesterler	Polikondensasyon
3. Gliserol karbonat	Transesterifikasyon / Karboksilasyon
4. Propiyonik asit	Fermantasyon
5. 1,2-propandiol	Hidrojenoliz
6. 1,3-propandiol	Fermantasyon / Hidrojenoliz / Dehidroksilasyon
7. Propanol	Fermantasyon
8. Suksinik asit	Fermantasyon
9. Akrolein	Dehidrasyon
10. 1,3-dihidroksiaseton (DHA)	Doğrudan ya da dolaylı oksidasyon
11. Gliseraldehit	Doğrudan ya da dolaylı oksidasyon
12. Laktik asit	Oksidasyon, Dehidrasyon, Dehidroksilasyon, Hidrasyon
13. Gliserik asit	Hidrasyon, Oksidasyon, Dehidrojenoliz
14. Glikolik asit	Gliserik asit C-C bağ kırılımı, Oksidasyon
15. Formik asit	Gliserik asit C-C bağ kırılımı, Oksidasyon, Dehidroksilasyon
16. Okzalik asit	Glikolik asit dehidroksilasyonu

1.2. Laktik Asit

Laktik asit, kapalı formülü $C_3H_6O_3$ ve molekül ağırlığı 90,078 g/mol olan, erime noktasının 16,8°C ve kaynama noktasının 122°C olduğu bilinen bir kimyasaldır (URL-4). IUPAC isimlendirmesi 2-hidroksipropanoik asit olan laktik asidin iki boyutlu molekül yapısı Şekil 1.4'te verilmiştir. En basit formdaki 2 hidroksil gruplu karboksilik asit olan laktik asidin ikinci karbon atomu kiral karbondur. Bu kiral yapı nedeniyle laktik asit stereoizomerdir. Laktik asidin L(+) ve D(-) stereoizomerlerinin enantiomer yapıları Şekil 1.5'te verilmiştir (Castillo Martinez ve diğ., 2013).



Şekil 1.4. Laktik asidin iki boyutlu molekül yapısı (URL-4)



Şekil 1.5. Laktik asit L(+) ve D(-) izomerlerinin bağ yapıları (Castillo Martinez ve diğ., 2013)

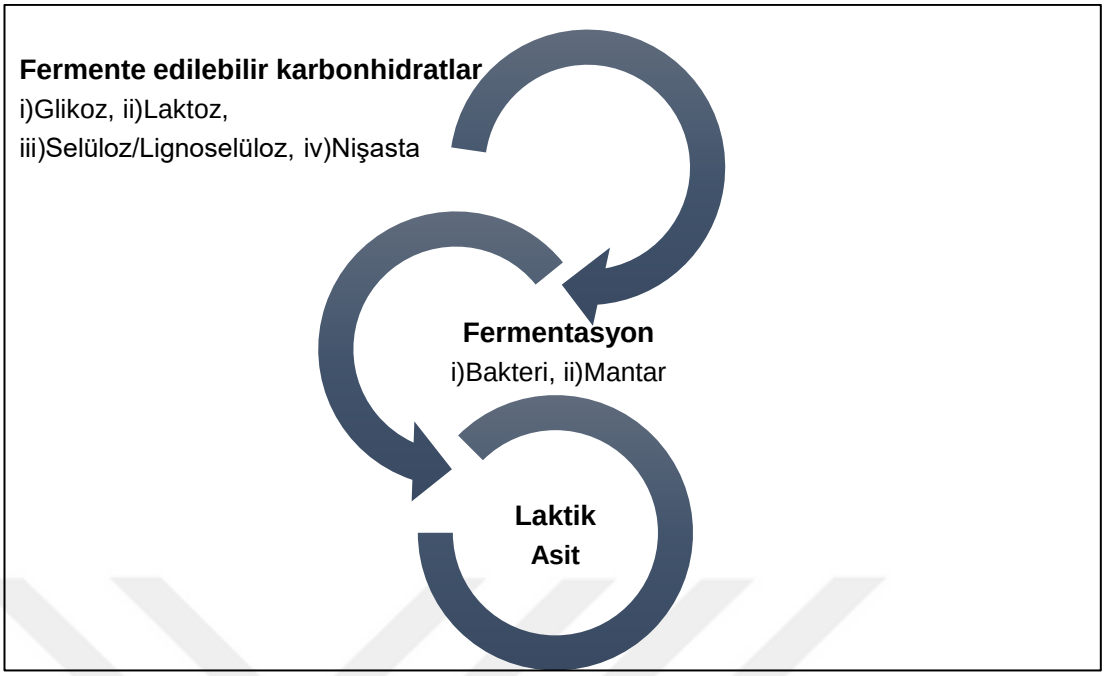
Laktik asit gıda, kozmetik, farmasötik, tekstil ve deri sektörlerinde (Trakarnpaiboon ve diğ., 2017; John ve diğ., 2009) kullanılmasının yanı sıra pirüvik asit ya da akrilik asit gibi kimyasallara dönüştürülebilir (Chen ve diğ. 2015) veya türevlerinden, tuz ve esterlerinden solvent, emülgatör ve plastikleştiriciler üretilebilir (Datta ve Henry, 2006; Komesu ve diğ., 2017). Ayrıca laktik asit başlangıçlı olarak sentezlenen polidilaktit ve polilaktik asit (PLA) polimerleri önemli uygulama alanlarına sahiptir. Polidilaktit temelli geliştirilen özellikli lifler (spesiyal fiberler), özellikli kumaşların üretiminde hammaddedir (Abdel-Rahman ve diğ., 2013). Yüksek erime noktası, kristallenme derecesi, transparanlık ve üretim kolaylığına sahip olan PLA ise (Yemişçi ve diğ., 2017), bu özellikleriyle plastik sanayisinde ve ambalaj sektöründe kullanılabilecek yeşil hammadde olarak, petrol kaynaklı plastiklere biyobozunur alternatif oluşturmaktadır (Abdel-Rahman ve Sonomoto, 2016; Castro-Aguirre ve diğ., 2016; Murariu ve Dubois, 2016; Lim ve diğ., 2008; Ozaki ve diğ., 2017). Fakat, son yıllardaki artışa rağmen, tarımsal kökenli PLA'dan üretilen plastik miktarı petrokimyasal plastiklerin oldukça gerisindedir; bunun en önemli nedeni olarak laktik asit üretiminin oldukça maliyetli olması gösterilmektedir (Eş ve diğ., 2018). Oysa, ekonomik tahminler dünya çapında PLA'ya olan talebin 2020 senesinde 1,3 milyon tona

ulaşacağını öngörmektedir (Venus ve diğ., 2018). Yukarıda belirtilen hususlar çerçevesinde, bahsedilen uygulama alanlarına sahip olması nedeniyle ve birim maliyetleri düşürme hedefiyle, bu çalışmada son ürün olarak laktik asit tercih edilmiştir. Çalışmanın amacı gliserinden laktik asit üretiminde görev yapan, ılımlı koşullarda çalışan, yüksek seçimlilik ve verime sahip bir katalizör geliştirmektir. Böylece mevcut üretim yöntemleri yerini daha verimli, yenilikçi ve kontrol edilebilir bir metoda bırakacaktır.

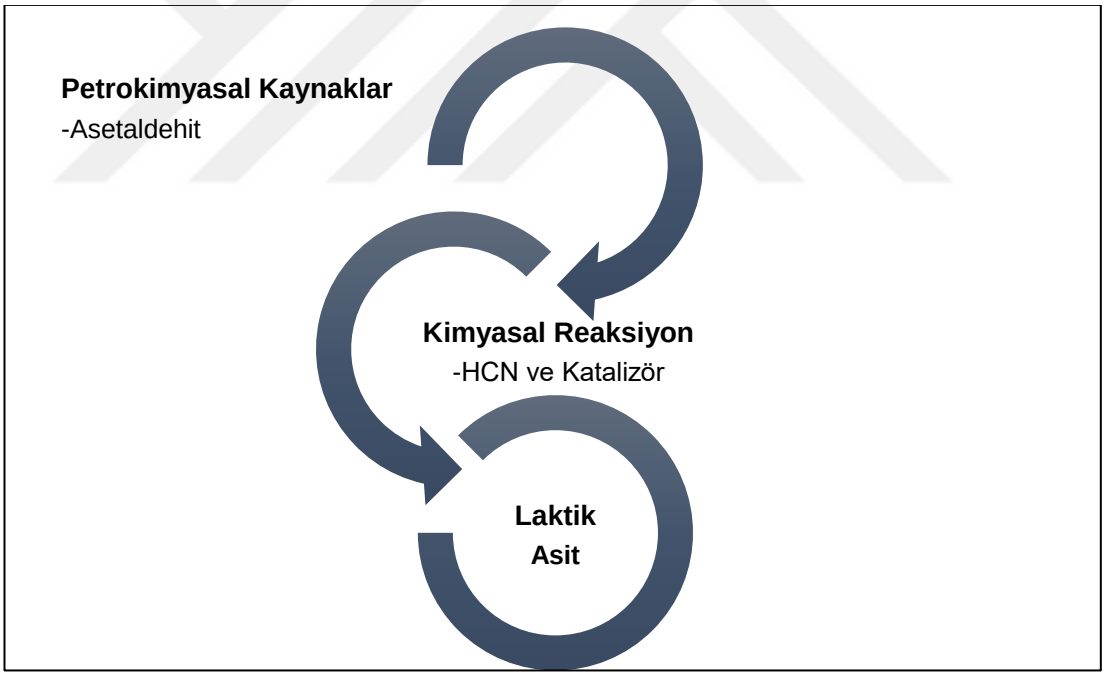
1.3. Laktik Asit Üretim Yöntemleri

Yukarıda bahsedilen tüm uygulama alanlarına ve mevcut geliştirilme potansiyeline karşın, laktik asit üretimi için ticarileşmiş yalnızca iki ana metot literatürde verilmektedir: biyoteknolojik yöntemler ve petrokimyasal sentez (Castillo Martinez ve diğ., 2013; Komesu ve diğ., 2017; Eş ve diğ., 2018; Hofvendahl ve Hahn-Hagerdal, 2000; Trakarnpaiboon ve diğ., 2017; Zhang ve diğ., 2017). Diğer kimyasal yöntemler şekerlerin bazik ortamda yıkılması, propilen glikol oksidasyonu, propilenin nitrik asitle oksidasyonu veya asetaldehitin yüksek sıcaklık ve basınç altında karbon monoksit ve su ile tepkimesinden laktik asit üretilebileceği yönünde, literatürde verilmiştir (Komesu ve diğ., 2017). Bu metotlar ekonomik bulunmadığı için ticarileşmemiştir.

Günümüzde ticarileşmiş olan iki üretim yöntemi olan biyoteknolojik yöntemler ve petrokimyasal sentez Şekil 1.6 ve Şekil 1.7'de grafiksel olarak özetlenmiştir. Şekil 1.6'da görüldüğü üzere, biyoteknolojik yöntemlerde bakteri veya mantarların enzimlerinin yardımıyla, seçili karbonhidratların anaerobik ortamda fermantasyonu ile laktik asit üretimi gerçekleşmektedir. Şekil 1.7'de verilen petrokimyasal sentezde ise, petrol kökenli kaynaklardan elde edilen asetaldehitin, uygun katalizörler aracılığıyla ve hidrojen siyanür (HCN) kullanılarak laktik aside dönüştürülmesi görülmektedir. Bu iki üretim yöntemi, avantajları ve dezavantajları ile birlikte ilgili alt başlıklarda detaylı olarak incelenmiştir.



Şekil 1.6. Biyoteknolojik yöntemlerle laktik asit üretiminin grafiksel anlatımı



Şekil 1.7. Petrokimyasal sentezle laktik asit üretiminin grafiksel anlatımı

1.3.1. Biyoteknolojik yöntemler

Biyoteknolojik yöntemle laktik asit üretiminde, bakteri veya mantar kullanılarak çeşitli karbonhidrat kaynakları fermente edilir. Temelde, bakteri ve mantarları hayatta tutmak ve onları beslemek yer alır. Bu yönteme ait besin kaynağı ve fermentatif canlı bilgisi aşağıda detaylandırılmıştır:

i) Besin kaynakları: Nişasta, glikoz, selüloz, lignoselüloz, tarımsal atıklar, artık gıda çöpleri, laktoz (veya süt ürünleri atıkları), gliserin ve mikroalglerin kullanıldığı literatürde yer almaktadır (Abdel-Rahman ve diğ., 2013; Castillo Martinez ve diğ., 2013; Datta ve Henry, 2006; Venus ve diğ., 2018; Komesu ve diğ., 2017; Zhang ve diğ., 2017; Hofvendahl ve Hahn-Hagerdal, 2000).

ii) Fermantasyon kaynakları: Bakteriler (laktik asit bakterileri, *E. coli, C. glutamicum, S. pombe,* vd.), mantarlar, maya, mikroalgler ve siyanobakteriler (Abdel-Rahman ve diğ., 2013; Ozaki ve diğ., 2017; John ve diğ., 2009; Sauer ve diğ., 2017; Komesu ve diğ., 2017; Castillo Martinez ve diğ., 2013; Hofvendahl ve Hahn-Hagerdal, 2000).

Fakat bu tür canlılıkların bulunduğu ortamlarda, ortam koşullarını sürekli kontrol etmek ve sabit tutmak gerekir; aksi takdirde üretim verimi doğrudan etkileneceği gibi, ortam pH'ının ciddi şekilde değişikliğe uğraması, ortamdaki canlılığın sonunu getirebilir. Fermentatif yönteme etki eden parametreleri Hofvendahl ve Hahn-Hagerdal (2000) aşağıdaki başlıklar altında toparlamışlardır:

- Mikroorganizma
- Karbon kaynağı
- Azot kaynağı
- Fermantasyon modu
- Hücrelerin tutuklanması ve devridaimi
- pH
- Sıcaklık
- Yan ürün oluşumu

Bu veriler ışığında, ideal biyoteknolojik prosesi oluşturmak için:

a. Bakteri, maya, mantar ya da mikroalg seçimi yapılmalı;
b. Seçilen bakteriye en uygun karbon kaynağı belirlenmeli (laktoz, selüloz, glikoz vb.) ya da eldeki karbon kaynağına uygun mikroorganizma seçilmeli;

c. Mikroorganizmanın hayatta kalması için yardımcı besin takviyeleri yapılmalı (azot, vitamin ve mineraller (Komesu ve diğ., 2017));
d. Kesikli, sürekli veya yarı-kesikli reaktör tasarımları ve bunlara ilişkin ayırma işlemleri tasarlanmalı;
e. Enzimlerin destek maddeler üzerinde tutuklanması ile konsantrasyonun arttırılması veya devridaim ile verim arttırılması üzerine çalışılmalı;
f. Ortam pH'ının laktik asit üretimiyle düşecek olmasına karşın, mikroorganizmayı hayatta tutmak için, pH sürekli olarak dengelenmeli;
g. Mikroorganizmanın en iyi büyüdüğü sıcaklık ile laktik asit üretimi için optimum sıcaklık örtüşmeli;
h. Yan ürünler ana reaksiyonu etkilemeyecek şekilde minimize edilmeli ve ortamdan ayırılmalı.

Yukarıda listelenen tüm bu kriterlerle ideal biyoteknolojik koşulları oluşturabilmek için ileri genetik mühendisliği yöntemleri (Clustered Regularly Interspaced Short Palindromic Repeats – CRISPR) geliştirilmektedir (Ozaki ve diğ., 2017).

Eş ve diğ. (2018) çalışmasında biyoteknolojik yöntemin reaksiyon sonrası dezavantajları da şu şekilde verilmiştir: reaksiyon sonrası ayırma işlemi için pahalı membranlar, pompa hatlarında muhtemel tıkanıklık ve yüksek bakım maliyetleri, biyokatalizör transferinde karşılaşılacak kesme(kayma) gerilimi, ölü ve canlı organizmaların toplanması ve ayrıştırılması. Sonuç olarak, biyoteknolojik yöntemler ve biyokataliz ticari olarak tercih edilmesine rağmen, ileri genetik mühendisliği teknikleri yardımıyla standardize edilmeli ve yukarıda bahsi geçen zorlukları ve dezavantajları aşmalı.

1.3.2. Petrokimyasal sentez

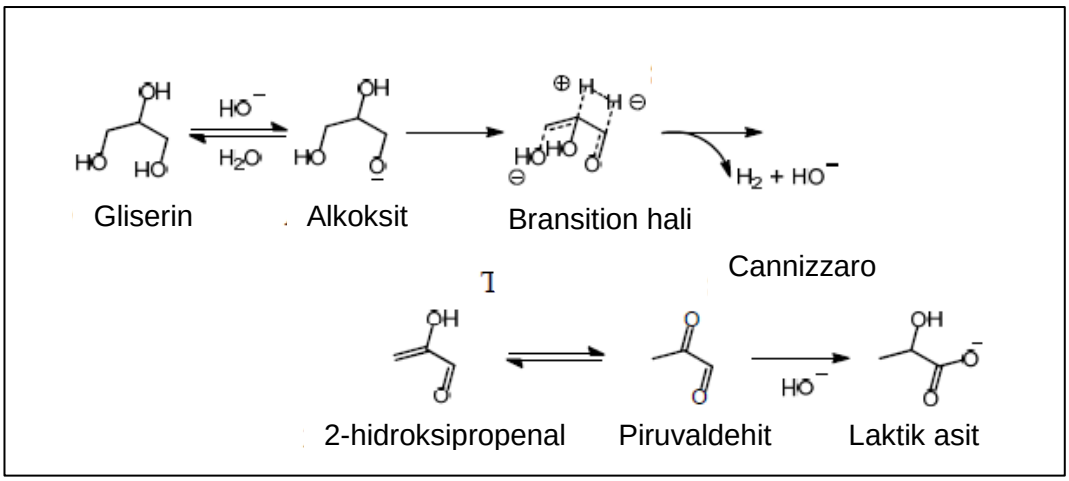
En yaygın olan petrokimyasal sentez yönteminde fosil yakıtlardan elde edilen sıvı asetaldehit, yüksek basınç altında ve bazik ortamda hidrojen siyanürle tepkimeye girerek laktonitrile dönüşür. Daha sonra, elde edilen laktonitrile hidroklorik asit ya da sülfürik asit eklenerek laktonitril laktik aside dönüştürülür ve oluşan laktik asit metanolle esterifikasyona sokularak metil laktat elde edilir. Saflaştırılan metil laktat tekrar asidik çözelti içinde hidrolize edilerek laktik asit ve metanole yıkılır (Komesu ve diğ., 2017; Castillo Martinez ve diğ., 2013). Ticarileşmiş olarak tercih edilen bu yöntemin en büyük handikabı, çoklu reaksiyon adımları olmasının yanı sıra, fosil yakıtlardan elde edilen ürünlere bağımlı bir üretim teknolojisi olmasıdır. Ayrıca,

reaksiyon ortamının ihtiyaç duyduğu yüksek sıcaklığın sağlanması ve korunması bir başka zorluk olarak görülebilir. Dahası, tüm reaksiyon sistemindeki kimyasalların çeşitliliği incelendiğinde, tehlikeli asitlerin ve bazların kullanıldığı görülebilirken, asıl elemanlardan biri olan HCN'nin 110 ppm gibi küçük bir konsantrasyonda bile ölümcül olabileceği gerçeği (URL-5), bu kimyasallara ihtiyaç duyulmayan bir üretim yöntemi arayışını zorunlu kılmaktadır.

1.4. Gliserinin Kimyasal Dönüşümü ile Laktik Asit Üretimi

Gliserinin kimyasal dönüşümü ile laktik asit üretimi, çok aşamalı bir reaksiyon sisteminin başarıyla gerçekleştirilmesini gerektirmektedir. Söz konusu reaksiyon, yalnızca homojen katalizörle (bazik ortam) ya da hem homojen hem de heterojen katalizörleri aynı anda kullanarak gerçekleştirilebilir. Bu reaksiyonların mekanizma yapıları literatürde genel bir kabul görmüş fakat henüz kesinleşmemiştir.

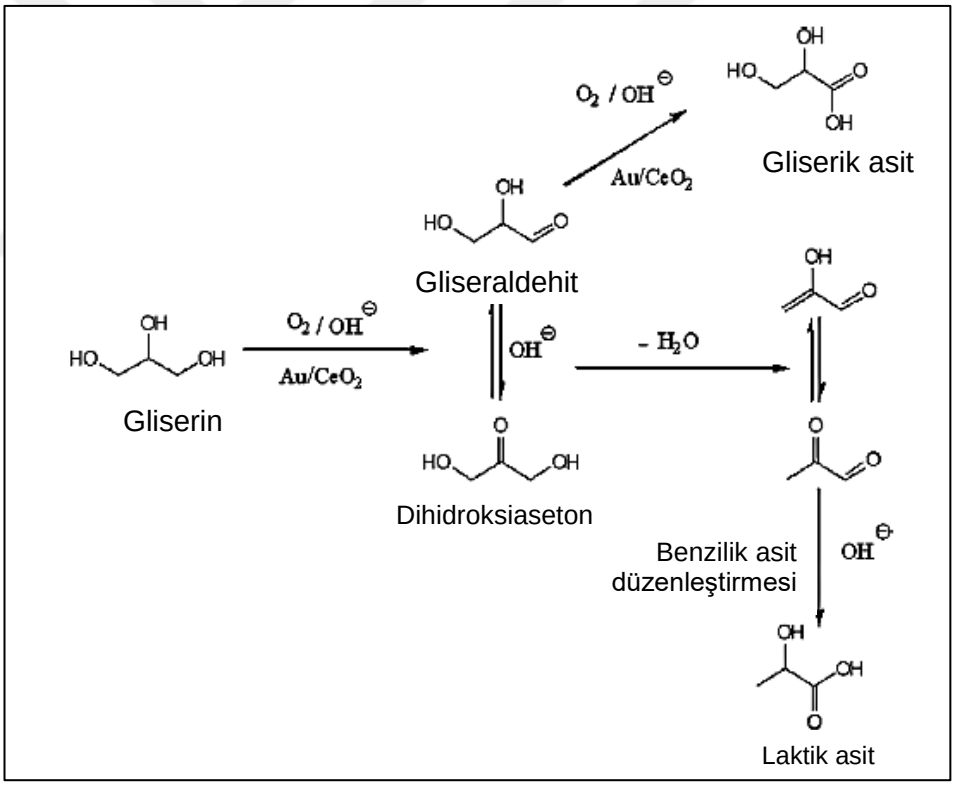
Kishida ve diğ. (2014) çalışmasında, yalnızca bazik ortamda gerçekleştirilen gliserin dönüşümü verilmiştir. Şekil 1.8'de verilen reaksiyon mekanizmasına göre bazik ortamda bir hidrojen kaybederek alkoksit yapısına dönüşen gliserin, Bransition halinden hidrojen ve hidroksil iyonu kaybederek 2-hidroksipropenal'e ve oradan da piruvaldehite dönüşür. Son olarak Cannizzaro düzenleştirmesi geçirerek laktik asit yapısına ulaşır.



Şekil 1.8. Gliserinin bazik ortamda kimyasal dönüşümünün önerilen reaksiyon mekanizması (Kishida ve diğ., 2014)

Lakshmanan ve diğ. (2013) önerdikleri reaksiyon mekanizması ise Şekil 1.9'da verildiği gibidir. Kisihida ve diğ. (2014) farklı olarak, altın yüklü heterojen katalizörlerin de dahil edildiği bu sistemde reaksiyon basamakları biraz daha fazladır. Şekle

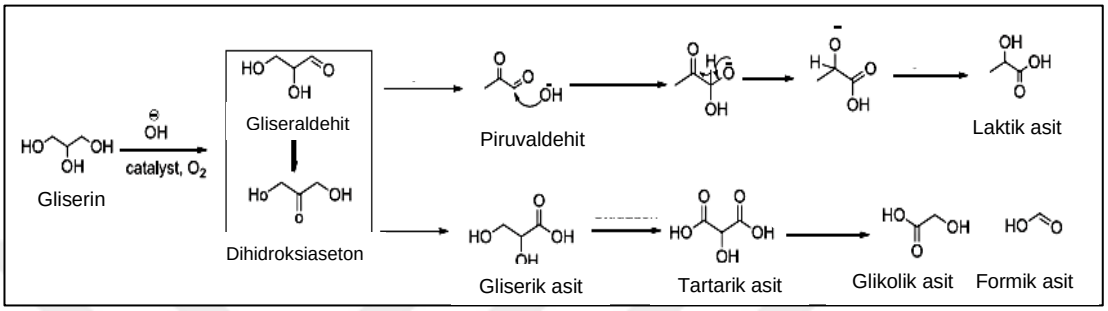
bakıldığında, birinci adımda gliserinin bazik ortamda ve katı katalizör üzerinde okside olması beklenmektedir. Bu aşamadan sonra oluşan ara ürünlerin, birbirleriyle denge halinde bulunan gliseraldehit (GLA) ve dihidroksiaseton (DHA) olması gerektiği düşünülmektedir. Devamında ise, bu ara ürünlerin her birinin farklı adımlardan ilerleyerek son ürünlere dönüşeceği öngörülmektedir. Teklif edilen mekanizma yapısında, ara ürünler üzerinde süregelen oksidasyonun sonucunda gliserik asit (GLYA) oluşacağı tahmin edilmektedir. Aynı zamanda, dengede bulunan ara ürünlerin bazik ortamda uğrayacağı dehidrasyon sonucunda 3 karbonlu ara yapılar oluşturması ve bu yapıların benzilik asit düzenleştirmesi ile laktik aside dönüşmesi beklenmektedir. Araştırmacılar, laktik asit seçimliliğinde bazik ortamın etkili olabileceği yorumunu da çalışmaya eklemişlerdir. Kısacası, ortama eklenen katalizör reaksiyonu başlatmak için bir gereklilik olurken, ilerleyen adımlarda katalizör varlığının laktik asit seçimliliğini olumsuz etkileyebileceği düşünülmektedir.



Şekil 1.9. Gliserinin kimyasal dönüşümünün önerilen reaksiyon mekanizması (Lakshmanan ve diğ., 2013)

Prushothaman ve diğ. (2014) heterojen katalizörlü reaksiyon mekanizmasını biraz daha detaylandırmışlardır (Şekil 1.10). Bu çalışmaya göre, bazik ortamdaki gliserinin katalizör üzerinde oksidasyonu sonucunda oluşan ara ürünler GLA ve DHA birbirleriyle dengede olup iki farklı rotadan son ürünlere dönüşmektedir. Bu rotalardan

birinde ara ürünlerin dehidrasyona uğramasıyla piruvaldehit oluşacağı öngörülmekte ve ileriki aşamada gerçekleşen hidrasyon sonucunda laktik asit elde edilmesi beklenmektedir. Diğer rotada ise oksidasyonun devam etmesi ile önce GLYA oluşacağı, GLYA'nın da okside olmasıyla tartarik aside (TA) dönüşeceği ve karbon bağlarının kırılmasıyla da glikolik asit (GA) ve formik asit (FA) oluşacağı tahmin edilmektedir.



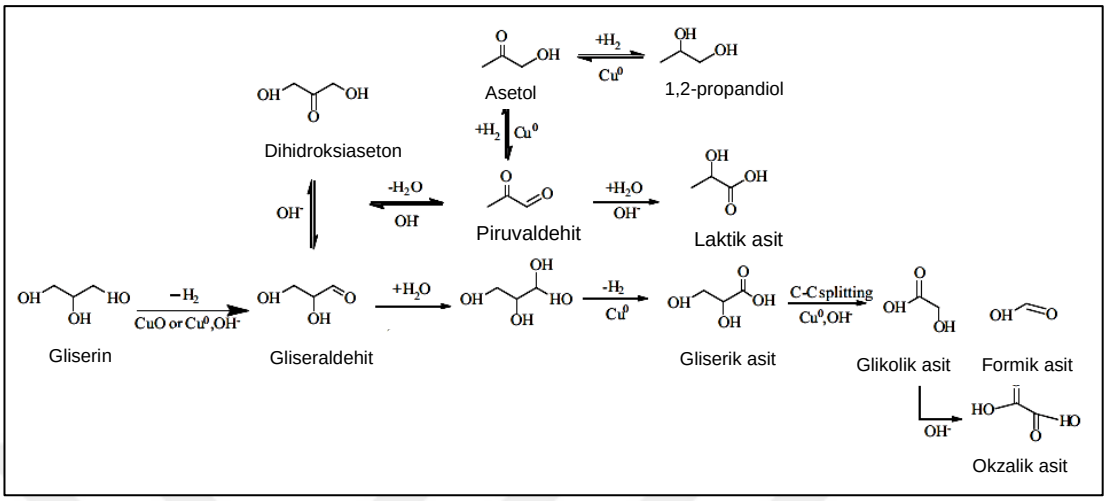
Şekil 1.10. Gliserinin kimyasal dönüşümünün önerilen reaksiyon mekanizması (Prushothaman ve diğ., 2014)

Yang ve diğ. (2016) ise heterojen katalizörün bazik ortamda bulunan gliserinin üzerindeki ilk etkisinin dehidrojenasyon olması gerektiğini düşünmektedirler. Araştırmacıların teklif ettiği reaksiyon mekanizması Şekil 1.11'de verilmiştir. Bu şekle göre, ilk basamakta gerçekleşen hidrojen kaybıyla GLA ve DHA ara ürünleri oluşur. Yukarıda anlatılan çalışmalardaki reaksiyon yapılarından farklı olarak, dengede bulunan bu ara ürünler için üç farklı mekanizma yapısı öngörülmektedir: (i) 1,2-propandiol oluşumu, (ii) laktik asit oluşumu ve (iii) okzalik asit oluşumu. 1,2-propandiol oluşumunun, dengedeki GLA ve DHA'nın yapısından su uzaklaşmasıyla başlayacağı düşünülmektedir. Teklif edilen reaksiyon mekanizmasına göre, bu aşamada oluşan piruvaldehit katalizör üzerinde hidrojenasyon sonucunda önce asetole ve asetolün de hidrojenasyonu sonucunda 1,2-propandiole dönüşmesi beklenmektedir.

Aynı çalışmada öngörülen laktik asit mekanizmasında ise, 1,2-propandiol oluşumunda teklif edilen şekilde piruvaldehit oluştuktan sonra, bazik ortamın etkisiyle yapısına su bağlanan piruvaldehitin laktik aside dönüşmesi gerektiği belirtilmektedir.

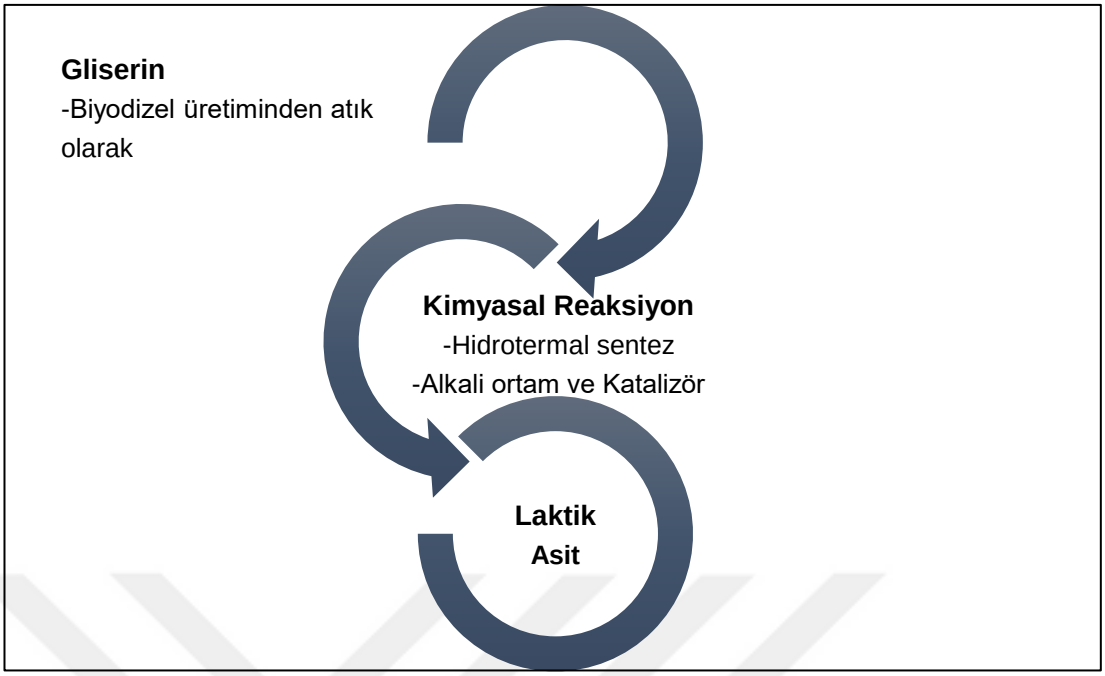
Araştırmacıların öngörüsüne göre, okzalik asit mekanizması ise doğrudan GLA üzerinden ilerlemelidir. Bu rotada, ara ürün olan GLA'nın önce hidrasyona uğraması ve katalizör üzerinde gerçekleşen dehidrojenasyon sonucunda da GLYA'yı oluşturması beklenmektedir. Daha sonrasında, GLYA yapısından karbon bağlarının katalizör üzerinde kırılarak GA ve FA elde edileceği tahmin edilmektedir. Elde edilen

GA'nın ise bazik ortamdan hidroksil iyonu bağlayarak okzalik asit (OA) oluşturacağı tahmin edilmektedir.



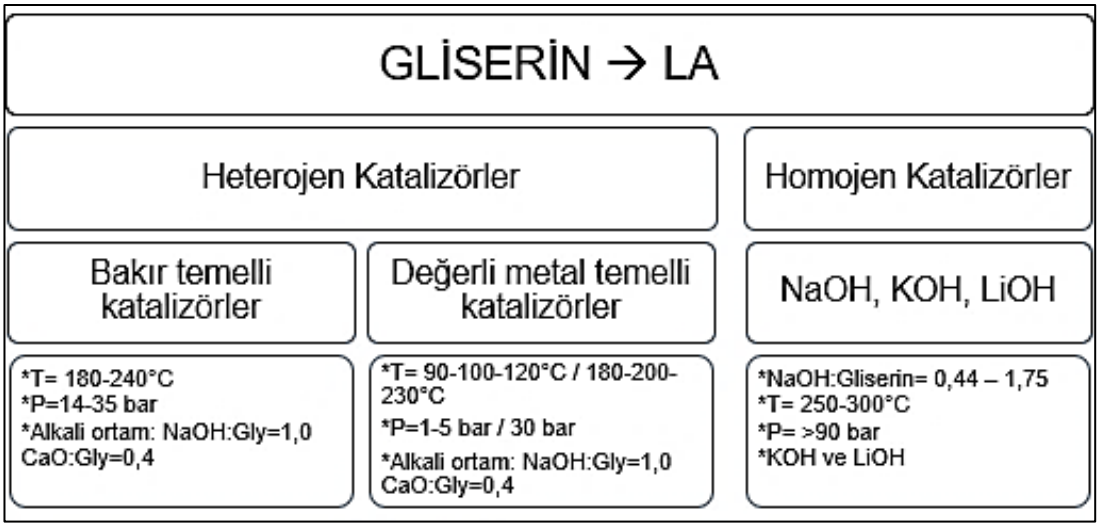
Şekil 1.11. Gliserinin kimyasal dönüşümünün önerilen reaksiyon mekanizması (Yang ve diğ., 2016)

Literatür incelendiğinde gliserin valorizasyonu çalışmalarında laktik asit üretimini geliştirmeye yönelik bir artış gözlemlenmektedir (Hu ve diğ., 2010; Lakshmanan ve diğ., 2013; Lari ve diğ., 2016; Razali ve Abdullah, 2017; Dai ve diğ., 2017; Arcanjo ve diğ., 2017; Bruno ve diğ., 2018; Yin ve diğ. 2018). Çalışmalar, özellikle gliserinin daha yüksek oranda dönüştürülebilmesi ve laktik asit seçimliliğinin kayda değer oranda arttırılabilmesi için mekanizma yapısının kesinleştirilmesine de odaklanmaktadır. Bu amaçla GLA ve DHA'yı ayrı ayrı reaksiyona sokan Zhang ve diğ. (2016a), elde ettikleri sonuçlarda DHA ile gerçekleştirilen reaksiyonların GLA ile gerçekleştirilen reaksiyonlardan daha yüksek laktik asit seçimliliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Mekanizma yapısı kısmen tamamlanmış olan bu dönüşüm reaksiyonu geliştirildiği takdirde, ticarileşmiş iki ana üretim yöntemine üçüncü bir alternatif olacağı söylenebilir. Bu yeni alternatifin -gliserinin kimyasal dönüşümüyle laktik asit üretiminin- metodolojisi Şekil 1.12'de özetlenmiştir.



Şekil 1.12. Gliserinin kimyasal dönüşümüyle laktik asit üretiminin grafiksel anlatımı

Gliserinin laktik aside dönüştürülmesi yönündeki çalışmalar ticarileştirilebilir verim hedeflerine ulaştığında, hem biyodizel sektörüne olumlu katkı yapacaktır, hem atık gliserin sorununa çözüm olacaktır, hem de biyobozunur ve tarımsal kökenli plastiklerin yaygınlaşmasını sağlayacaktır. Literatürde bu alanda yapılan Şekil 1.13'te verildiği gibi gruplandırılarak incelenmiştir.



Şekil 1.13. Gliserinden kimyasal dönüşümle laktik asit üretim yöntemleri ve karakteristik reaksiyon koşulları

1.4.1. Homojen katalizör kullanarak gliserinden laktik asit üretimi

Hidrotermal dönüşüm olarak da bilinen bu üretim yönteminde alkali ortam yaratılarak sisteme homojen katalizör sağlanır. Çalışılan sistemler incelendiğinde çok yüksek basınç ve sıcaklıklara gereksinim duyulduğu görülmektedir. Reaksiyon sonuçları aşağıda verilen Denklem (1.1)'deki kazanç hesabına göre incelenmiş ve en kazançlı üç yöntem seçilerek Tablo 1.3'te verilmiştir.

$$\frac{n_{\text{oluşan laktik asit}}}{n_{\text{giren gliserin}}} \times 100 \qquad (1.1)$$

Tablo 1.3'te verilen en yüksek kazancı elde etmiş üç hidrotermal dönüşümün reaksiyon ortamları incelendiğinde sıcaklık ve basınç koşullarının ekstrem seviyelerde olduğu görülmektedir. Literatürde bazı sıcaklık ve basınç iyileştirme çalışmaları yer almaktadır. Bunlar arasından seçilen iki çalışma Tablo 1.4'te verilmiştir. Buna göre, Chen ve diğ. (2014) çalışmasındaki ortam koşulları, Tablo 1.3'te verilen Shen ve diğ. (2009) NaOH katalizörlü sisteminden yalnızca 4 bar düşüktür. Kazançlara bakıldığında laktik asit kazancının %84,61'e düştüğü gözlemlenmiştir.

Tablo 1.3. Homojen katalizörlü sistem ile gliserinden laktik asit üretiminde elde edilen kazançlar ve reaksiyon ortam bilgileri

Kazanç	Katalizör	Deney Koşulları	Referans
%90,00	KOH	T= 300°C P= 90 bar KOH= 1,25M	Shen ve diğ. (2009)
%87,10	NaOH	T= 300°C P= 90 bar NaOH= 1,25M	Shen ve diğ. (2009)
%85,00	NaOH	T= 280°C P= 35-70 bar NaOH:Gly=1,33	Ramirez-Lopez ve diğ. (2010)

Hidrotermal yöntemde, yüksek sıcaklık ve basıncın yanı sıra ortam bazikliği de yüksektir. Basıncın yanı sıra alkalinite açısından da iyileştirme yapmayı hedefleyen Chen ve diğ. (2014), aynı çalışmada NaOH derişimini 1,25 molardan 0,2 molara düşürdüklerinde sistemlerindeki verimin %84,61'den %75,54'e düştüğünü beyan etmişlerdir.

Tablo 1.4. Homojen katalizörlü sistemlerde ortam koşullarında basınç ve pH parametrelerinde iyileştirme çalışmaları

Kazanç	Katalizör	Deney Koşulları	Referans
%84,61	NaOH	T= 300°C P= 86 bar KOH= 1,25M	Chen ve diğ. (2014)
%75,54	NaOH	T= 300°C P= 86 bar NaOH:Gly=0,2	Chen ve diğ. (2014)

1.4.2. Heterojen katalizör kullanarak gliserinden laktik asit üretimi

Homojen katalizör kullanılan hidrotermal dönüşüm yönteminin alkali, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç koşulları altında çalışması nedeniyle, bu koşulları iyileştirmek adına çeşitli katı katalizörler hazırlanmakta ve etkinlikleri çalışılmaktadır. Bu bağlamda, Şekil 1.13'te verildiği gibi, iki ana grupta çalışmalar ilerlemektedir: (i) bakır metali kullanılarak hazırlanan katalizörler ve (ii) değerli metaller kullanılarak hazırlanan katalizörler.

1.4.2.1. Bakır metali kullanılarak hazırlanan katalizörler

Bu sistemlerde homojen kataliz yöntemine göre sıcaklıkta kısmen iyileşme olmasına rağmen (180-240°C) asıl kazanç gereken basıncın yarıya düşürülmesi olarak görülebilir (14-35 bar). Literatür incelendiğinde, farklı destek maddeleri kullanılarak hazırlanan bakır temelli katalizörlerin denendiği göze çarpmaktadır. Liu ve Ye (2015) bakır metalini bazik katılar olan magnezyum, stronsiyum ve kalsiyum oksit destekler kullanarak hazırlamış ve basınçlı reaktörde 160-280°C aralığında çalışmışlardır. Sonuçlar incelendiğinde 200°C üzerinde sistemin etkinliğinin arttığı görülmekle birlikte, toplamda ulaşılan en yüksek laktik asit kazancının %52 (mol/mol) olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca, literatürde verilen bakır temelli katalizörlerin kullanıldığı çalışmalara bakıldığında destek olarak çinko, alüminyum, magnezyum, zirkonyum ve hidroksiapatit (HAP) kullanıldığı görülebilir (Moreira ve diğ., 2016; Yin ve diğ., 2016, Li ve diğ., 2017).

Yin ve diğ. (2018) yayınladıkları son çalışmada nikel metali kullanarak grafit destek üzerine hazırladıkları bir katalizörü denemişlerdir. Reaksiyon koşullarının benzerliği nedeniyle (230°C ve otoklav içinde basınçlı ortam) bu grupta yer alabilecek olan nikel

temelli katalizörler, %90'a varan bir laktik asit kazancı göstermektedir. Fakat bu sistemin de bakır temelli katalizörlerde olduğu gibi, sıcaklık ve basınç gereksinimleri açısından geliştirilmesi gerekmektedir.

1.4.2.2. Değerli metal kullanılarak hazırlanan katalizörler

Değerli metal kullanılarak hazırlanan katalizörlerde altın, platin ve paladyum monometalik olarak; altın-platin ile bakır-platin ise bimetalik olarak hazırlanarak çeşitli desteklerle denenmiş ve sonuçlar literatüre girmiştir. Karbon, seryum dioksit, çinko ve titanyum dioksit desteklerle yapılan çalışmaların dikkate değer sonuçları, laktik asit kazançları çoktan aza olacak şekilde Tablo 1.5'te verilmiştir.

Değerli metal ile hazırlanan katalizörlerle yapılan çalışmalarda asıl amaç reaksiyon koşullarını sıcaklık ve basınç açısından iyileştirmektir. Fakat, yüksek kazançlara rağmen, Ftouni ve diğ. (2015), Prushothaman ve diğ. (2014), Arcanjo ve diğ. (2017), Bruno ve diğ. (2018) ve Marques ve diğerlerinin (2015) sunduğu çalışmalarda sıcaklık ve/veya basınç parametrelerinde yeterince aşama kaydedilemediği Tablo 1.5'te görülebilir.

Tablo 1.5. Değerli metal kullanılarak hazırlanan katalizörler, reaksiyon koşulları ve laktik asit kazançları

Kazanç (%)	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Basınç	Referans
81,34	Au/CeO_2	90	1 atm	Lakshmanan ve diğ. (2013)
80	Pt/C	180	30 bar	Ftouni ve diğ. (2015)
79,2	$AuPt/CeO_2$	100	5 bar	Prushothaman ve diğ. (2014)
73,26	Pt/C	230	Otomatik basınçlı reaktör	Arcanjo ve diğ. (2017)
69,3	Pt/C	90	1 bar	Zhang ve diğ. (2016a)
68	Pt/Zn	240	35 atm	Bruno ve diğ. (2018)
55,44	CuPt/C	90	1 bar	Zhang ve diğ. (2016b)
45,54	Pd/C	230	Otomatik basınçlı reaktör	Marques ve diğ. (2015)
25,68	$AuPt/TiO_2$	90	1 atm	Shen ve diğ. (2010)
22	AuPt elektrot	25	1 atm	Dai ve diğ. (2017)

Ilımlı koşullarda en yüksek kazancı elde eden Lakshmanan ve diğ. (2013), çalışmalarını 3 boyunlu balonda, atmosferik basınç altında, 90 °C'de ve ortama

doğrudan hava akışı sağlayarak elde etmişlerdir. Ayrıca, bu çalışmada indirgeme yöntemi olarak geleneksel hidrojen ile indirgemeye alternatif olarak gliserin ile indirgeme denenmiş ve sonuçlar hidrojen ile indirgenen örneklerle karşılaştırılmıştır. İndirgeme koşulları için ağırlıkça farklı oranlarda katalizör/gliserin ortamı hazırlayan ekip, bu oranın değişimiyle altın parçacık boyutunun da değiştiğini x-ışını difraktometresi (XRD) ile gözlemlemiştir. Yukarıdaki tabloda verilen en iyi sonuç ise, katalizör/gliserin ağırlık oranı 0,02 olan indirgeme ortamında hazırlanan katalizörle ve bahsedilen ortam koşullarında seryum dioksit destekle elde edilmiştir. Çalışmada, altın parçacık boyutundaki artışın laktik asit seçimliliğini olumlu yönde etkilediğinin altı çizilirken, geleneksel hidrojenle indirgemede ulaşılan en büyük parçacık boyutunun yetersizliği ortaya konmuştur. Son olarak, tüm katalizördeki toplam altın oranının etkisi incelenmiş ve altın miktarı arttıkça oksidasyonun arttığı ve ürün gamının gliserik asit yönünde kaydığı belirtilmiştir.

Zhang ve diğ. (2016a, 2016b) çalışmalarında platin metalini karbon üzerinde monometalik ve bakır ile bimetalik olarak denemişlerdir. Eşdeğer reaksiyon koşullarında yapılan bu iki çalışmaya laktik asit kazancı açısından bakıldığında, bakır eklenmesinin laktik asit kazancını olumsuz etkilediği sonunca varılabilir. Bu çalışmaların reaksiyon ortamı şu şekildedir: 3 boyunlu balon joje, ağırlıkça %10'luk gliserin çözeltisi, atmosferik basınç, yağ banyosu ile sabit tutulan 90°C sıcaklık, 0,25 gram katalizör, 100 mL/dk oksijen akışı ve manyetik karıştırıcıda 800 dev/dk ile karıştırma. Sıcaklık ve basınç parametrelerinde oldukça ılımlı koşullarda çalışmış olan Zhang ve ekibi, laktik asit kazancında en iyi sonucu elde edememişlerdir. Yukarıdaki tabloda verilen tüm sonuçlarla beraber incelendiğinde, kullanılan metalin oksitleyici özelliği ve kullanılan desteğin Lewis asit özelliklerinin laktik asit oluşumunu desteklemediği sonucuna varılabilir. Anlatılan bir önceki çalışmayla kıyaslandığı zaman, kullanılan desteğin laktik asit seçimliliğini doğrudan etkilediği düşünülebilir. Ayrıca, Lakshmanan ve diğerlerinin (2013) yaptıkları çalışmada geleneksel hidrojen ile indirgeme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin gliserik asit oluşumu yönünde gliserin oksidasyonunu desteklediği beyanını göz önünde bulundurunca, Zhang ve diğerlerinin (2016a, 2016b) çalışmalarındaki daha düşük kazanç elde edilmesinin bir diğer nedeninin indirgeme koşulları olduğu düşünülebilir.

Ilımlı koşullarda gerçekleştirilen bir başka çalışma ise Shen ve diğ. (2010) tarafından yapılmıştır. 3 boyunlu balon joje kullanan ve 90°C sıcaklıkta çalışan ekip, denedikleri yeni katalizörün ($AuPt/TiO_2$) yanı sıra yukarıdakilerden farklı olarak sisteme hava yerine atmosferik basınçta oksijen sağlamıştır. Hazırladıkları katalizörde destek

olarak titanyum dioksit çalışan araştırmacılar, değerli metal olarak ise altın, platin ve paladyumu monometalik ve altın ile platini bimetalik olarak çalışmışlardır. Beyan ettikleri sonuçlar içinde en yüksek laktik asit kazancı $AuPt/TiO_2$ katalizörü ile elde edilmiştir. Esasen paladyum hariç diğer tüm katalizörlerde laktik asit seçimliliği oluşabilecek tüm ürünler arasında en yüksekken (%73 ile %85 aralığında), düşük kazancın nedeni gliserin dönüşümünün düşük kalmasıdır. Paladyum katalizörünün ise (Pd/TiO_2) tüm reaksiyonu gliserik asit yönüne kaydırdığı görülmüştür.

Sıcaklık açısından daha da iyileştirme gerçekleştirmeye çalışan Dai ve diğ.(2017), ısı enerjisinin kattığı olumlu etkiyi gliserinin elektrokimyasal oksidasyonu ile kompanse etmeyi hedeflemişlerdir. Hazırladıkları H-tipi hücrede Au/Pt elektrot, Hg/HgO referans elektrot ve grafit karşı elektrotu kullanan araştırmacılar laktik asit seçimliliğinde %73 gibi yüksek bir oran elde ederken, gliserin dönüşümünün düşük olması (~0,3) nedeniyle düşük laktik asit kazancı sağlamışlardır.

Yukarıda anlatılan literatür bilgilerinin kullanılarak, bu çalışmada değerli metallerle hazırlanan katalizörlerin ılımlı koşullarda etkinliği ve geliştirmeye açık noktaları tespit edilmiştir. Bu amaçla, farklı aktivasyon koşullarından geçirilmiş olan bentonit destekler ve farklı oranlarda magnezyum/alüminyum ile hazırlanan hidrotalsit destekler üzerine altın metali emdirilerek katalizörler hazırlanmış ve denenmiştir. Lakshmanan ve diğ. (2013) çalıştığı yenilikçi indirgeme yöntemi ile indirgenen katalizörler, Zhang ve diğ. (2016a, 2016b) çalışmasındaki reaksiyon sistemi hazırlanarak denenirken; farklı olarak bu ekibin tercih ettiği hava akışı yerine Shen ve diğ. (2010) çalışmasındaki gibi sisteme oksijen akışı sağlanarak ortam hazırlanmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Katalizör hazırlama sırasında ve reaksiyon boyunca kullanılan kimyasalların isimleri, üretici firmaları ve ürün kodları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kullanılan kimyasalların listesi, üreticileri ve ürün numaraları

Kimyasal Adı	Kimyasal Simge	Üretici Firma	Ürün Kodu
Hidroklorik asit	HCl	J.T. Baker	9529-07
Magnezyum nitrat	$Mg(NO_3)_2$	Sigma-Aldrich	63087
Alüminyum nitrat	$Al(NO_3)_3$	Merck	1.01086
Bentonit	-	Ünye Madencilik	-
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	Merck	1.06392
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck	1.06462
Kloroaurik asit	$HAuCl_4 . xH_2O$	Sigma-Aldrich	254169
Silikon yağı	-	Ultrakim	SF350
Gliserin	$C_3H_8O_3$	Merck	1.04092
Oksijen	O_2	Linde Gaz	-
Sülfürik asit	H_2SO_4	Merck	1.00713
Laktik asit	$C_3H_6O_3$	Merck	1.00366

2.2. Deneylerde ve Analizlerde Kullanılan Cihazlar

Yapılan deneyler ve analizler için Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı (KARGEL), Reaksiyon Laboratuvarı, Polimer Laboratuvarı, Kimya Mühendisliği Uygulama Laboratuvarı ve Kocaeli Üniversitesi Teknopark olanakları kullanılmıştır. Ayrıca, ICP-OES analizi için Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkezi Laboratuvarından (MERLAB) hizmet alımı yapılmıştır. Kullanılan cihazların listesi ve bu cihazların modelleri Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazların listesi ve modelleri

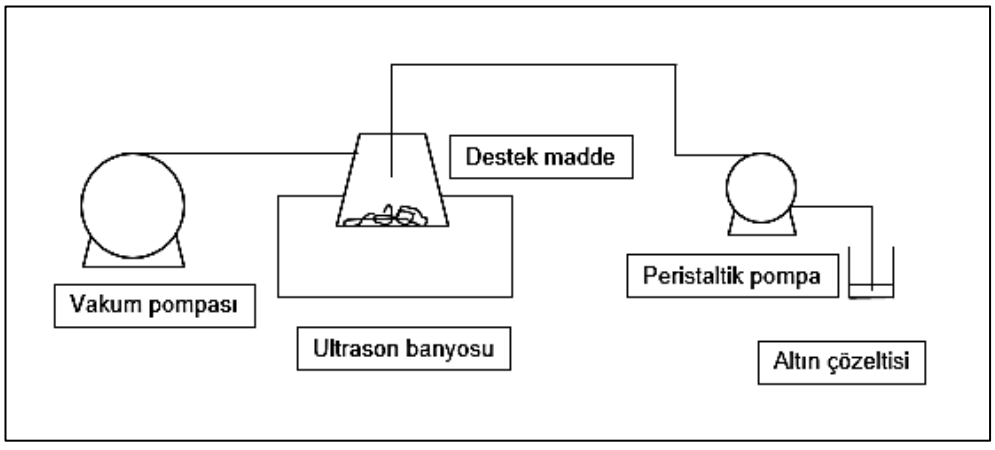
Cihazın İşlevi	Cihazın Modeli
Elek	Fritsch Analysette 3 Spartan
Kül fırını	Protherm PLF 120/5
Manyetik karıştırıcı	WiseStir MSH-20D
Deiyonize su üreteci	MP Minipure Dest
Kurutma fırını (etüv)	Memmert UN55
Peristaltik pompa	Masterflex Easy Load L/S
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı	Heidolph MR HeiTech
Santrifüj	Hettich Universal 32
Ultrasonik banyo	Bandelin Sonorex
pH metre	Mettler Toledo Seven Compact
FTIR	Perkin Elmer Spectrum 100
XRD	Rigaku Miniflex II
HPLC	HP Agilent 1100
Organik asit kolonu	Biorad HPX-87H
ICP-OES	Perkin Elmer Optima 4300DV

2.3. Katalizör Hazırlama Düzeneği

Bu çalışmada, kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle, bentonit ve hidrotalsit destekler üzerine altın metali yüklenerek katalizörler hazırlanmıştır. İlk aşamada destekler hazırlanmış ve daha sonrasında parçacık boyutu ayarlanmıştır. İkinci aşamada literatür verilerinden hareketle hidrotalsit grubuna ısıl aktivasyon işlemi ve bentonit grubuna ise ısıl ve/veya kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamada aktivasyonu yapılan desteklerin üzerine altın metali emdirilmiştir. Dördüncü ve son aşamada ise katalizörler kalsine edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin listesi Tablo 2.3'te verilmiş ve katalizör hazırlama düzeneği ise Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Hazırlanan katalizörlerin listesi

Destek Madde	Etiket İsmi
500°C'de aktive edilmiş bentonit	BNT 500T
Ticari olarak aktive edilmiş bentonit	BNT CM-A
Aktive edilmemiş bentonit	BNT NA
500°C'de + asit ile aktive edilmiş bentonit	BNT 500CT
300°C'de + asit ile aktive edilmiş bentonit	BNT 300CT
300°C'de aktive edilmiş bentonit	BNT 300T
700°C'de + asit ile aktive edilmiş bentonit	BNT 700CT
700°C'de aktive edilmiş bentonit	BNT 700T
Asit ile aktive edilmiş bentonit	BNT CH-A
100°C'de aktive edilmiş bentonit	BNT 100T
100°C'de + asit ile aktive edilmiş bentonit	BNT 100CT
Mg/Al oranı (mol/mol) 2 olan hidrotalsit	MG/AL=2
Mg/Al oranı (mol/mol) 2,5 olan hidrotalsit	MG/AL=2,5
Mg/Al oranı (mol/mol) 3 olan hidrotalsit	MG/AL=3
Mg/Al oranı (mol/mol) 3,5 olan hidrotalsit	MG/AL=3,5



Şekil 2.1. Katalizör hazırlama düzeneği

2.3.1. Bentonit destek hazırlanması

Kullanılan bentonit örnekleri Ünye Madencilikten tedarik edilmiştir. 45 mesh (ASTM) elek altı olarak tedarik edilen bentonit, kullanım öncesinde tekrar aynı ebattaki elekten geçirilmiş ve şişelenerek desikatöre alınmıştır. Ayrıca ticari aktivasyon işleminden geçirilmiş olan bentonit örneği de temin edilmiş, elekten geçirilmiş ve kontrol grubu oluşturmak üzere şişelenerek desikatörde saklanmıştır. Kullanılan bentonitin üretici tarafından beyan edilen kimyasal yapısı Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4. Ünye Madencilikten alınan bentonitin kimyasal yapısı

Kimyasal Bileşik	Yüzde oranı
SiO_2	73,50
Al_2O_3	13,50
CaO	1,72
MgO	1,67
K_2O	1,17
Fe_2O_3	0,76
Na_2O	0,32
TiO_2	0,13
P_2O_5	0,02

2.3.2. Bentonit aktivasyonu

Bentonit ile destek hazırlanırken, literatürdeki bilgilere dayanarak, termal aktivasyon ve kimyasal aktivasyon işlemlerine ayrı ayrı ve beraber tabi tutulmuştur. Ayrıca ticari olarak aktive edilmiş bentonit ve aktive edilmemiş bentonit ile kontrol grupları oluşturulmuştur. Tedarik edilen bentonitin 45 mesh (ASTM) elek altı olması nedeniyle, tüm işlemler esnasında ve sonunda bentonit gene aynı parçacık büyüklüğüne sahip olacak şekilde elenmiştir.

2.3.2.1. Termal aktivasyon

Bentonitin termal işlemlere tabi tutulmasını inceleyen çalışmalara bakıldığında, ısıl işlem sıcaklığının 700°C'ye ulaştığı noktada bentonit yapısındaki dehidroksilasyon sürecinin tamamlandığı (Erdoğan Alver ve Alver, 2012) ve bu sıcaklığın üzerine

çıkıldığında ise adsorpiyon ve desorpsiyon kapasitelerinin dikkat çekici derecede düştüğü gözlemlenmiştir (Sarıkaya ve diğ., 2000). Bu bilgiler ışığında, termal aktivasyon işlemleri, çalışmalara uygun olacak şekilde, aktive edilmemiş bentonitin 2 saat süreyle 100°C, 300°C, 500°C ve 700°C'de kül fırınında ısıl işleme tabi tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fırının sıcaklığı istenen dereceye ulaştıktan sonra konulan örnekler, kapak kapanıp sıcaklık tekrar set değere ulaştıktan iki saat sonra alınarak desikatörde soğutulmuş ve şişelenerek kullanım anına dek bir başka desikatörde saklanmıştır. Numune isimlendirmesinde ise, değişen sıcaklık parametresini göstermesi amacıyla BNT 100T, BNT 300T, BNT 500T ve BNT 700T olarak kodlama yapılmıştır.

2.3.2.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi için literatüre bakıldığında HCl ile değişen molaritelerde aktivasyon koşullarının çalışıldığı görülmektedir (Erdoğan Alver ve diğ., 2012; Toor ve diğ., 2015). Toor ve diğ. (2015) kullandığı metot ile aktive edilen bentonitlerde HCl molaritesi 0,5M olarak seçilmiştir. 250 mL'lik beherde 100 mL'lik hacimle çalışılan örnekte asit-bentonit oranı 1:10 (mL/g) olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcıya alınan numune 15 dakika boyunca 500 dev/dk'da karıştırılmış, vakum ile süzülmüş ve klor iyonlarından arındırılması amacıyla 2 kere deiyonize su ile yıkanıp tekrar süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Son olarak 100°C sıcaklıkta kurutulan numune, belirlenmiş parçacık boyutuna elenmiş, BNT CH-A olarak isimlendirilerip şişelenerek desikatörde muhafaza edilmiştir.

2.3.2.3. Termal ve kimyasal aktivasyon

Yukarıda ayrı olarak anlatılan termal aktivasyon işlemi aynı parametrelerle tekrarlanmış ve örnekler hemen ardından kimyasal aktivasyon başlığı altında verilen koşullara da tabi tutulmuştur. İki aktivasyonun aynı anda gerçekleştirilmesinin laktik asit seçimliliğine etkisini incelemek amacıyla yapılan bu çalışma ile elde edilen örnekler ise sıcaklıklarını temsil edecek şekilde BNT 100CT, BNT 300CT, BNT 500CT ve BNT 700CT olarak isimlendirilerek şişelenmiş ve desikatörde saklanmıştır.

2.3.2.4. Diğer bentonit destekler

Kontrol grubu oluşturması amacıyla, aktive edilmemiş bentonit ve ticari olarak aktive edilmiş bentonit de destek olarak kullanılmıştır. Parçacık boyutu ayarlandıktan sonra

örnekler, sırasıyla, BNT-NA ve BNT CM-A olarak isimlendirilerek desikatörde muhafaza edilmiştir. Ayrıca bir reaksiyon ortamı da katalizör eklenmeden çalışılmıştır.

2.3.3. Hidrotalsit destek hazırlanması

Bu çalışmada çöktürme metoduyla hidrotalsit hazırlanmıştır. İlk adımda, magnezyum ve alüminyum elementlerinin nitratlı tuzları ($Mg(NO_3)_2$ ve $Al(NO_3)_3$) çözelti içine alınmıştır. İncelenen parametre olarak Mg/Al (mol/mol) oranının etkisi seçimiş ve bu oran 2, 2,5, 3 ve 3,5 olacak şekilde hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalar yapılırken alüminyum miktarı 0,5M alınıp sabit tutulmuş ve magnezyum oranı sırasıyla 1M, 1,25M, 1,5M ve 1,75M olacak şekilde tartılarak çözeltiye alınmıştır.

İkinci adımda ise çöktürme çözeltisi hazırlanmıştır. Çöktürme çözeltisinde sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) sırasıyla 0,6M ve 2,4M oranlarda eklenmiştir. Üçüncü adımda ise çöktürme çözeltisinin peristaltik pompa ile 1mL/dk hızla ve 750 dev/dk'da karıştırılmakta olan magnezyum-alüminyum çözeltisine eklenmesi gerçekleştirilmiştir.

Aktarma işlemi tamamlandıktan sonra son çözelti 20 saat boyunca 65°C'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda, karıştırma yapılmadan bekletilmiştir. Daha sonra süzülen örnekler 4 kere deiyonize su ile yıkanıp filtreden geçirilip 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutulan hidrotalsitler 45 mesh (ASTM) elekten elenmiş ve şişelenerek desikatörde saklanmıştır. Hazırlanan numuneler, değişen parametreyi temsil etmesi amacıyla Mg/Al 2, Mg/Al 2,5, Mg/Al 3 ve Mg/Al 3,5 olarak isimlendirilmiştir. Anlatılan hidrotalsit hazırlama metodunda yapılan hesaplamaların detayları Ek-A'da verilmiştir.

2.3.3.1. Hidrotalsit aktivasyonu

Literatür incelendiğine, hidrotalsitlerin termal aktivasyon işlemine tabi tutulduğu görülmüştür. Rao ve diğ (1998) çalışmasında hazırlanan hidrotalsit 450°C'de 8 saat aktive edilirken; Climent ve diğ. (2004) hidrotalsit aktivasyonunu 450°C'de 6 saat süreyle gerçekleştirmiş. Yadav ve Chandan (2014) ise gene 450°C'de aktive ettikleri hidrotalsiti bu işleme 12 saat süreyle maruz bırakmıştır. Bütün bu çalışmalar incelenerek, hazırlanan hidrotalsitlerin 450°C'de 8 saat süreyle termal olarak aktive edilmesine karar verilmiştir.

2.3.4. Kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle katalizör hazırlanması

Bu çalışmada, bentonit ve hidrotalsit destekler üzerine kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle altın yüklenerek katalizörler hazırlanmıştır. Söz konusu metodoloji, her desteğin tek tek su tutma kapasitesinin hesaplanmasını gerektirir. Bu nedenle hazırlanan her destekten birer örnek test tüpü içine alınarak kuru tartım ağırlıkları kaydedilmiştir. Daha sonra üzerlerine bir miktar saf su eklenmiş ve 5000 dev/dk'da 5 dakika süresince santrifüj edilmiştir. Faz olarak ayrılan sular pipet yardımıyla uzaklaştırılmış ve ıslanan bentonit veya hidrotalsit numunelerinin ıslak tartımları yapılmıştır. Aradaki fark kuru ağırlığa bölünerek, ağırlıkça kaç katına kadar su tutabileceği oransal olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamaların detayları Ek-B'de verilmiştir.

Su tutma kapasitesi hesaplandıktan sonra, her bir desteğin üzerine, son oran ağırlıkça %1 Altın/Destek olacak şekilde altın çözeltisi emdirilmiştir. Öncelikle, emdirilecek çözeltiyi hazırlamak için, kloroaurik asit olarak temin edilen altın, ağırlıkça %5'lik altın tuzu çözeltisi olarak hazırlanmış ve muhafaza edilmiştir. Ulaşılacak son katalizör miktarına göre yapılan hesaplar sonucunda, destek üzerinde ağırlıkça %1 altın olması için gereken altın kütlesi belirlenmiştir. Hazırlanan %5'lik altın çözeltisinden gereken altın kütlesini içeren miktar alındıktan sonra, her desteğin su tutma kapasitesine göre hesap yapılmış ve %5'lik çözelti deiyonize su ile seyreltilmiştir.

Katalizör hazırlamada kullanılacak kuru destek maddesi, belirlenen miktarda tartılarak ultrasonik banyoda 15 dakika boyunca, hava geçirmez bir kapta ve vakum altında çalkalanmıştır. Daha sonra hazırlanan altın çözeltisi 5 mL/dk hızla, ultrason banyosunda ve vakum altında desteğe aktarılmıştır. Aktarım bittikten sonra 45 dakika daha ultrason banyosunda ve vakum altında örnekler çalkalanmıştır.

Emdirme işlemi tamamlandıktan sonra 100°C'de 24 saat etüvde kurutulan örneklere parçacık boyutlandırması yapılmış ve literatür bilgisine dayanarak (Yıldız ve Akın, 2007) 5 saat 650°C'de kül fırınında kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında katalizörler desikatörde soğutulduktan sonra şişelenip etiketlenerek saklanacakları desikatöre aktarılmıştır.

2.3.5. Katalizör indirgenmesi

Hazırlanan katalizörlerin etkinliğinin arttırılması amacıyla, reaksiyon öncesi indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yaygın olarak hidrojen ile katalizör indirgenmesi literatürde

göze çarpar. Fakat Lakshmanan ve diğ. (2013) çalışmasında gliserinin indirgeme özelliğinden faydalanıldığı görülmektedir. Söz konusu çalışmada, farklı mol oranlarında gliserin/katalizör denenmiş ve bu oranın etkisi indirgeme sonrasındaki görüntülemelerle incelenmiştir. Varılan sonuç, gliserin ile indirgemenin hidrojen ile indirgemeden açıkça üstün olduğudur. Bu çalışmadan esinlenerek hazırlanan indirgeme koşulları aşağıdaki gibidir:

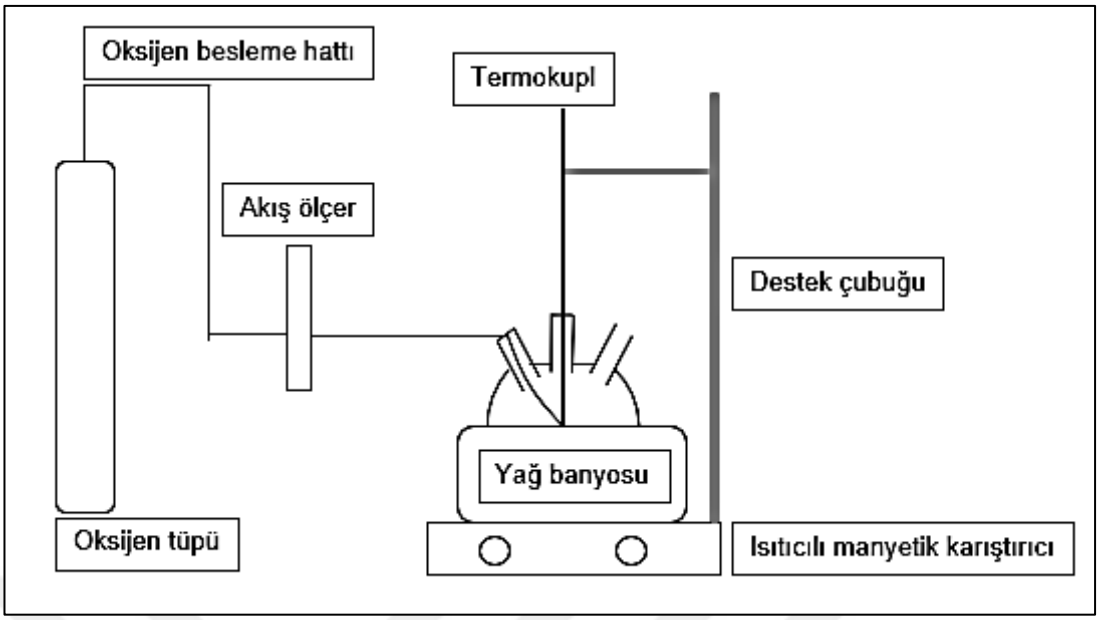
- Saf gliserin içine doğrudan 0,25 g katalizör eklenmesi,
- Bu karışımın 48 saat boyunca, 3 boyunlu balon jojede ve boyunlar tıpalı bir halde, 800 dev/dk'da indirgenmesi,
- İndirgenen katalizörün doğrudan reaksiyona alınması.

2.4. Tepkime Düzeneği

Ilımlı koşullarda gerçekleşen ve yüksek laktik asit kazancının hedeflendiği bu çalışmada altın ile hazırlanan katalizörler farklı desteklerle denenmiştir. Destek olarak, çeşitli koşullarda aktive edilmiş bentonitler ve farklı Mg/Al oranlarına sahip hidrotalsitler kullanılmıştır. Çalışılan reaksiyon süreci iki adımdan oluşmaktadır: reaksiyonun başlatılması ve reaksiyonun durdurulması.

Reaksiyon ortamı atmosferik basınç altında hazırlanmıştır. Ortam sıcaklığını sabit tutmak ve iyi bir karışım sağlamak amacıyla ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve yağ banyosu tercih edilmiştir. Reaksiyon ortamı 3 boyunlu balon jojede hazırlanmış olup, boyunlardan birinden oksijen beslemesi yapılmış; ortadaki boyundan termokupl ile ölçüm alınmış ve üçüncü boyun ise atmosfere açık bırakılmıştır. Anlatılan tepkime düzeneği Şekil 2.2'de verilmiştir.

Reaksiyon gerçekleştirildikten sonra, reaksiyon durdurma prosedürü uygulanmıştır. Öncelikle katalizörler reaksiyon ortamından filtrasyon ile ayrılmıştır. Daha sonra, alkali olan reaksiyon ortamı titrasyon ile nötralize edilmiştir. Nötralizasyon sonrasında alınan örnekler uygun koşullarda analiz sürecine kadar muhafaza edilmiştir. Analiz öncesinde ise tüm örnekler mikrofiltreden geçirilerek muhtemel partiküllerinden arındırılmıştır.



Şekil 2.2. Tepkime düzeneği

2.4.1. Reaksiyonun başlatılması

Literatür incelendiğinde, ılımlı koşullardaki çalışmalar arasından en umut vaat eden sonuçların 90°C sıcaklıkta ve 1 atm basınçta alındığı görülmüştür. Bu nedenle sıcaklık ve basınç için aynı parametreler tercih edilmiş; bu koşulları sağlaması amacıyla ısıtıcılı manyetik karıştırıcının haznesinde silikon yağı kullanılarak sıcaklık sabit tutulmuş, balon jojenin bir ucundan oksijen girişi ve tepeden termokupl bağlanırken, üçüncü boyun atmosfere açık bırakılmıştır.

İndirgemedeki manyetik karıştırıcıdan alınan balon joje, içinde bulunan gliserin ağırlıkça %10'a gelecek kadar deiyonize su ile seyreltilmiş ve bu karışıma NaOH/Gliserin oranı 4/1 olacak şekilde NaOH katısı eklenmiştir. NaOH katılarının tamamen erimesinden sonra balon joje ısıtıcılı manyetik karıştırıcıya alınmıştır. Burada cihaz 800 dev/dk ve 90°C'ye ayarlanmış, oksijen bağlantısı yapılmış ve termokupl sıvıyı ortalayacak şekilde konumlandırılmıştır. Bu esnada dikkat edilmesi gereken nokta, oksijen bağlantısının bakır tüpünün sisteme katalizör etkisi yapmaması için inert bir hortumla uzatılmasıdır. Cihazın termokuplu reaksiyon ortamını 90°C okuduğu andan itibaren 4 saatlik reaksiyon süresi başlatılmış ve 4 saat sonunda reaksiyon durdurma prosedürü gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamının hazırlığı ile ilgili hesaplama detayları Ek-C'de verilmiştir.

2.4.2. Reaksiyonun durdurulması

4 saatlik reaksiyon süresi sonunda önce oksijen kapatılmış, sonrasında ise balon joje yağ banyosundan çıkartılarak süzme işlemiyle devam edilmiştir. Katalizörün tamamen filtrelendiğine emin olmak için berrak bir sıvı elde edilene kadar örnekler vakum pompası yardımıyla süzüldükten sonra 1M sülfürik asit ile pH metre eşliğinde nötralize edilmiştir. Reaksiyon durdurma işleminden sonra tüm örnekler etiketlenerek buzdolabında analize hazır bekletilmiştir.

2.4.3. Sonuçların analizi

Sonuç analizlerinde Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuvarında bulunan Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (High Pressure Liquid Chromatography – HPLC) cihazı kullanılmış olup, bu cihazda organik asit kolonu ile RI dedektörü üzerinden okuma yapılmıştır. HPLC cihazında mobil faz olarak 5 milimolar H_2SO_4 kullanılmıştır. Organik asit kolon sıcaklığı 50°C ve RI detektör sıcaklığı ise 35°C olarak ayarlandıktan sonra set edilen sıcaklık değerlerine ulaşıncaya kadar mobil faz 0,3 mL/dk ile sisteme verilmiştir. Sıcaklıklar sabitlenip cihaz çalışmaya hazır konuma gelince akış hızı 0,5 mL/dk olarak değiştirilmiş ve analize hazırlanan örneklerden mikroşırınga ile 20 µL çekilerek sisteme beslenmiştir.

Tüm analizler öncesinde laktik asit ve gliserin kalibrasyonu yapılmıştır. Bu amaçla ağırlıkça %1, %2, %5, %7,5 ve %10'luk laktik asit çözeltileri hazırlanıp analiz edilmiştir. Aynı amaçla, ağırlıkça %2, %4, %6, %8 ve %10'luk gliserin çözeltileri de HPLC'de çalışılmıştır. Daha sonra, her konsantrasyon için okunan alan değerleri kaydedilmiş ve kalibrasyon amaçlı olarak grafiğe dökülmüştür. Grafikten en iyi R^2 değerini verecek şekilde denklem elde edilmiştir. Daha sonrasında bu denklemler, durdurulmuş reaksiyonların sonuçlarının analizlerini yorumlamada kullanılmıştır.

Ayrıca, kalibrasyon datalarında laktik asit ve gliserin piklerinin süreleri de tespit edilmiştir. Çalışma koşulları, akış hızı bilgileri, kolon sıcaklıkları ve üreticinin sunduğu literatür yardımıyla gliserin ve laktik asit piklerinin sırasıyla 12,6 ve 13,3 dakikalarında okunduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak analiz süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir. İlgili kalibrasyon grafikleri Ek-D'de verilmiştir.

2.5. Katalizör Karakterizasyonu

Yukarıda hazırlıkları detaylı bir şekilde anlatılan katalizörler çeşitli görüntüleme teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bentonit destekler, aktivasyon aşamasının

ardından Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy – FTIR) ile incelenmiştir. Bentonit desteklere altın emdirildikten ve örnekler kalsine edildikten sonra ise X-Işını Difraktometresi (X-Ray Diffractometer – XRD) ile inceleme yapılmıştır. Hidrotalsitlerle hazırlanan katalizörlerden seçilen bir tanesine XRD ile görüntüleme yapılmıştır. Hazırlanan tüm katalizörlerden 2 tanesi ise sentezlenen katalizörlerdeki altın miktarının hesaplarla örtüşüp örtüşmediğini kontrol etmek için Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy – ICP-OES) ile analiz edilmiştir.

2.5.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy – FTIR) cihazı endüstride ve akademide çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. Temel olarak, bir molekülün ya da bileşiğin yapısındaki bağları tanımlamak amacıyla kullanılır. Çalışma prensibinden kısaca bahsetmek gerekirse, analize konan maddenin cihaz tarafından üretilen kızıl ötesi ışınları soğurması ve yapısındaki bağların titreşerek tepki vermesiyle çalışır. Tepkinin görüldüğü dalga enerjisi ise tepki gösteren bağı tanımlar. Bu cihazdaki çalışmalar farklı dipol momentine sahip moleküller ile sınırlıdır. Bu çalışmada katalizör desteği olarak tercih edilen bentonitin farklı aktivasyonlar sonrasında FTIR analizleri yapılmış ve aktivasyon koşullarının destek yapısına etkisi incelenmiştir.

2.5.2. X-ışını difraktometresi

X-Işını Difraktometresi (X-Ray Diffractometer – XRD) incelenen yapıdaki her bir kristal fazın kendine özgü karakteristik bir düzen içinde X-ışınlarını kırması prensibiyle çalışır. Her kristal faz için kırınım profilleri parmak izi gibi özgündür ve XRD ile hem nitel hem de nicel sonuçlar alınır. Bentonitle hazırlanan tüm katalizörler ve hidrotalsitle hazırlananlar arasından seçilen bir adet katalizör XRD ile incelenmiş, elde edilen sonuçlar altın metalinin kristal büyüklüğüne çevrilerek yorumlanmıştır.

2.5.3. Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi

Düşük konsantrasyona sahip elementlerin ölçülmesinde kullanılan analitik bir yöntem olan Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy – ICP-OES), argon plazmaya 6000-10.000K sıcaklığındaki örneğin gönderilmesi ve plazma içinde moleküler bağların kırılarak atom ve iyonlara dönüşmesi ile çalışır. Plazma içinde oluşan atom ve iyonlar, aldıkları

uyarılmanın hemen ardından eski enerji seviyelerine dönerler. Enerji seviyeleri arasındaki bu geçiş sırasında ise karakteristik dalga boyunda ışıma gerçekleşir. Bu karakteristik ışıma da incelenen örneğin elementel analizini belirler. Ağırlıkça %1 altın metali içerecek şekilde hesaplanarak hazırlanan katalizörlerden seçilen iki tanesi, deneysel çalışma sonucunda hesaplanan kadar altın yüklenip yüklenmediğini görmek amacıyla, analize gönderilmiştir.

2.6. Gerçekleştirilen Çalışmalar

Gliserinden laktik asit üretim reaksiyonunun sıcaklık ve basınç parametrelerini daha ılımlı hale getirmenin yanı sıra, gliserin dönüşüm yüzdesinin ve laktik asit seçimliliğinin arttırılmasının amaçlandığı bu çalışmada değerli metal olarak tercih edilen altın metali, bentonit ve hidrotalsit destekler üzerine emdirilerek katalizörler hazırlanmış ve denenmiştir. Literatür incelendiğinde katalizör hazırlama yöntemlerinin, sıcaklığın, basıncın ve ortam alkalinitesinin doğrudan reaksiyon verimliliğine etki ettiği görülmüştür. Bu bağlamda, hedeflere uygun olarak 90°C sıcaklık ve atmosferik basınç ortam koşulu olarak seçilmiştir. Aynı zamanda ortam alkalinitesi 1 mol gliserine 4 mol NaOH olacak şekilde sabit tutulmuştur. Reaksiyon parametreleri Tablo 2.5'te listelenmiştir.

Tablo 2.5. Reaksiyon parametreleri

Parametre	**Değer**
Sıcaklık	90°C
Basınç	1 atm
NaOH/Gliserin	4/1 (mol/mol)

Çalışılan parametrelerden ilki, katı katalizörlerin gerekliliği üzerine olmuştur. Bu etkiyi gözlemleyebilmek için katı katalizörün kullanılmadığı bir kontrol grubu da deney süresince çalışılmış ve sonuçları katalizörlü ortamlarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca, desteğin kimyasal yapısının etkisini incelenmek amacıyla, bentonit ve hidrotalsit olmak üzere iki farklı destek hazırlanmıştır. İncelenen bir diğer parametre ise, bentonit aktivasyonunun gliserin dönüşümünde ve laktik asit seçimliliğinde rolüdür. Termal ve kimyasal aktivasyon işlemlerinin ayrı ayrı ve beraber uygulandığı bentonitlerde incelenen koşullar (i) termal aktivasyonda sıcaklığın etkisi, (ii) kimyasal aktivasyonun etkisi, (iii) farklı sıcaklıklarda gerçekleşen termal aktivasyon üzerine uygulanan kimyasal aktivasyonun etkisi ve (iv) kontrol grubu olarak aktive edilmemiş bentonitle

hazırlanan katalizör olarak seçilmiştir. Son olarak, hazırlanan hidrotalsitlerde Mg/Al (mol/mol) oranı değiştirilmiş ve bu oranın reaksiyon sonucuna etkisi incelenmiştir. Hazırlama metodu ise her katalizör için aynı tutulmuş ve kuruluğa kadar emdirme yöntemi tercih edilmiştir. Çalışma boyunca incelenen tüm deney parametreleri Tablo 2.6'da listelenmiştir.

Tablo 2.6. Deney parametreleri

Parametre	**Yapılan Çalışma**
Katı katalizörün etkisi	Katı katalizörlü ortam ile katı katalizörsüz ortam sonuçlarının karşılaştırılması
Desteğin türünün etkisi	Bentonitli katalizörler ile hidrotalsitli katalizörlerin sonuçlarının karşılaştırılması
Bentonit aktivasyonunun etkisi	1. Termal aktivasyonda, aktivasyon sıcaklığının etkisi (100°C, 300°C, 500°C ve 700°C) 2. Kimyasal aktivasyonun etkisi 3. Farklı sıcaklıklardaki termal aktivasyon üzerine kimyasal aktivasyonun uygulanmasının etkisi 4. Aktive edimemiş bentonit ile hazırlanan katalizörden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması
Hidrotalsit yapısında Mg/Al (mol/mol) oranının etkisi	1. Mg/Al=2 2. Mg/Al=2,5 3. Mg/Al=3 4. Mg/Al=3,5

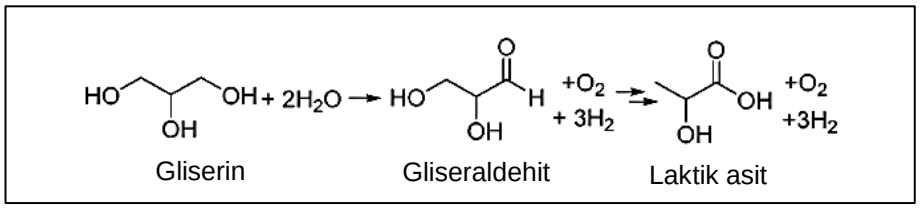
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Bentonit destekli katalizörler

3.1.1. Aktivasyonun etkisi

Bentonit desteklerin aktive edilmesinin etkilerinin incelendiği bu bölümde kimyasal aktivasyon (BNT CH-A), ticari aktivasyon (BNT CM-A) ve termal aktivasyon (BNT 'aktivasyon sıcaklığı' T) işlemlerine tabi tutulmuş örnekler, aktive edilmemiş ve katalizörsüz çalışılmış reaksiyon ortam sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Termal, kimyasal ya da ticari yöntemlerle aktive edilmiş bentonitlerle hazırlanan altın katalizörlerinin karakterizasyonları FTIR, XRD ve ICP-OES ile yapılmıştır. Karakterizasyon sonuçları ilgili bölümlerde karşılaştırmalı olarak tartışılmış; alınan tüm XRD sonuçlarının tekil grafikleri ise Ek-E'de verilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin gliserin dönüşümleri ve laktik asit seçimlilikleri ise HPLC analiz sonuçlarından yorumlanmıştır.

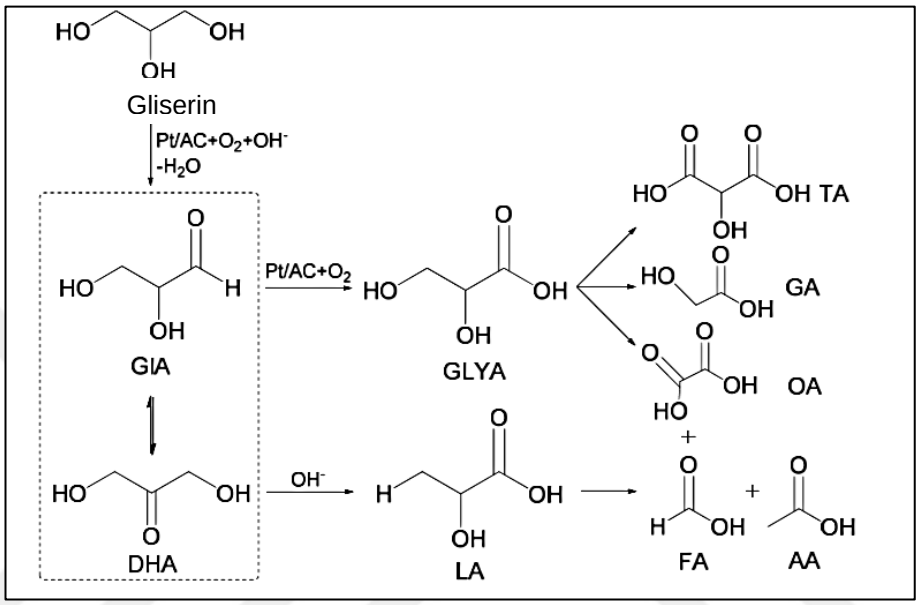
Daha önceden belirtildiği gibi, reaksiyon mekanizması henüz kesinleşmemiştir. Literatürde yaygın kabul görmüş olan mekanizma ise Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Net reaksiyonun çizildiği bu şekilde, gliserinin ortamdaki bazın ve katı katalizörün etkisiyle gliseraldehite dönüşeceği ve oluşan gliseraldehitin ise laktik asit oluşumda görev alması gerektiği tahmin edilmektedir (Lam ve diğ., 2017). Literatürden edinilen bilgilere göre, gliserin oksidasyonunun ve bazik ortamın, reaksiyonun başlayabilmesinde önemli rol oynadığı düşünülmektedir.



Şekil 3.1. Gliserin dönüşümüyle laktik asit üretim reaksiyonunun literatürde önerilen mekanizma yapısı (Lam ve diğ. 2017)

Reaksiyonun ilk adımında, birbiriyle dengede olan gliseraldehit (GLA) ve dihidroksiaseton (DHA) oluşması beklenmektedir (Şekil 3.2). Oksidasyonun baskın bir şekilde devam etmesi reaksiyonu gliserik asit (GLYA) yönünde kaydırırken, bazik

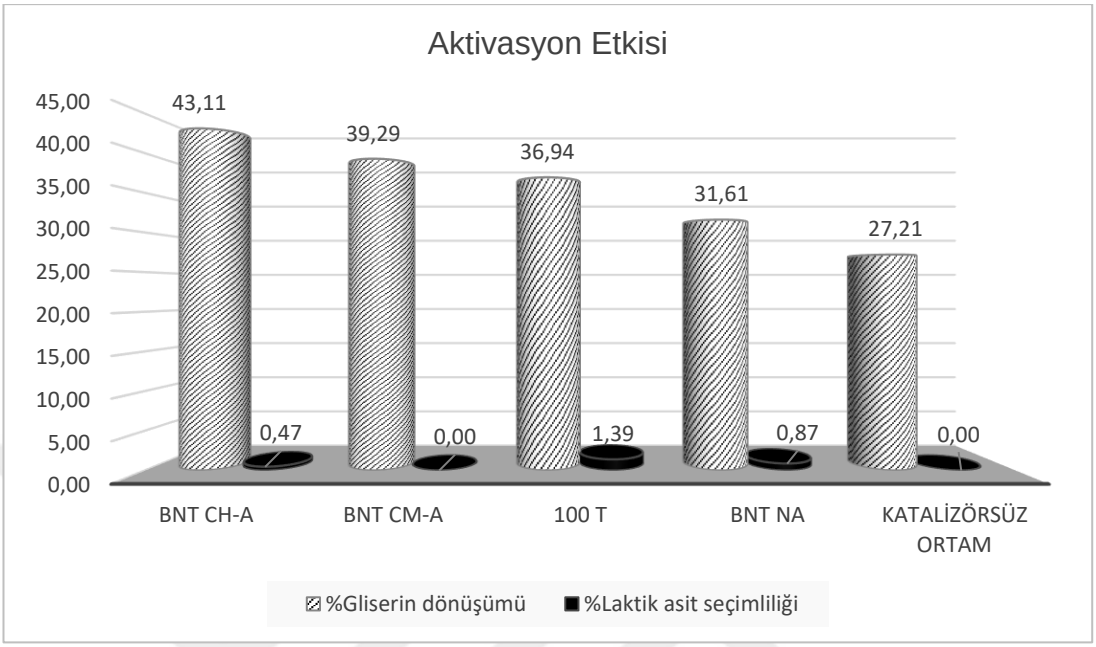
ortam etkisi ve katalizör aracılığıyla reaksiyon laktik asit (LA) yönünde ilerlemektedir. Zhang ve diğ. (2016a), reaksiyon devam ettikçe gliserik asidin (GLYA) tartarik aside (TA) dönüşeceğini ve en nihayetinde karbon bağlarının kırılıp glikolik asit (GA) ve okzalik asit (OA) oluşturacağını tahmin etmektedir. Aynı ekip, laktik asit (LA) yönünde ilerleyen reaksiyonun durdurulmaması halinde ise bu yapıdaki karbon bağlarının kırılıp, formik asit (FA) ve asetik aside (AA) yıkılacağını öngörmektedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Gliserik asit ve laktik asit sonrasındaki ileri reaksiyon aşamaları ve öngörülen son ürünler (Zhang ve diğ., 2016a)

Yukarıda verilen literatür bilgisi ve reaksiyon mekanizmaları, kesin olarak ispatlanmamış olmakla birlikte, yaygın kabul gören aşamaları göstermektedir. Farklı koşullarda aktive edilmiş bentonit desteklerle hazırlanmış altın katalizörlerin reaksiyonlarından alınan sonuçlar HPLC ile analiz edilmiş ve Şekil 3.3'te verilmiştir. Şekil incelendiğinde, katalizör kullanımının gliserin dönüşümünü ve laktik asit oluşumunu olumlu etkilediği doğrudan görülmektedir. Ayrıca aktive edilmiş örnekler ile hazırlanan katalizörlerin (BNT CH-A, BNT CM-A ve BNT 100T) ve aktive edilmemiş (BNT NA) bentonit ile hazırlanan katalizörün kullanıldığı reaksiyon sonuçlarına bakıldığında ise aktivasyonun gliserin dönüşümü açısından üstünlüğü göze çarpmaktadır. Ticari aktivasyon koşulları bilinmemekle birlikte, gliserinin oksidasyonunu olumlu etkileyecek işlemler yapıldığı sonucuna varılırken; kimyasal aktivasyonun gliserin dönüşümünü arttırdığı, termal aktivasyonun ise laktik asit seçimliliğini arttırdığı şekilden çıkartılabilecek diğer sonuçlardır. Elde edilen bulgular reaksiyon mekanizması ile birlikte değerlendirilirse, kimyasal aktivasyonun GLYA

oluşumunu tetiklediği ve termal aktivasyonun LA oluşumunu desteklediği yorumu yapılabilir.

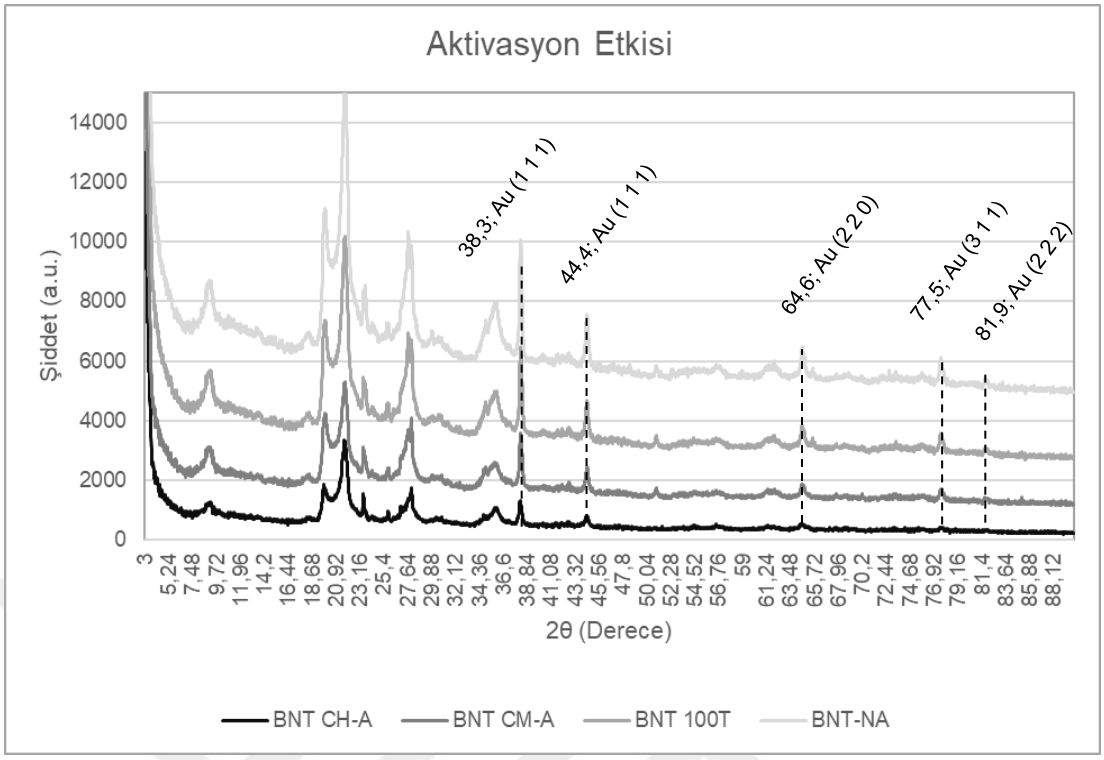


Şekil 3.3. Aktivasyon işleminin reaksiyon sonuçlarına etkisi: gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliği parametreleri üzerinden HPLC analiz sonuçları

XRD'den alınan sayısal sonuçlar Scherrer denkleminde yerine konularak hesaplandığında kristal boyut elde edilebilir (Scherrer, 1918). Aktivasyon koşullarına göre kıyaslamalı hazırlanan XRD grafiği Şekil 3.4'te verilmiştir. XRD verileri Denklem (3.1)'de verilen Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandığında destek üzerine yüklenen altın parçacıklarının kristal boyutlarının değiştiği görülmektedir.

Aşağıda verilen Scherrer denkleminde β pik yüksekliği, κ Scherrer sabiti, λ dalga boyu ve θ dağılma açısı olmak üzere;

$$\beta(2\theta) = \frac{\kappa\lambda}{L\cos\theta} \qquad (3.1)$$



Şekil 3.4. Aktivasyon koşullarının değişken parametre olduğu XRD grafiği ve işaretlenmiş altın pikleri

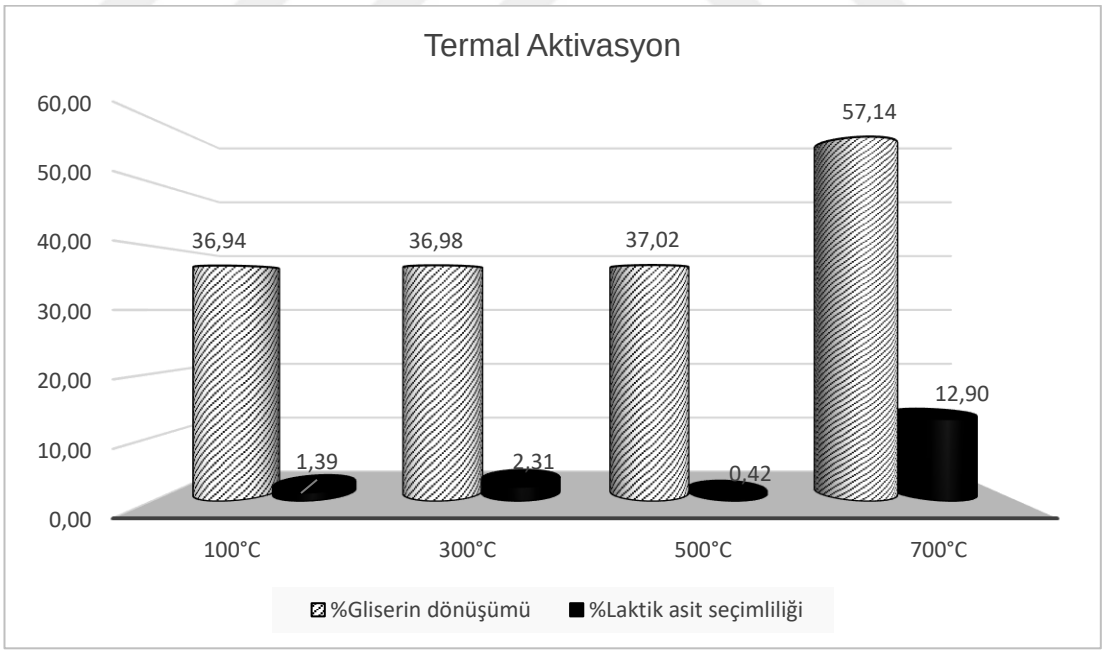
XRD ile elde edilen sayısal veriler (3.1)'deki formülde yerlerine yazılarak, farklı aktivasyonlar sonucunda altın kristal boyutu hesaplanmış ve Tablo 3.1'de verilmiştir. Tabloda da görüleceği üzere, aktive edilen bentonitlerde kristal boyutunda azalma görülmektedir. Gliserin oksidasyonu doğrudan katalizör üzerindeki değerli metal yüzeyinde gerçekleştiği için, parçacık boyutundaki küçülmenin yol açtığı yüzey alanı artışının oksidasyonu olumlu etkilediği söylenebilir. Bu etki, HPLC sonuçlarındaki gliserin dönüşümündeki artışın nedeni olarak düşünülebilir. Ayrıca Lakshmanan ve diğ. (2013) çeşitli indirgeme koşullarını denedikleri çalışmada, hazırlanan katalizörler aşama aşama görüntülenmiş ve reaksiyon sonuçlarıyla kıyaslanarak altın parçacık büyüklüğündeki artışın laktik asit seçimliliğini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Bu bilgi ışığında Şekil 3.3'teki HPLC sonuçlarına ve Tablo 3.1'deki sayısal verilere tekrar bakılacak olursa, yüzey alanı ve oksidatif özellikleri artmış olan BNT CH-A, BNT CM-A ve BNT 100T destekli %1'lik altın/bentonit katalizörlerinde gliserin oksidasyonu, aktive edilmemiş BNT NA destekli %1'lik altın/bentonit katalizörüne göre daha etkin gerçekleşmiştir. Fakat parçacık boyutu en yüksek olan iki katalizör BNT 100T ve BNT NA laktik seçimliliği açısından daha etkilidir.

Tablo 3.1. Aktivasyon koşulları değişken parametre olmak üzere, Scherrer denklemi için örneklerin β ve θ değerleri ve hesaplanmış kristal büyüklükleri.

Katalizör	β Değeri	θ Derecesi	Kristal Büyüklüğü
BNT CH-A	0,004588	38,12	34,324 nm
BNT CM-A	0,004082	38,22	39,043 nm
BNT 100T	0,003977	38,23	40,125 nm
BNT NA	0,003559	38,17	44,502 nm

3.1.2. Termal aktivasyonda sıcaklığın etkisi

Termal aktivasyon üzerine yapılan literatür araştırmasına binaen, aktivasyon sıcaklıkları 100°C, 300°C, 500°C ve 700°C olarak seçilmiştir. Bu aktivasyon işlemlerinden geçen bentonit desteklerle hazırlanan katalizörler reaksiyona sokulmuş ve sonuçlar analiz edilmiştir. İncelenen sonuçlar, katalizör etkinliklerini değerlendirmek amacıyla gliserin dönüşüm yüzdesi ve laktik asit seçimlilik yüzdesi cinsinden hesaplanarak Şekil 3.5'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

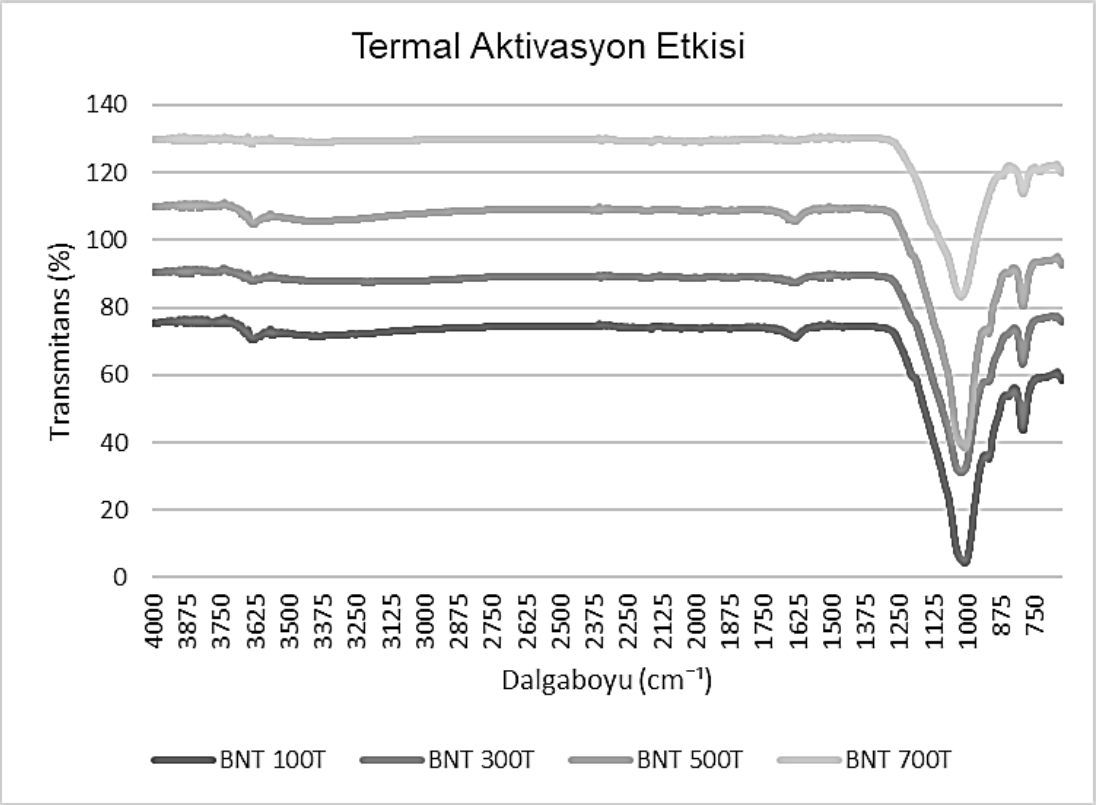


Şekil 3.5. Termal aktivasyon sıcaklığının katalizör aktivitesi üzerine etkisi: gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliği parametreleri üzerinden HPLC analiz sonuçları

Verilen şekildeki sonuçlar incelendiğinde, gliserin dönüşüm yüzdelerinin aktive edilmemiş bentonitle hazırlanan katalizörle elde edilen sonuçtan yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, 700°C'deki sonuç haricinde, ısıl işlemin kayda değer bir etkisi

olmadığı yorumu yapılabilir. Oysa 700°C'deki sonuçlar hem dönüşüm hem de seçimlilik açısından en yüksek performansa sahiptir. Bu bilgiler göstermektedir ki, ısıl işlemde 500°C üzerine çıkıldığı zaman bentonit yapısında bir değişiklik olmaktadır ve bu değişiklik katalizör etkinliğini olumlu yönde etkilemektedir. Söz konusu değişikliği incelemek amacıyla BNT 100T, BNT 300T, BNT 500T ve BNT 700T desteklerinin FTIR görüntüleri alınmıştır.

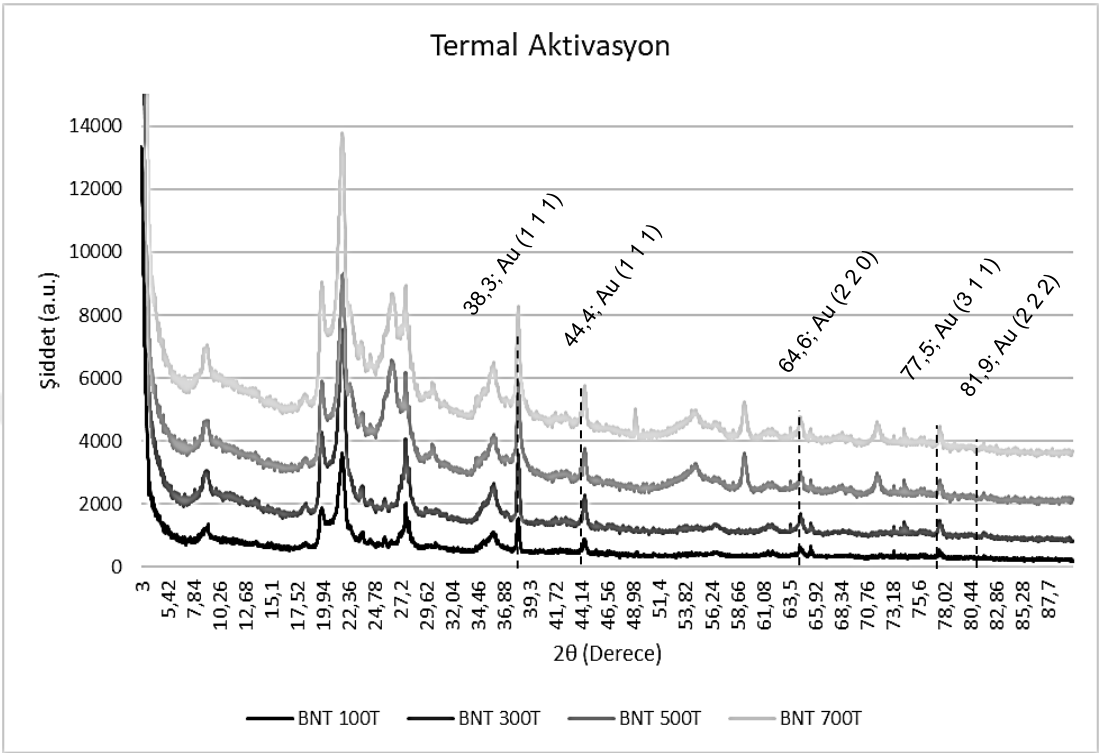
Termal aktivasyon parametresinin FTIR analizi ile incelendiği bu kısımda, Şekil 3.6'da verilen analiz grafiklerinde göze çarpan iki değişim mevcuttur: 3650 cm^{-1} ve 920 cm^{-1} dalga boylarındaki piklerin kayboluşu. Söz konusu piklerin her ikisi de Al-Al-OH yapısını temsil etmektedir (Erdoğan Alver ve Alver, 2012). Sıcaklığın 500°C'den daha yukarıya çıktığı durumlarda bu yapının bozulması gliserin oksidasyonunu direkt olarak arttırmıştır. Ayrıca 1640 cm^{-1} bandındaki hareketin, yapıdaki su moleküllerinin bükülüm titreşimleri olduğu da yine aynı çalışmada Erdoğan Alver ve Alver (2012) tarafından belirtilmiştir.



Şekil 3.6. Termal aktivasyon sıcaklığının değişken parametre olduğu BNT 100T, BNT 300T, BNT 500T ve BNT 700T katalizörlerinin FTIR görüntüleme sonuçları

Laktik asit seçimliliği ile parçacık boyutu doğrudan ilişkili olduğu için, HPLC sonuçlarının bu kısmı, daha önceki gibi XRD datasının kristal boyutuna çevrilmesiyle

yorumlanabilir. İlgili XRD sonuçlarının grafikleri Şekil 3.7'de verilmiştir. Kristal boyutu ise Denklem (3.1)'de verilen Scherrer denkliği kullanarak hesaplanmış ve Tablo 3.2'de sonuçlar verilmiştir.



Şekil 3.7. Aktivasyon sıcaklığının değişken parametre olduğu katalizör grubu için XRD grafiği ve işaretlenmiş altın pikleri

Tablo 3.2. Aktivasyon sıcaklığı değişken parametre olmak üzere, Scherrer denklemi için örneklerin β ve θ değerleri ve hesaplanmış kristal büyüklükleri

Katalizör	β Değeri	θ Derecesi	Kristal Büyüklüğü
BNT 100T	0,003977	38,23	40,125 nm
BNT 300T	0,003803	38,20	41,799 nm
BNT 500T	0,003454	38,16	45,797 nm
BNT 700T	0,003716	38,09	42,250 nm

Kristal boyutları ile FTIR sonuçlarını değerlendirirken, yüksek sıcaklıktaki yapısal değişiklikten ötürü, 500°C ve altındaki sıcaklıklarda aktive edilen destekleri kendi içlerinde değerlendirmek daha doğru olacaktır. HPLC sonuçlarına göre aktivasyon sıcaklığındaki artışla beraber gliserin dönüşümünde az da olsa bir artış görülmektedir. Bu grupta en yüksek laktik asit seçimliliği veren katalizör olan BNT 300T'nin yapısına

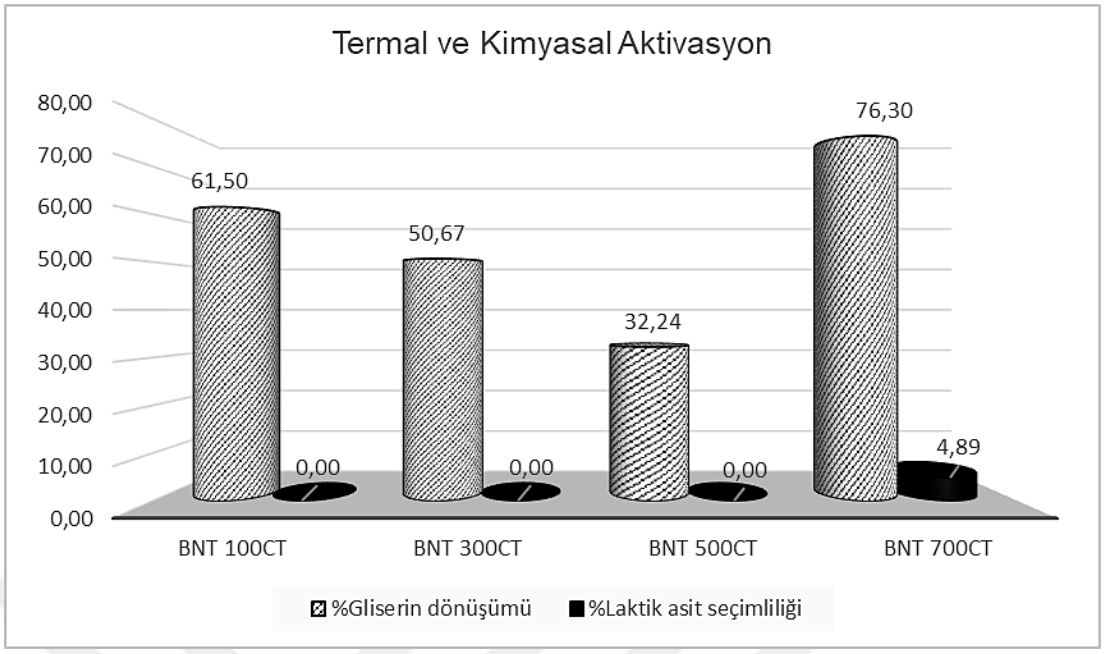
bakıldığında ise 3650 cm^{-1} bandındaki Al-Al-OH pikinin ve 1640 cm^{-1} bandındaki su moleküllerinin bükülüm titreşimlerinin azaldığı gözlemlenebilir. Bu gözlem sonucunda, ilgili yapılardaki değişimin laktik asit seçimliliğini olumlu etkilediği yorumu yapılabilir.

700°C gerçekleşen aktivasyon ile hazırlanan BNT 700T katalizörü ise, BNT 500T'den biraz daha küçük parçacık boyutu içermesine karşın daha etkin bir dönüşüm ve seçimlilik göstermiştir. BNT 300T katalizöründeki sonuçlarla paralel olarak, BNT 700T katalizörünün daha etkin olmasının nedenleri 3650 cm^{-1} ve 920 cm^{-1} dalga boylarındaki Al-Al-OH yapısında oluştuğu görülen bozunum ve 1640 cm^{-1} su molekülünün bükülüm titreşimlerinin kaybolması olarak düşünülmektedir.

3.1.3. Kimyasal aktivasyonun etkisi

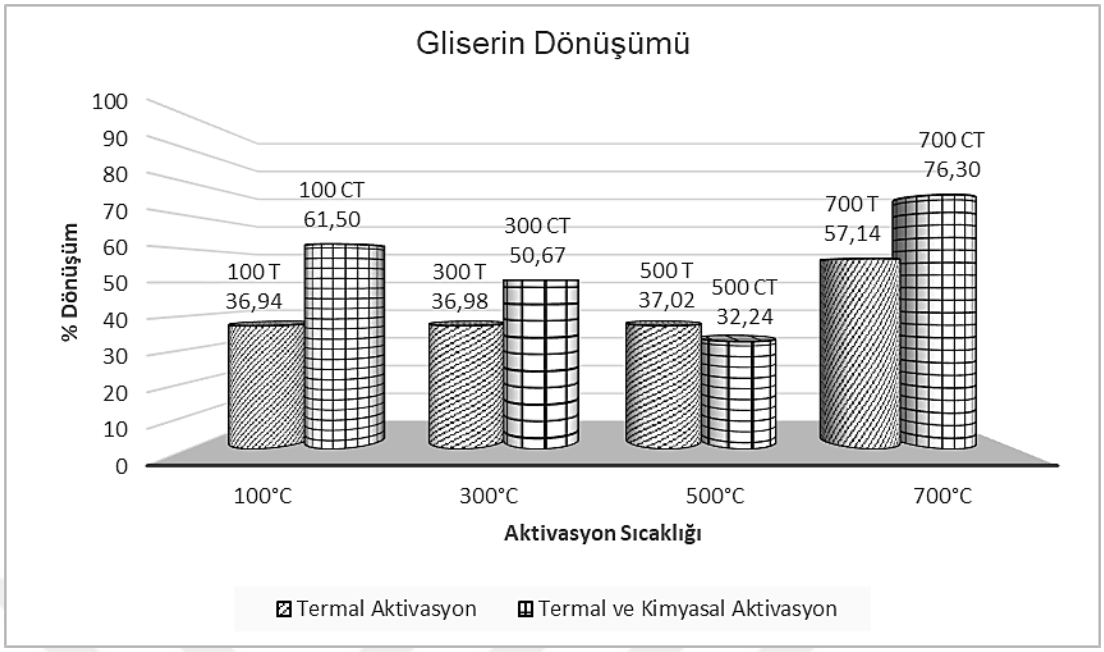
Çalışmanın bu kısmında aynı sıcaklıkta ısıl aktivasyon işleminden geçen bentonit örnekler iki gruba ayrılmış ve bir gruba daha sonra 0,5M HCl ile kimyasal aktivasyon işlemi de uygulanmıştır. Yalnızca ısıl aktive edilen örnekler BNT *'*aktivasyon sıcaklığı' T olarak isimlendirilirken (örn. BNT 100T), hem ısıl hem de kimyasal işlemle aktive edilen destekler BNT 'aktivasyon sıcaklığı' CT olarak isimlendirilerek takip edilmiştir (örn. BNT 100CT).

Başlangıç olarak her iki aktivasyon işleminden geçen destek grubuyla (BNT *'*aktivasyon sıcaklığı*'* CT grubu) hazırlanan katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların HPLC sonuçları incelenmiştir. Şekil 3.8'de verilen gliserin dönüşümleri ve laktik asit seçimlilikleri göz önünde bulundurulduğunda, laktik asit seçimlilikleri düşmüşken gliserin dönüşümünün artmış olması, asit aktivasyonunun oksidatif özellikleri arttırdığını göstermektedir. Verilen grafikte ayrıca, 700°C'de yapılan ısıl işlemin laktik asit seçimliliğini arttırdığı gözlemi bir kez daha yapılabilir.

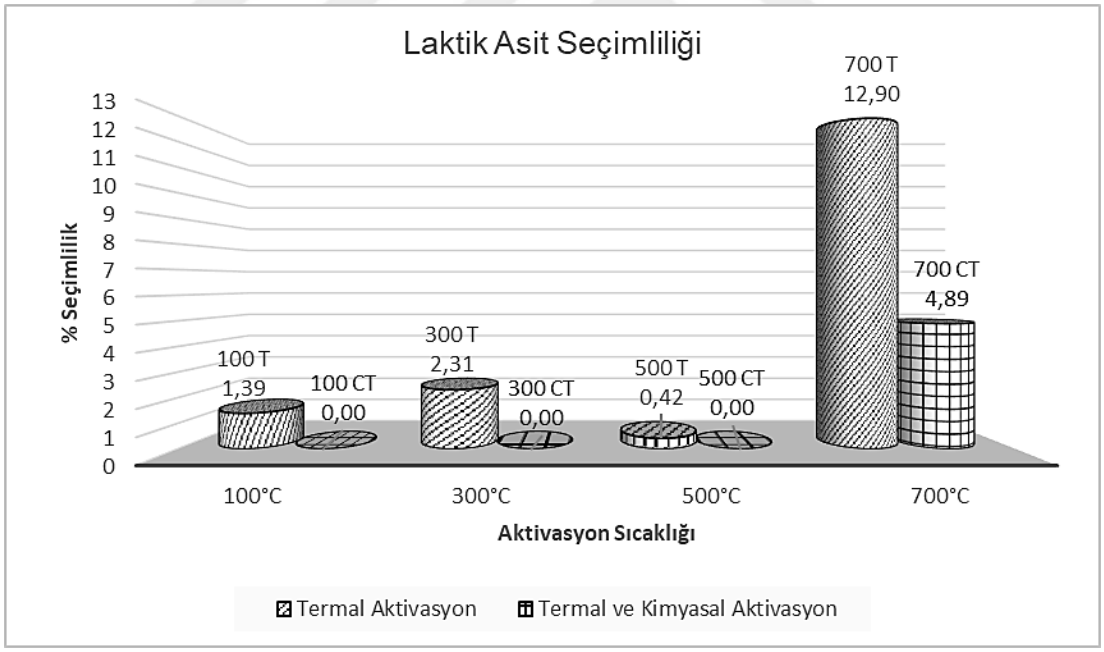


Şekil 3.8. Önce termal ve ardından kimyasal işlemle aktive edilen bentonit katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonların HPLC sonuçları

Kimyasal aktivasyonun oksidasyonu arttıran etkisini daha iyi görebilmek amacıyla, asit aktivasyonu değişken parametre olmak üzere, aynı sıcaklıkta aktive edilen bentonit desteklerle hazırlanan katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen gliserin dönüşüm yüzdeleri Şekil 3.9'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 100°C ve 300°C sıcaklıkta aktive edilen desteklerle hazırlanan katalizörlerden elde edilen deneysel bulgular, kimyasal aktivasyonun oksidatif karakteri arttıran etkisinin gliserin dönüşümüne doğrudan katkı yaptığını göstermektedir. Erdoğan Alver ve Alver (2012) yaptıkları çalışmada, sıcaklık artışının yapısal değişim etkisinin 500°C mertebelerinde kısmen başladığını belirtmektedir. Yukarıda da tartışıldığı üzere, sıcaklığın ancak 700°C'ye ulaştığı seviyelerde Al-Al-OH bandının kaybolduğunu belirtmektedirler. Bu bilgiyle beraber bakıldığında, yapısal değişimin kısmen başladığı 500°C'de kimyasal işlemin etkisinin oluşan ara fazlar üzerinde farklı tepkiler verdiği görülmektedir. Al-Al-OH yapılarının tamamen bozunumuyla birlikte, 700°C'de yapılan kimyasal işlem oksidasyon etkinliğinin artışını sağlamıştır. Ayrıca termal aktivasyonun daha etkisiz olduğu düşük sıcaklıklarda kimyasal aktivasyon işleminin daha baskın bir etkiye sahip olduğu da görülmektedir.



Şekil 3.9. Kimyasal aktivasyon değişken parametre olmak üzere, aynı sıcaklıkta aktive edilen bentonit örneklerle yapılan reaksiyonların HPLC sonuçlarından hesaplanan gliserin dönüşüm yüzdeleri

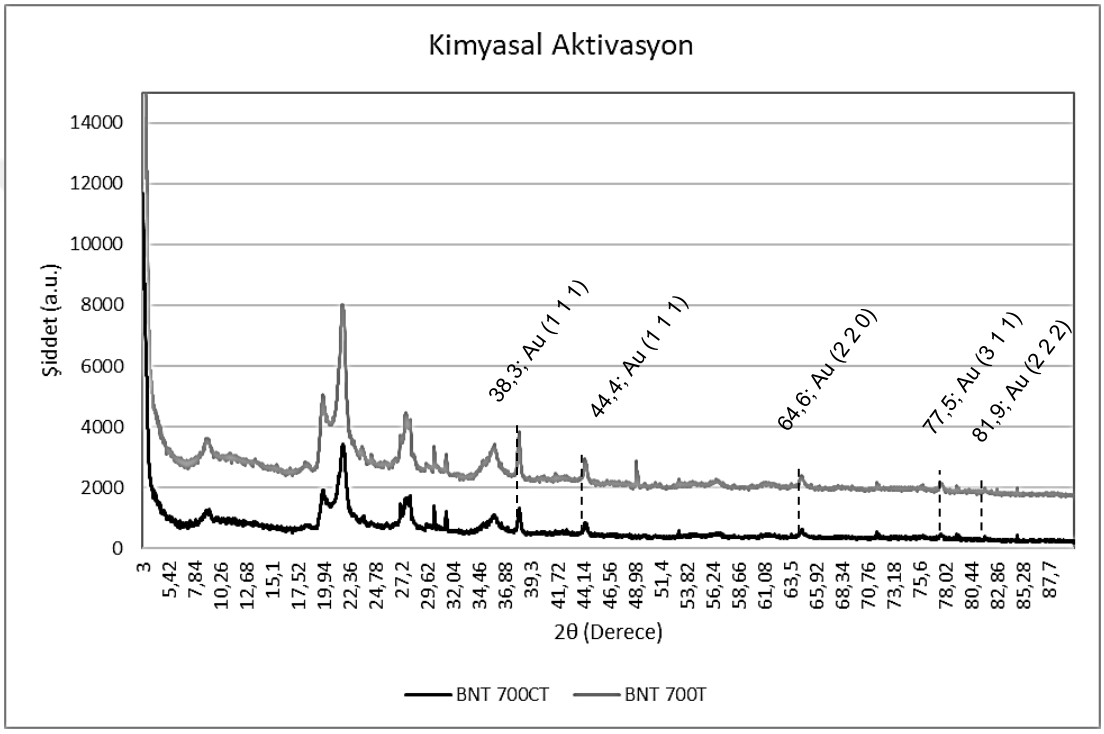


Şekil 3.10. Kimyasal aktivasyon değişken parametre olmak üzere, aynı sıcaklıkta aktive edilen bentonit örneklerle yapılan reaksiyonların HPLC sonuçlarından hesaplanan laktik asit seçimlilik yüzdeleri

Kimyasal aktivasyonun oksidatif karakteri arttırması nedeniyle laktik asit seçimliliklerinde belirgin bir düşüş görülmektedir (Şekil 3.10). HPLC datasından hesaplanarak hazırlanan karşılaştırmalı grafikte sıcaklıklar kendi içinde

değerlendirilince görülmektedir ki, asit aktivasyonu reaksiyonun oksidasyon yönünde kaymasına neden olmaktadır.

Asit aktivasyonunun, Al-Al-OH yapılarının bozunumu halinde daha etkin olduğu göz önünde bulundurulduğunda, 700°C'de hazırlanan her iki katalizörün XRD datasına yakından bakmak faydalı olacaktır. Şekil 3.11'de BNT 700T ve BNT 700CT destekleri ile hazırlanan %1'lik altın/bentonit katalizörlerinin karşılaştırmalı XRD grafikleri verilmiştir.



Şekil 3.11. Aynı sıcaklıktaki termal aktivasyondan sonra kimyasal olarak aktive edilen ve edilmeyen iki farklı katalizörün XRD sonuçları

XRD taramaları sonucunda elde edilen sayısal data, Formül (3.1)'de verilen Scherrer denklemi aracılığıyla kristal büyüklüğü hesabında kullanılmıştır. Oksidasyon karakterini daha iyi anlamaya yardımcı olan bu bilgi, Tablo 3.3'te karşılaştırılarak verilmiştir.

Tablo 3.3. Kimyasal aktivasyon etkisini yakından incelemek üzere, Scherrer denklemi için 700°C'de aktive edilen örneklerin β ve θ değerleri ve hesaplanmış kristal büyüklükleri

Katalizör	β Değeri	θ Derecesi	Kristal Büyüklüğü
BNT 700T	0,003716	38,09	42,250 nm
BNT 700CT	0,004675	38,16	33,835 nm

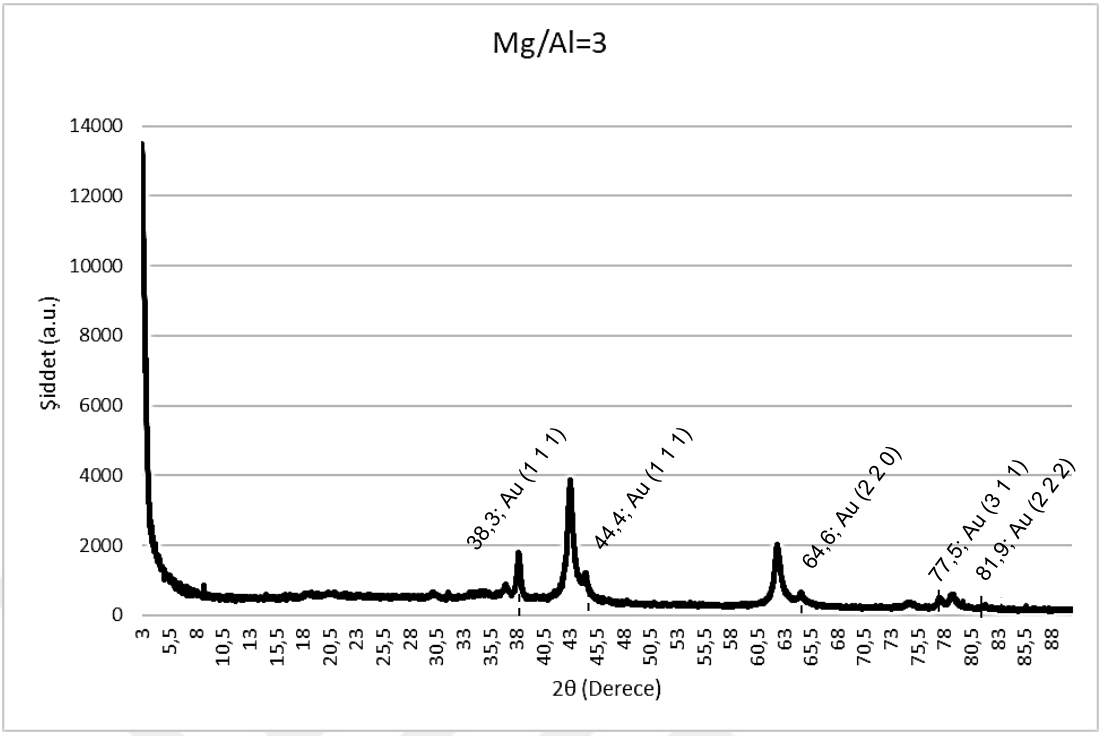
Verilen grafik ve tablo değerleri incelendiğinde, asit aktivasyonu yapıldıktan sonra hazırlanan %1'lik altın/bentonit katalizörlerinin üzerinde daha küçük parçacık boyutunda altın metali oluştuğu görülmektedir. Bu durum, HPLC çalışmalarıyla elde edilen gliserin dönüşümündeki artış ve laktik asit seçimliliğinde görülen azalmayı açıklamaktadır.

3.1.4. ICP-OES sonuçları

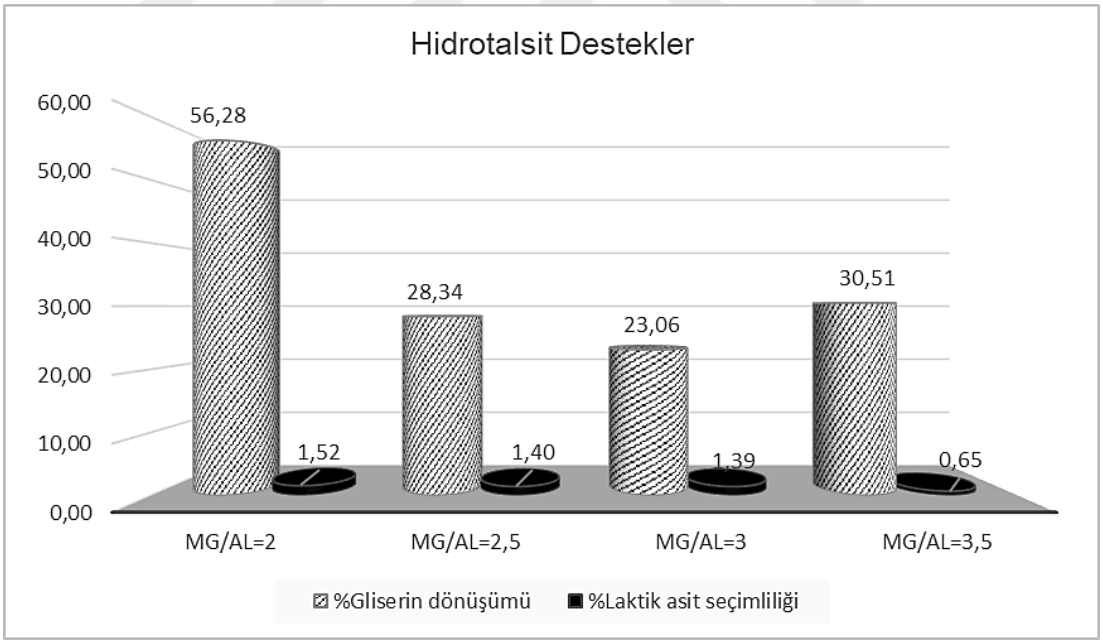
Kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle hazırlandığı için, bentonit örneklerinden yalnızca 2 tanesi doğrulama amacıyla ICP-OES ile karakterize edilmiştir. ODTÜ Merkezi Laboratuvarına analize gönderilen örneklerden alınan sonuçlar %1'lik hesaplanarak hazırlanan altın/bentonit örneklerinin %0,9 altın/bentonit olacak şekilde oluştuğunu göstermiştir. Buradaki 0,001'lik hatanın emdirme esnasında hortumda kalan çözelti damlacıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.2. Hidrotalsit destekli katalizörler

Değişen parametresi Mg/Al (mol/mol) oranı olacak şekilde hidrotalsitler hazırlanmış, kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle altın emdirilerek katalizörler sentezlenmiş ve kalsine edilmişlerdir. Katalizör hazırlama yönteminin etkisini bertaraf edebilmek adına bentonit destekli katalizörlerin hazırlık yöntemi birebir uygulanmıştır. Bu aşamada, Mg/Al oranı 3/1 (mol/mol) olan hidrotalsit destekle hazırlanan %1'lik altın/hidrotalsit katalizörünün XRD analizi yapılmış ve Şekil 3.12'de verilmiştir. XRD grafiğinin nicel olarak da sonuç verdiği göz önünde bulundurulduğunda, altın piklerinin çok küçük olması, sentezlenen katalizördeki altın parçacık boyutunun da küçük olduğu anlamına gelmektedir. Çalışılan reaksiyonda altın metali üzerinde gliserin okside olmaktadır. Küçük parçacık boyutunun neden olduğu yüzey artışı nedeniyle, hazırlanan hidrotalsit desteklerin oksidatif özelliklerinin daha baskın olması söz konusudur.



Şekil 3.12. Mg/Al (mol/mol) oranı 3/1 olan hidrotalsit destekle hazırlanan katalizörün XRD analizi ve işaretli altın pikleri



Şekil 3.13. Hidrotalsit katalizörlerle yapılan reaksiyonların HPLC analiz sonuçlarına göre hesaplanan gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliği sonuçları

Bentonitlerle aynı şekilde hazırlanan hidrotalsit destekli katalizörlerin etkinliklerini daha yakından inceleyebilmek amacıyla, denenen tüm altın/hidrotalsit katalizörlerden elde edilen reaksiyon sonuçları HPLC ile incelenmiş ve karşılaştırmalı olarak Şekil 3.13'te verilmiştir. HPLC sonuçlarına göre verilen grafik incelenecek olursa,

yapılabilecek ilk yorum Mg/Al oranındaki artışın gliserin dönüşümünü kararsız bir şekilde etkilediğidir. Buna ek olarak, magnezyum oranının alüminyumdan yüksek olduğu her koşulda, destek yapının gliserin dönüşümüne katkısının azaldığı söylenebilir.

Hidrotalsit desteklerle hazırlanan katalizörlerin HPLC analizlerinden çıkartılabilecek daha önemli olan sonuç ise, bu desteklerle hazırlanan katalizörlerin laktik asit üretiminde etkisiz olduklarıdır. Bu katalizörlerle yapılan reaksiyonlarda okzalik asit, tartarik asit ve glikolik asit oluştuğu gözlenmiştir. Bu üç organik asidin de önerilen reaksiyon adımlarının oksidasyon yönünde ilerlemesi nedeniyle oluştuğu göz önünde bulundurulduğunda, hidrotalsit desteklerin laktik asit üretimi için kullanılamayacağı sonucuna varılabilir. Bu bulgu, XRD analiziyle de örtüşmektedir. Alınan bu sonuç nedeniyle, hidrotalsit ile hazırlanan katalizörlerle çalışmalar bu noktada sonlandırılmıştır.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, gliserinden laktik asit üretiminde çevreci ve ticarileştirilebilir bir reaksiyon ortamında yüksek kazanç sağlayacak heterojen katalizör sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla literatür incelendiğinde değerli metallerle çalışılan ortam koşullarının daha ılımlı olduğu tespit edilmiş ve sonuç olarak altın metalinin kullanılmasına karar verilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin ekonomik olarak endüstri tarafından tercih edilebilir olmasını sağlamak için altın oranı ağırlıkça %1'de tutulmuştur. Destek üzerine altın yüklenmesinde tercih edilen kuruluğa kadar emdirme yönteminin, karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında başarılı bir yöntem olduğu görülmektedir.

Destek madde olarak kolay elde edilebilir ve ekonomik olmaları nedeniyle bentonit ve hidrotalsit tercih edilmiştir. Bentonit hazır olarak tedarik edilirken, hidrotalsit destek laboratuvarda hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin etkinlikleri gliserin dönüşüm yüzdesi ve laktik asit seçimlilik yüzdesi üzerinden incelenmiştir.

Çalışmanın bentonit desteklerle ilerleyen kısmında, öncelikle heterojen katalizör kullanılmasının olumlu etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Bu amaçla kimyasal olarak aktive edilen (BNT CH-A), ticari olarak aktive edilen (BNT CM-A), termal olarak aktive edilen (BNT 100T) ve aktive edilmeyen (BNT NA) bentonitle hazırlanan katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonların sonuçları, katalizörsüz reaksiyon ortamından elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmaların sonucunda, katalizörlü ortamlarda gliserin dönüşüm yüzdesinin muhakkak arttığı tespit edilmiş, yapılan işlemlerin türünün laktik asit seçimliliği üzerinde etkin olduğu saptanmıştır. Bütün bu nedenlere ek olarak katalizörsüz ortamda laktik asit oluşmaması, heterojen katalizörün gerekliliğini göstermiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında bentonit aktivasyon koşullarının etkileri incelenmiş ve aktive edilmemiş bentonit ile hazırlanan katalizör, kontrol grubu olarak kullanılmıştır. Termal aktivasyon, kimyasal aktivasyon ve hem termal hem de kimyasal aktivasyon ile hazırlanan tüm örnekler kontrol grubundan daha yüksek gliserin dönüşümü verirken, laktik asit seçimliliğinde yapılan aktivasyon işleminin niceliğinin etkili olduğu görülmüştür.

Aktivasyonun gerekli olduğu sonucuna varıldıktan sonra çalışmalar aktivasyon parametreleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu amaçla bentonitler farklı sıcaklıklarda (100°C, 300°C, 500°C ve 700°C) aktive edilmesinin ardından %1'lik altın/bentonit katalizörleri hazırlanmış ve tepkimede kullanılmıştır. Her birinden ayrı ayrı elde edilen gliserin dönüşüm yüzdeleri ve laktik asit seçimlilikleri kıyaslandığında en iyi sonucun 700°C'de aktive edilen BNT 700T desteği kullanılarak hazırlanan katalizör ile alındığı görülmüştür. Sıcaklığın daha düşük olduğu BNT 100T, BNT 300T ve BNT 500T katalizörlerinin gliserin dönüşümleri arasında önemli bir değişme gözlenmemiştir. Sıcaklığın 500°C'yi aşmasıyla beraber katalizör bünyesinde mevcut olan Al-Al-OH yapısının bozulmasının BNT 700T katlizöründe gözlemlenen etkinlik artışını açıkladığı düşünülmektedir.

Kimyasal aktivasyonun etkilerini incelemek içinse, bentonitler farklı sıcaklıklarda (100°C, 300°C, 500°C ve 700°C) aktive edildikten sonra her sıcaklıktan bir örneğe ayrıca asit aktivasyonu da uygulanmıştır (0,5M HCl). Asit aktivasyonunun etkisini daha iyi tespit edebilmek için, tüm örnekler sıcaklıklarına göre gruplandırılarak incelenmiştir. Öncelikle 500°C'deki örnek grubu BNT 500T ve BNT 500CT hariç, tüm gruplarda kimyasal işlem gören destekler ile hazırlanan katalizörlerin gliserin dönüşümünü arttırdığı görülmüştür. Bu olguyu daha iyi anlayabilmek için XRD sonuçlarından elde edilen altın kristal büyüklükleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen bulgular, asit aktivasyonunun destek üzerine yüklenen altının parçacık boyutunu düşürdüğünü göstermiştir. Bu gözlem, kimyasal işlemin oksidatif etkiyi neden arttırdığını açıklamaktadır. 500°C'de çalışılan örnek grubundan alınan sonuçlardaki sapmanın ise, bentonit yapısında bu sıcaklıkta başlayan değişimlerin oluşturduğu ara fazların asit aktivasyonundan farklı etkilendiğini göstermektedir.

Kimyasal aktivasyonun gözlemlenen bir diğer etkisi ise laktik asit seçimliliğindeki azalma olmuştur. Aktivasyon koşullarına göre gruplandırılarak incelenen sonuçlar, kimyasal aktivasyonun tüm örneklerde laktik asit seçimliliğinin olumsuz etkilendiğini göstermiştir. Altın parçacık boyutunun asit aktivasyonu nedeniyle daha küçük oluştuğu göz önünde bulundurulduğunda, elde edilen bu sonuç literatür bilgisiyle örtüşmektedir.

Çalışmanın son kısmında hidrotalsit destekler farklı Mg/Al oranlarına sahip olacak şekilde hazırlanmış ve katalizör etkinlikleri gözlemlenmiştir. Hidrotalsit desteklerle yapılan çalışmalarda kayda değer gliserin dönüşümü görülürken, bu yapının laktik asit seçimliliği üzerinde verimsiz olduğu tespit edilmiştir. Hidrotalsitte mevcut olan Al-Al-

OH yapısı katalizörün oksidatif özelliğini arttırdığı için, hidrotalsitlerle yapılan çalışmalarda ileri oksidasyon ürünleri olan okzalik asit, tartarik asit ve glikolik asit baskın olarak görülmüştür. Laktik asit seçimliliğinde görülen etkisizliğin nedeni olarak, bentonit aktivasyonunda da bahsi geçen Al-Al-OH yapısının hidrotalsitin yapısında da bulunması olduğu düşünülmektedir.

Bentonit destek maddesi kullanılarak yapılan çalışmalar (a) heterojen katalizörün gerekli olduğu, (b) kimyasal aktivasyonun laktik asit seçimliliğini olumsuz etkilediği ve (c) termal aktivasyonda laktik asit seçimliliğinde en etkin sonucun 700°C aktivasyon sıcaklığında elde edildiğini göstermiştir.

Hidrotalsit destekli altın katalizörler ile elde edilen sonuçlardaysa (a) katalizörlerin oldukça oksidatif oldukları, (b) gliserin dönüşümünde etkin olabilecekleri, (c) bu spesifik reaksiyon için magnezyum oranının alüminyumdan çok yüksek olmaması gerektiği ve (d) mevcut hazırlık yöntemiyle laktik asit seçimliliğinde etkin olmadıkları görülmüştür. Hidrotalsitlerle ilerleyecek çalışmalarda öncelikle daha yüksek kalsinasyon sıcaklığının (en az 700°C) denenmesi gerektiği düşünülmektedir.

İlerleyen çalışmalarda katalizör indirgeme ortam koşullarının daha detaylı çalışılması tavsiye edilmektedir. Bu çalışmada kapalı ortamda indirgenen katalizörlerin, öncelikle açık ortamda indirgenmesi önerilmektedir. Ayrıca tüm denemelerde katalizörlerin ve ortam koşullarının aşırı oksidatif olduğu sonucuna odaklanılacak olursa, değerli metal olarak altın yerine oksidatif özelliği daha düşük olan platin ile çalışılmasının daha iyi sonuç verebileceği öngörülmektedir. Son olarak da, reaksiyon ortamının aşırı bazik olması nedeniyle, ilerleyen çalışmalarda bu koşulların iyileştirilmesine odaklanılması gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abdel-Rahman M. A., Sonomoto K., Opportunities to Overcome the Current limitations and Challenges for Efficient Microbial Production of Optically Pure Lactic Acid, *Journal of Biotechnology*, 2016, **236**, 176-192.

Abdel-Rahman M. A., Tashiro Y., Sonomoto K., Recent Advances in Lactic Acid Production by Microbial Fermentation Processes, *Biotechnology Advances*, 2013, **31**, 877-902.

Anitha M., Kamarudin S. K., Kofli N. T., The Potential of Glycerol as a Value-Added Commodity: Review, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **295**, 119-130.

Arcanjo M. R. A., Silva Jr. I. J., Rodriguez-Castellon E., Infantes-Molina A., Vieira R. S., Conversion of Glycerol into Lactic Acid Using Pd or Pt Supported on Carbon as Catalyst, *Catalysis Today*, 2017, **279**, 317-326.

Bagher S., Julkapli N. M., Yehye W. A., Catalytic Conversion of Biodiesel Derived Raw Glycerol to Value Added Products, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **41**, 113-127.

Bruno A. M., Chagas C. A., Souza M. M. V. M., Manfro R. L., Lactic Acid Production from Glycerol in Alkaline Medium Using Pt-Based Catalysts in Continuous Flow Reaction System, *Renewable Energy*, 2018, **118**, 160-171.

Castillo Martinez F. A., Balciunas E. M., Salgado J. M., Gonzalez J. M. D., Converti A, de Souza Oliveira R. P., Lactic Acid Properties, ApplicatOns and Production: A Review, *Trends in Food and Science Technology*, 2013, **30**, 70-83.

Castro-Aguirre E., Inigues-Franco F., Samsudin H., Fang X., Auras R., Poly(Lactic Acid) – Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life, *Advanced Drug Delivery*, 2016, **107**, 333-366.

Chen L., Ren S., Ye X. P., Lactic Acid Production from Glycerol Using CaO as Solid Base Catalyst, *Fuel Processing Technology*, 2014, **120**, 40-47.

Chen L., Ren S., Ye X. P., Glycerol Conversion to Lactic Acid with Sodium Hydroxide as a Homogeneous Catalyst in a Fed-Batch Reactor, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2015, **114**, 93-108.

Climent M.J., Corma A., Iborra S., Velty A., Activated Hydrotalcites as Catalysts for the Synthesis of Chalcones of Pharmaceutical Interest, *Journal of Catalysis*, 2004, **221**, 474-482.

Cornejo A., Barrio I., Campoy M., Lazaro J., Navarrete B., Oxygenated Fuel Additives from Glycerol Valorization. Main Production Pathways and Effects on Fuel Properties and Engine Performance: A Critical Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **79**, 1400-1413.

Dai C., Sun, L., Liao H., Khezr, B., Webster R. D., Fischer A. C., Xu Z. J., Electrochemical Production of Lactic Acid from Glycerol Oxidation Catalyzed by AuPt Nanoparticles, *Journal of Catalysis*, 2017, **356**, 14-21.

Datta R., Henry M., Lactic Acid: Recent Advances in Products, Processes and Technologies – A Review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, **81**, 1119-1129.

Erdoğan Alver B., Alver Ö., The Investigation of the Effect of Thermal Treatment on Bentonites from Turkey with Fourier Transform Infrared and Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Methods, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, **94**, 331-333.

Eş İ., Khaneghah A. M., Barba F. J., Saraiva J. A., Sant'Ana A. S., Hashemi S. M. B., Recent Advancements in Lactic Acid Production – A Review, *Food Research International*, DOI: 10.1016/j.foodres.2018.01.001.

Ftouni J., Villandier N., Auneau F., Besson M., Djakovitch L., Pinel C., From Glycerol to Lactic Acid under Inert Conditions in the Presence of Platinum-Based Catalysts: The Influence of Support, *Catalysis Today*, 2015, **257**, 267-273.

Garlapati V. K., Shankar U., Budhiraja A., Bioconversion Technologies of Crude Glycerol to Value Added Industrial Products, *Biotechnology Reports*, 2016, **9**, 9-14.

He Q. S., McNutt J., Yang J., Utilization of the Residual Glycerol from Biodiesel Production for Renewable Energy Generation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **71**, 63-76.

Hejna A., Kosmela P., Formela K., Piszczyk L., Potential Applications of Crude Glycerol in Polymer Technology: Current State and Perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **66**, 449-475.

Hofvendal K., Hahn-Hagerdal B., Factors Affecting the Fermentative Lactic Acid Production from Renewable Resources, *Enzyme and Microbial Technology*, 2000, **26**, 87-107.

Hu W., Knight D., Lowry B., Varma A., Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Pt-Bi/C Catalyst: Optimization of Catalyst and Reaction Conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, **49**, 10876-10882.

John R. P., Anisha G. S., Nampoothiri K. M., Pandey A., Direct Lactic Acid Fermentation: Focus on Simultaneous Saccharification and Lactic Acid Production, *Biotechnology Advances*, 2009, **27**, 145-127.

Kishida H., Hasegawa T., Moriya T., Ohara H., Nomura N., Operation of Bench Plants Producing Racemic Lactic Acid and Lactide Isomers from Glycerol, A By-Product of Biodiesel Fuel Production Process, *Energy Procedia*, 2014, **56**, 187-194.

Komesu A., de Oliveira J. A. R., da Silva Martins L. H., Wolf Maciel M. R., Maciel F. R., Lactic Acid Production to Purification: A Review, *BioResources*, 2017, **12**(2), 4364-4383.

Koteswara Rao K., Gravelle M., Sanchez Valente J., Figueras F., Activation of Mg-Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions, *Journal of Catalysis*, 1998, **173**, 115-121.

Lakshmanan P., Upare P. P., Le N.-T., Hwang Y. K., Hwang D. W., Lee U-H., Kim H. R., Chang J.-S., Facile Synthesis of CeO2-Supported Gold Nanoparticle Catalysts for Selective Oxidation of Glycerol into Lactic Acid, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **468**, 260-268.

Lam C. H., Bloomfield A. J., Anastas P. T., A Switchable Route to Valuable Commodity Chemicals from Glycerol via Electrocatalytic Oxidation with an Earth Abundant Metal Oxidation Catalyst, *Green Chemistry*, 2017, **19**, 1958-1968.

Lari G. M., Garcia-Muelas R., Mondelli C., Lopez N., Perez-Ramirez J., Glycerol Oxidehydration to Pyruvaldehyde Over Silver-Based Catalysts for Improved Lactic Acid Production, *Green Chemistry* 2016, **18**, 4682-4692.

Li K.-T., Li J.-Y., Li H.-H., Conversion of Glycerol to Lactic Acid Over Cu-Zn-Al and Cu-Cr Catalyst in Alkaline solution, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, **79**, 74-79.

Lim L.-T., Auras R., Rubino M., Processing Technologies for Poly(Lactic Acid), *Progress in Polymer Science*, 2008, **33**, 820-852.

Liu L., Ye X. P., Simultaneous Production of Lactic Acid and Propylene Glycol from Glycerol Using Solid Catalysts without External Hydrogen, *Fuel Processing Technology*, 2015, **137**, 55-65.

Marques F.L., Oliveira A. C., Filho J. M., Rodriguez-Castellon E., Cavalcante Jr. C. L., Vieira R. S., Synthesis of Lactic Acid from Glycerol Using a Pd/C Catalyst, *Fuel Processing Technology*, 2015, **138**, 228-235.

Marx S., Glycerol-free Biodiesel Production through Transesterification: A Review, *Fuel Processing Technology*, 2016, **151**, 139-147.

Monteiro M. R., Kugelmeier C. L., Pinheiro R. S., Batalha M. O., da Silva Cesar A., Glycerol from Biodiesel Production: Technological Paths for Sustainability, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **88**, 109-122.

Moreira A. B. F., Bruno A. M., Souza M. M. V. M., Manfro R. L., Continuous Production of Lactic Acid from Glycerol in Alkaline Medium Using Supported Copper Catalysts, *Fuel Processing Technology*, 2016, **144**, 170-180.

Murariu M., Dubois P., PLA Composites: From Production to Properties, *Advanced Drug Delivery*, 2016, **107**, 17-46.

Okoye P. U., Abdullah A. Z., Hameed B. H., A Review on Recent Developments and Progress in the Kinetics and Deactivation of Catalytic Acetylation of Glycerol – A Byproduct of Biodiesel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **74**, 387-401.

Ozaki A., Konishi R., Otomo C., Kishida M., Takayama S., Matsumoto T., Tanaka T., Kondo A., Metabolic Engineering of Schizosaccharomyces Pombe via CRISPR-Cas9

Genome Editing for Lactic Acid Production from Glucose and Cellobiose, *Metabolic Engineering Communications*, 2017, **5**, 60-67.

Pradima J., Kulkarni M. R., Archna, Review on Enzymatic Synthesis of Value Added Products of Glycerol: A By-Product Derived from Biodiesel Production, *Resource-Efficient Technologies*, DOI: 10.1016/j.reffit.2017.02.009.

Purushothaman R. K. P., van Haveren J., van Es D. S., Melian-Cabrera I., Meeldijk J. D., Heeres H. J., An Efficient One Pot Conversion of Glycerol Using Bimetallic Gold-Platinum Catalysts on a Nanocrystalline CeO2 support, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **147**, 92-100.

Ramirez-Lopez C. A., Ochoa-Gomez J. R., Fernandez-Santos M., Gomez-Jimenez-Aberasturi O., Alonso-Vicario A., Torrecilla-Soria J., Synthesis of Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Conversion of Glycerol at High Glycerol Concentration, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, **49**, 6270-6278.

Razali N., Abdullah A. Z., Production of Lactic Acid from Glycerol via Chemical Conversion Using Solid Catalyst: A Review, *Applied Catalysis A: General*, 2017, **543**, 234-246.

Sarıkaya Y., Önal M., Baran B., Alemdaroğlu T., The Effect of Thermal Treatment on Some of the Physicochemical Properties of a Bentonite, *Clays and Clay Minerals*, 2000, **5**, 557-562.

Sauer M., Russmayer H., Grabherr R., Peterbauer C. K., Marx H., The Efficient Clade: Lactic Acid Bacteria for Industrial Chemical Production, *Trends in Biotechnology*, 2017, **35**(5), 756-769.

Scherrer P., Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, 1918, **26**, 98-100.

Shen Y., Zhang S., Li H., Ren Y., Liu H., Efficient Synthesis of Lactic Acid by Aerobic Oxidation of Glycerol on Au-Pt/TiO2 Catalysts, *Chemistry-A European Journal*, 2010, **16**, 7368-7371.

Shen Z., Jin F., Zhang Y., Wu B., Kishita A, Tohji K., Kishida H., Effect of Alkaline Catalysts on Hydrothermal Conversion of Glycerin into Lactic Acid, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**, 8920-8925.

Sun D., Yamada Y., Sato S., Ueda W., Glycerol Hydrogenolysis into Useful C3 Chemicals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **193**, 75-92.

Toor M., Jin B., Dai S., Vimonses V., Activating Natural Bentonite as a Cost-Effective Adsorbent for Removal of Congo-red in Wastewater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **21**, 653-661.

Trakarnpaiboon S., Srisuk N., Piyachomkwan K., Yang S.T., Kitpreechavanich V., L-Lactic Acid Production from Liquefied Cassava Starch by Thermotolerant Rhizopus Microsporus: Characterization and Optimization, *Process Biochemistry*, DOI: 10.106/j.procbio.2017.08.019.

URL-1: http://www.tdk.gov.tr/index.php?option=com_gts&view=gts, (Ziyaret tarihi: 28.06.2018)

URL-2: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/glycerol, (Ziyaret tarihi: 28.06.2018)

URL-3: http://www.thecropsite.com/articles/1781/biofuel-production-greater-shares-of-commodities-used/, (Ziyaret tarihi: 28.06.2018)

URL-4: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/lactic_acid, (Ziyaret tarihi: 28.06.2018)

URL-5: www.raesystems.com/sites/default/files/content/resource/50024.pdf,(Ziyaret tarihi: 28.06.2018)

Venus J., Fiore S., Demichelis F., Pleissner D., Centralized and Decentralized Utilization of Organic Residues for Lactic Acid Production, *Journal of Cleaner Production*, 2018, **172**, 778-785.

Yadav G. D., Chandan P. A., A Green Process for Glycerol Valorization to Glycerol Carbonate Over Heterogeneous Hydrotalcite Catalyst, *Catalysis Today*, 2014, **237**, 47-53.

Yang G.-Y., Ke Y.-H., Liu C.-L., Yang R.-Z., Dong W.-S., The Conversion of Glycerol to Lactic Acid Catalyzed by ZrO_2-supported CuO catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **283**, 759-767.

Yemisci F., Yesil S., Aytac A., Improvement of the Flame Retardancy of Plasticized Poly(Lactic Acid) by Means of Phosphorus-Based Flame Retardant Fillers, *Fire and Materials*, 2017, **41**, 964-972.

Yıldız M., Akın A. N., Direct Formation of H2O2 from H2 and O2, Turkish Journal of *Chemistry*, 2007, **31**, 479-486.

Yin H., Yin H., Wang A., Shen L., Catalytic Conversion of Glycerol to Lactic Acid Over Graphite-Supported Nickel Nanoparticles and Reaction Kinetics, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, **57**, 226-235.

Yin H., Zhang C., Yin H., Gao D., Shen L., Wang a., Hydrothermal Conversion of Glycerol to Lactic Acid Catalyzed by Cu/Hydroxyapatite, Cu/MgO, and Cu/ZrO2 and Reaction Kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **288**, 332-343.

Zhang C., Wang T., Liu X., Ding Y., Cu-Promoted Pt/Activated Carbon Catalyst for Glycerol Oxidation to Lactic Acid, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016,**424**, 91-97.

Zhang C., Wang T., Liu X., Ding Y., Selective Oxidation of Glycerol to Lactic Acid Over Activated Carbon Supported Pt Catalyst in Alkaline Solution, *Chinese Journal of Catalysis*, 2016a, **37**, 502-509.

Zhang W., Li X., Zhang T., Li J., Lai S., Chen H., Gao P., Xue G., High-Rate Lactic Acid Production from Food Waste and Waste Activated Sludge via Interactive Control of pH Adjustment and Fermentation, *Chemical Engineer Journal*, 2017, **328**, 197-206.

EKLER

EK-A

Hidrotalsit Hazırlanması

0,187 litre nitrat çözeltisi hazırlamak için:

$Al(NO_3)_3$ molekül ağırlığı: 375,1338 g/mol

$Mg(NO_3)_2$ molekül ağırlığı: 256,4065 g/mol

- Mg/Al=2 için:

0,5M $Al(NO_3)_3$= 0,093 mol = 34,88 g

1M $Mg(NO_3)_2$ = 0,186 mol = 47,69 g

- Mg/Al=2,5 için:

0,5M $Al(NO_3)_3$= 0,093 mol = 34,88 g

1,25M $Mg(NO_3)_2$ = 0,232 mol = 59,61 g

- Mg/Al=3 için:

0,5M $Al(NO_3)_3$= 0,093 mol = 34,88 g

1M $Mg(NO_3)_2$ = 0,279 mol = 71,54 g

- Mg/Al=3,5 için:

0,5M $Al(NO_3)_3$= 0,093 mol = 34,88 g

1M $Mg(NO_3)_2$ = 0,326 mol = 83,46 g

Çöktürme Çözeltisinin Hazırlanması

0,187 litre çöktürme çözelti hazırlanması için:

Na_2CO_3 molekül ağırlığı: 105,988 g/mol

NaOH molekül ağırlığı: 39,997 g/mol

0,6M Na_2CO_3= 0,112 mol = 11,89 g

2,4M NaOH= 0,448 mol = 17,95 g

EK-B

Destek Maddelerinin Su Tutma Kapasitelerinin Hesaplanması

Destek maddenin kuru ağırlığı = x gram

Santrifüj sonrası sulu ağırlığı = y gram

Tutulan suyun ağırlığı = x – y = z gram

Su tutma kapasitesi = $\frac{z}{x}$ =a

- BNT CH-A için örnek hesaplama:

BNT CH-A kuru ağırlığı = 0,119 g

BNT CH-A ıslak ağırlığı = 0,298 g

Tutulan su ağırlığı = 0,179 g

BNT CH-A su tutma kapasitesi = $\frac{0,179}{0,119}$ =1,5

Kimyasal olarak aktive edilen bentonit destek, ağırlığının 1,5 katına kadar su tutma kapasitesine sahiptir. Tablo B.1'de bentonit destekler gördükleri aktivasyon işlemine göre gruplanmış ve her grubun su tutma kapasiteleri verilmiştir. Tablo B.2'de ise farklı oranlarda Mg/Al içeriğine sahip olacak şekilde hazırlanan hidrotalsitlerin su tutma kapasiteleri verilmiştir.

Tablo B.1. Aktivasyon öncesi ve sonrası, bentonit örneklerin su tutma kapasitelerindeki değişim

İşlem Grubu	Su Tutma Kapasitesi
Aktive edilmemiş bentonit	0,96
Ticari aktive edilmiş bentonit	1,51
Termal aktive edilmiş bentonitler	1,5
Kimyasal aktive edilmiş bentonit	1,5
Termal ve kimyasal aktive edilmiş bentonitler	1,8

Tablo B.2. Aktivasyon sonrası hidrotalsit örneklerinin su tutma kapasiteleri

Mg/Al oranı	Su Tutma Kapasitesi
Mg/Al 2	1
Mg/Al 2,5	1,1
Mg/Al 3	0,95
Mg/Al 3,5	1,48
Mg/Al 4	2,38

Ağırlıkça %1'lik Au/Destek Katalizörün Hazırlanması

Belirlenen destek maddesi miktarına göre Formül (B.1) kullanılarak gereken altın miktarı hesaplanır. Gereken altın miktarı "x" olsun:

$$\frac{x}{(x + \text{Destek})} \cdot 100 = 1 \qquad \text{(B.1)}$$

Daha sonra tespit edilen altın miktarının, kütlece %5'lik altın tuzu çözeltisinin kaç gramında bulunduğu Formül (B.2)'den hesaplanır:

$$\frac{(x) \cdot 100}{5} \cdot 1{,}725 = y \qquad \text{(B.2)}$$

Kullanılan desteğin miktarına göre, su tutma kapasitesi kullanılarak, emdirilecek altın çözeltisi miktarı hesaplanır. Formül (B.3)'te verildiği üzere, desteğin ağırlığı "z", su tutma kapasitesi "a" ise:

$$z \cdot a = b \qquad \text{(B.3)}$$

Tartılan "y" miktar altın çözeltisi, aynı tartıda deiyonize su ile "b" miktarına ulaşana dek seyreltilir.

- 1,645 g BNT CH-A kullanılarak katalizör hazırlamada örnek hesaplama:

$$\frac{x}{(x+1,645)} \cdot 100=1$$

Yukarıdaki denklem çözüldüğünde x=0,0166 g olarak bulunur. Bulunan “x” değeri Formül (B.2)’de yerine yazıldığında:

$$\frac{(0,0166) \cdot 100}{5} \cdot 1,725=0,573$$

“y” değeri 0,573 g olarak hesaplanır. Tartılan kuru BNT CH-A’nın su tutma kapasitesi 1,5 olarak Formül (B.3)’te yerine yazıldığında su tutma kapasitesine göre emdirilecek çözelti miktarı (a değeri):

1,645 x 1,5 = 2,468 g

olarak hesaplanır. Bu sonuçlara göre, 0,573 g %5’lik altın tuzu çözeltisi tartılarak 2,468 grama ulaşıncaya dek su ile seyreltildiğinde elde edilen çözelti, BNT CH-A üzerine emdirildiğinde ağırlıkça %1’lik altın içeren Au/BNT CH-A hazırlanmış olunur.

EK-C

Reaksiyon Ortamının Hazırlanması İçin Hesaplamalar

Reaksiyon ortamı ağırlıkça %10'luk gliserin, belirlenmiş miktarda katalizör ve ortamdaki gliserin molünün 4 katı kadar NaOH molü içerecek şekilde hazırlanır. Ayrıca, reaksiyon öncesinde saf gliserinde katalizör indirgemesi yapılacağı için, reaksiyon ortam koşullarında bulunması gereken gliserin miktarı hesaplanarak indirgeme için kullanılır.

Yapılan çalışmalar X g %10'luk gliserin çözeltisinde gerçekleştirilecek olursa:

$$\frac{X(g)\ .\ 10}{100} = 0{,}X\ g \qquad (C.1)$$

saf gliserin reaksiyona sokulmalıdır. İndirgeme saf gliserinde gerçekleştirildiği için ve indirgeme ortamı reaksiyon ortamının temelini oluşturduğu için, Denklem (C.1)'de hesaplanan gliserin miktarı, gliserinin molekül ağırlığı (92,094 g/mol) kullanılarak, Denklem (C.2)'de verilen ifadeyle reaksiyondaki gliserin molüne çevrilir.

$$\frac{0{,}X\ (g)}{92{,}094\ \left(\frac{g}{mol}\right)} = Y \qquad (C.2)$$

Hesaplanan "Y" mol gliserin, "4Y" mol sodyum hidroksitle tepkimeye sokulacağından, tartılması gereken katı miktarı NaOH'ın molekül ağırlığı (39,997 g/mol) ile Denklem (C.3)'te verildiği gibi hesaplanır:

$$4Y\ (mol).\ 39{,}997\left(\frac{g}{mol}\right) = Z\ g \qquad (C.3)$$

Yukarıdaki hesaplamalara göre;

- X gram reaksiyon ortamı vardır ve %10'luk ağrılıkça gliserin içerir
- 0,X gram gliserinde önceden belirlenen miktarda katalizör indirgenir
- İndirgeme sonrasında, reaksiyon ortamına Z g NaOH ve son ağırlık X'e ulaşacak şekilde su eklenir.

EK-D

HPLC Kalibrasyon Grafikleri

Ağırlıkça belirli laktik asit ve gliserin yüzdesine sahip çözeltiler hazırlanıp HPLC'de okutulduktan sonra, cihazdan elde edilen alan dataları kaydedilir. Bu verilerle kalibrasyon grafiği hazırlanır ve 1'e en yakın değeri veren denklemi oluşturacak şekilde düzenlenir. Böylece içeriği bilinmeyen örnekler okutulduğunda, elde edilen denklem kullanılarak içerik hesaplanabilecektir.

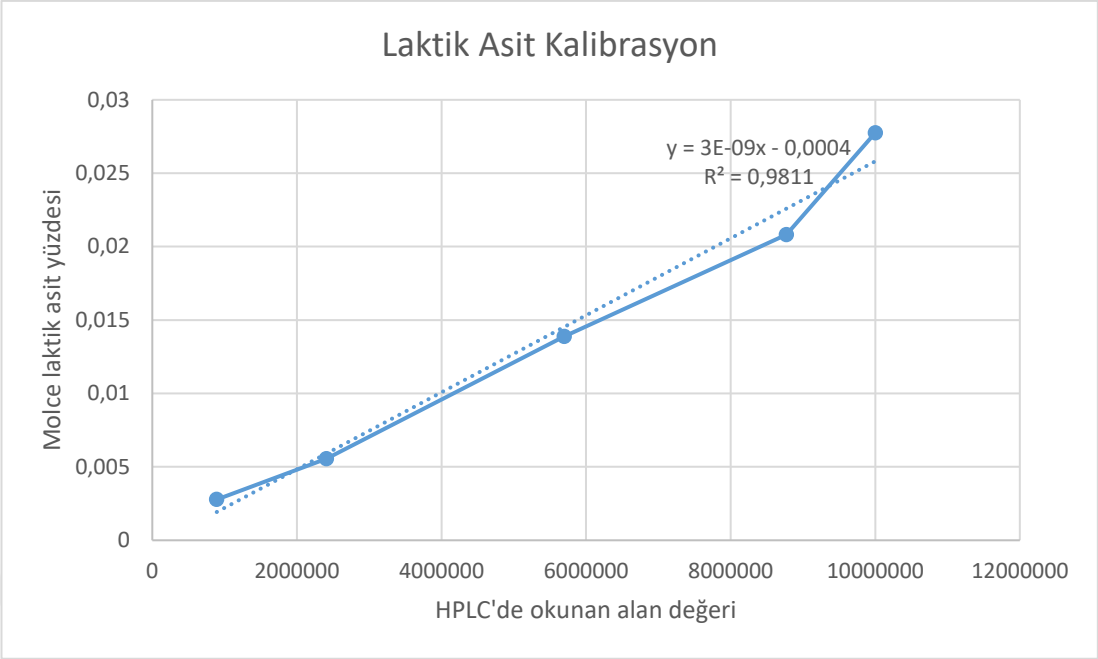
Daha sonra, içeriği bilinmeyen reaksiyon sonu numuneler HPLC'de okutulur ve elde edilen alan değerleri, laktik asit için Şekil D.1'de ve gliserin için Şekil D.2'de verilen grafiklerdeki denklemde "x" değeri yerine yazılarak kütlece yüzde hesaplanır. Devamında ise bu elde edilen değer, molekül ağırlıklarından mol değerlerine çevrilir. Son olarak Denklem (D.1) ve (D.2)'de verilen formüller kullanılarak dönüşüm ve seçimlilik hesapları yapılır.

Gliserin dönüşümünün hesaplanması

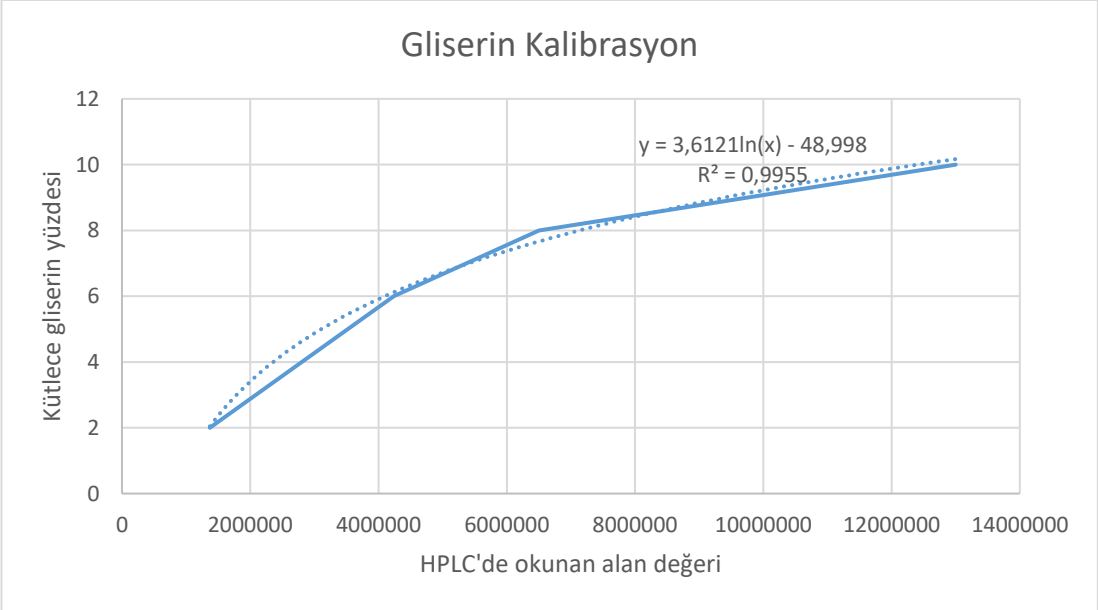
$$\frac{\text{Dönüşen gliserin molü}}{\text{Giren gliserin molü}} \times 100 \qquad \text{(D.1)}$$

Laktik asit seçimliliğinin hesaplanması

$$\frac{\text{Oluşan laktik asit molü}}{\text{Dönüşen gliserin molü}} \times 100 \qquad \text{(D.2)}$$



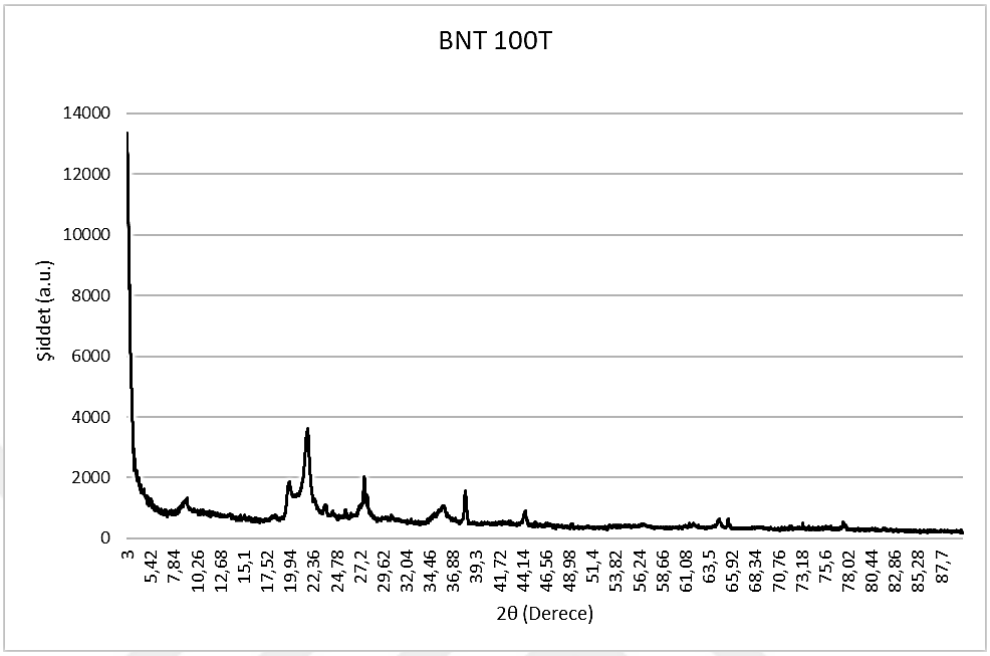
Şekil D.1. HPLC okumalarında kullanılan laktik asit kalibrasyon grafiği



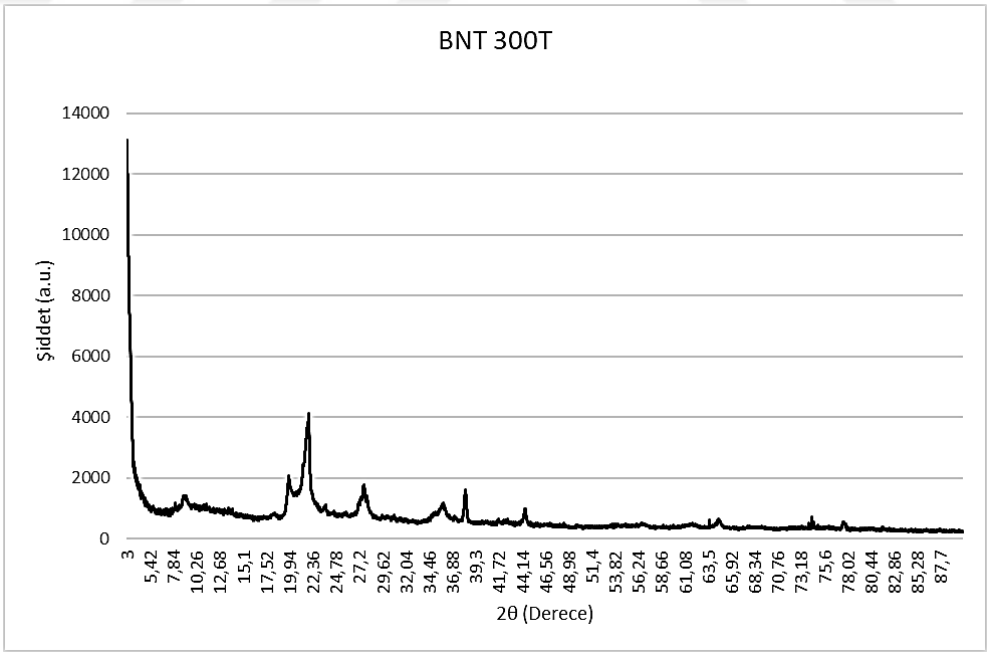
Şekil D.2. HPLC okumalarında kullanılan gliserin kalibrasyon grafiği

EK-E

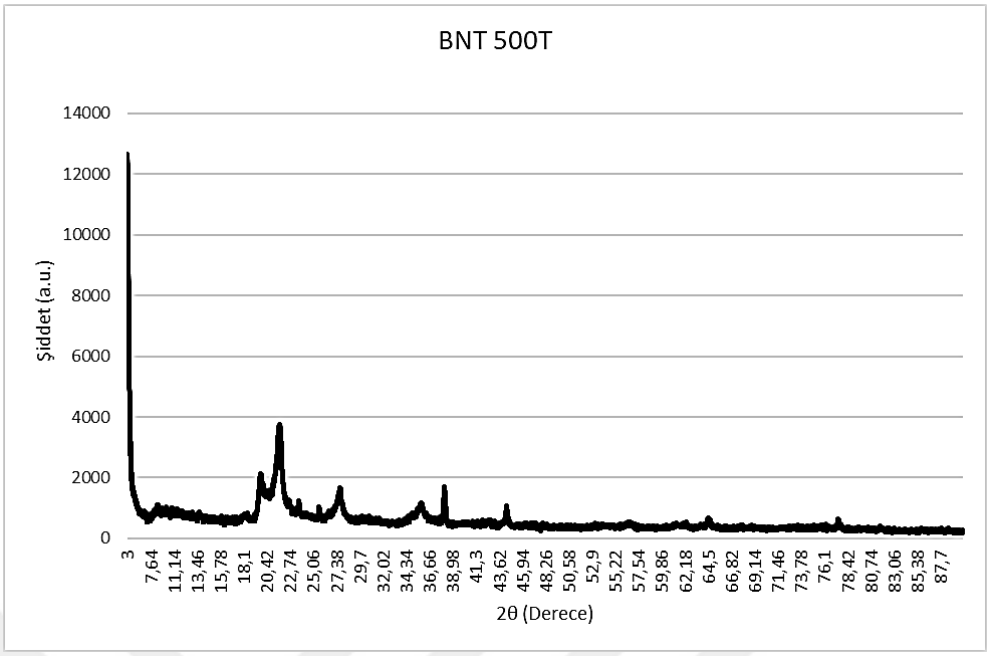
Bentonit Katalizörlerin XRD Grafikleri



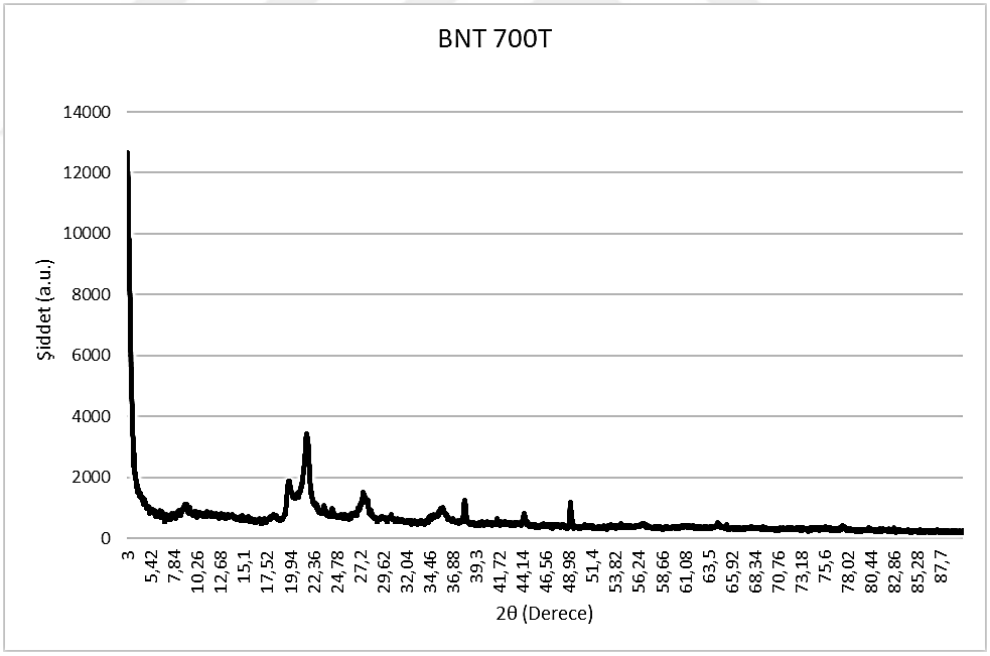
Şekil E.1. 100°C'de aktive edilen bentonitle hazırlanan %1'lik altın/bentonit katalizörün XRD grafiği



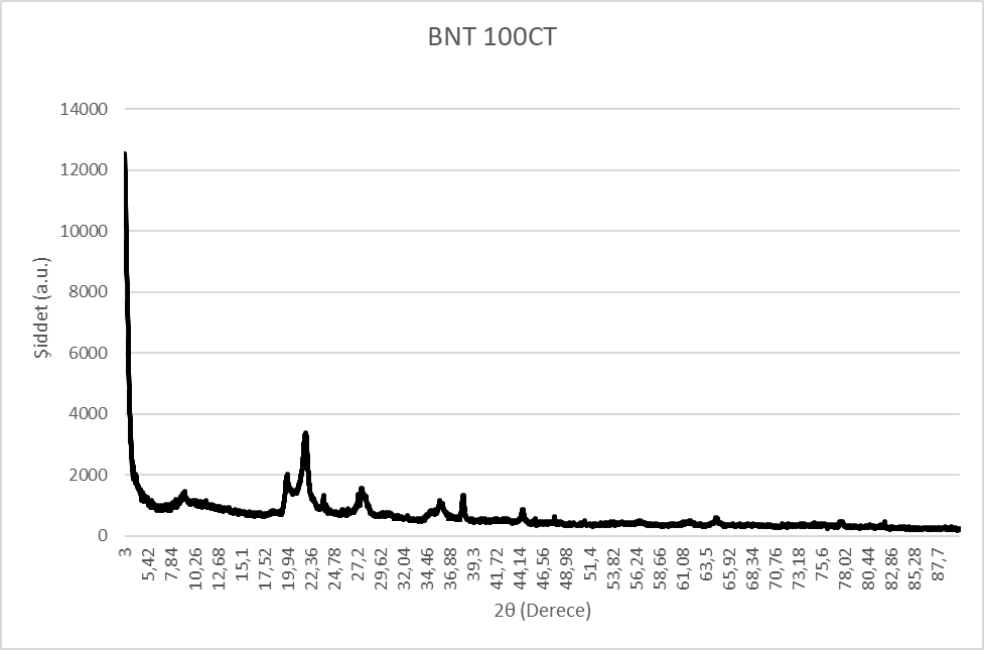
Şekil E.2. 300°C'de aktive edilen bentonitle hazırlanan %1'lik altın/bentonit katalizörün XRD grafiği



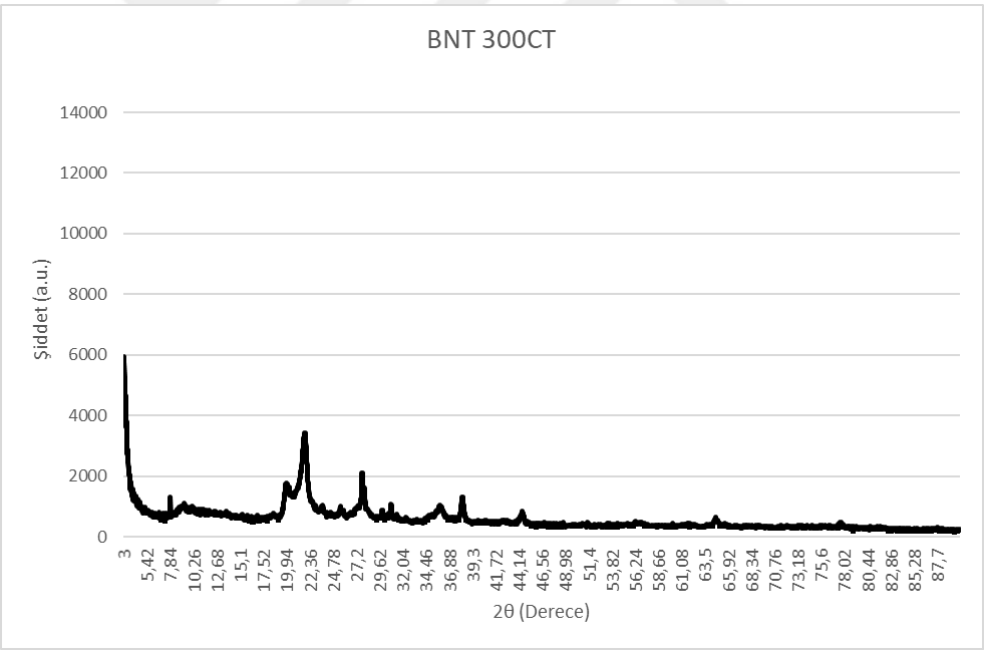
Şekil E.3. 500°C'de aktive edilen bentonitle hazırlanan %1'lik altın/bentonit katalizörün XRD grafiği



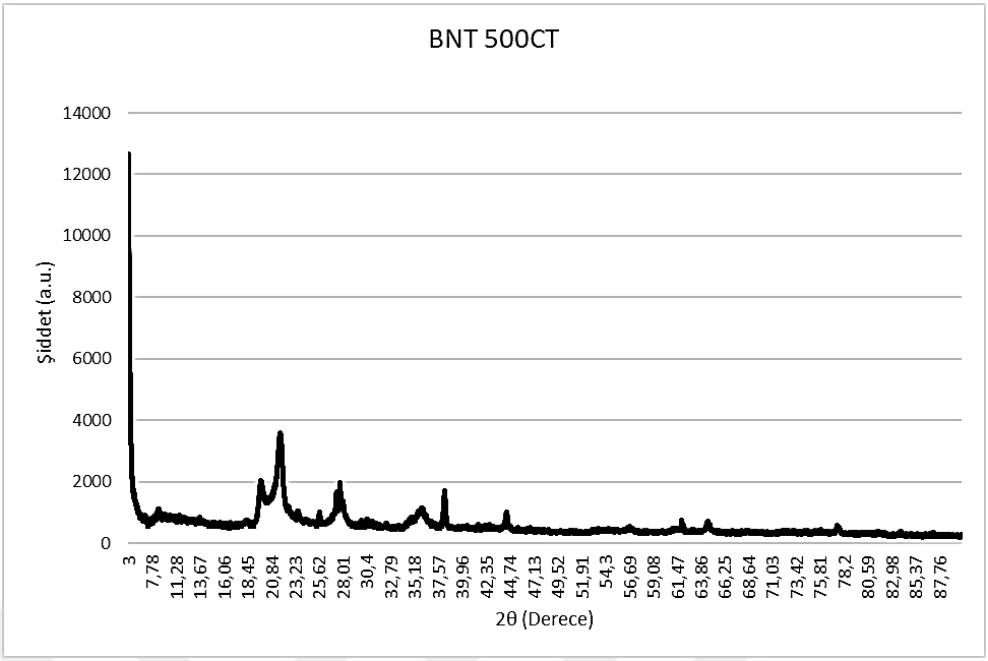
Şekil E.4. 100°C'de aktive edilen bentonitle hazırlanan %1'lik altın/bentonit katalizörün XRD grafiği



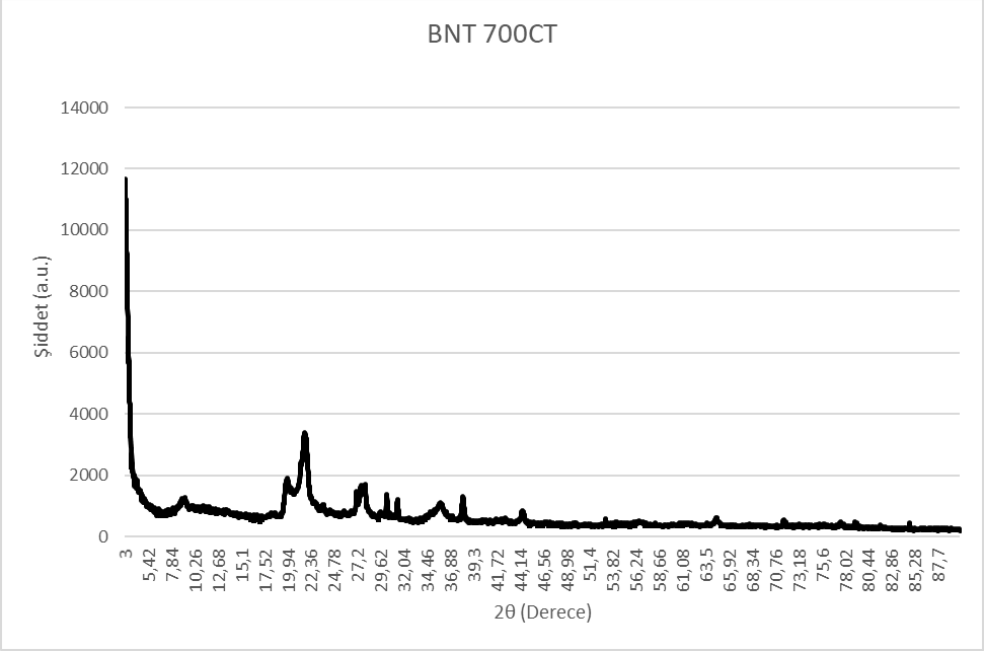
Şekil E.5. 100°C'de termal ve 0,5M HCl ile kimyasal aktive edilen bentonitle hazırlanan %1'lik altın/bentonit katalizörün XRD grafiği



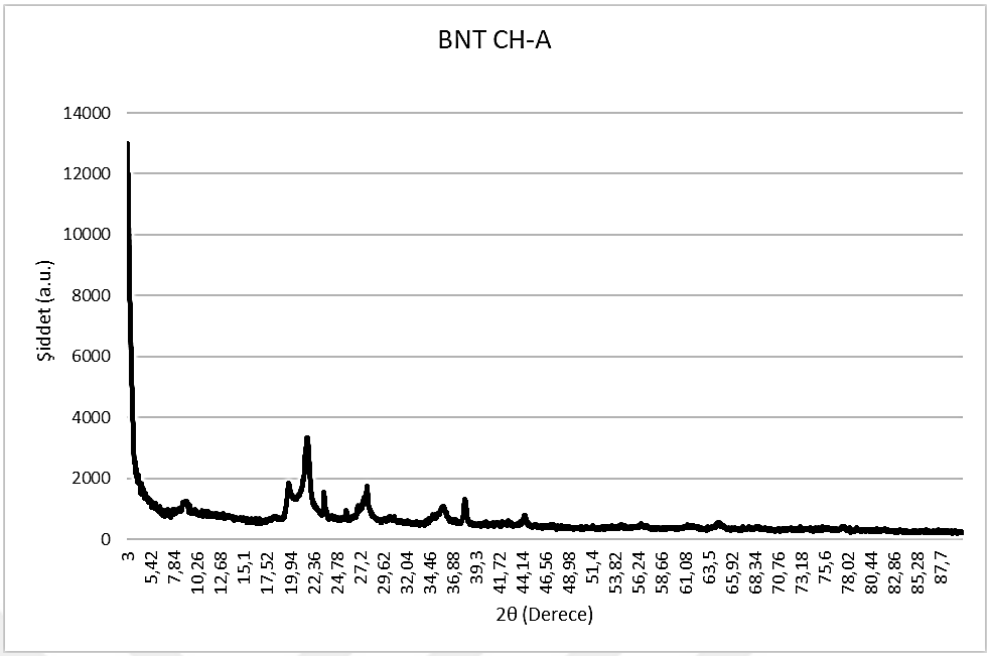
Şekil E.6. 300°C'de termal ve 0,5M HCl ile kimyasal aktive edilen bentonitle hazırlanan %1'lik altın/bentonit katalizörün XRD grafiği



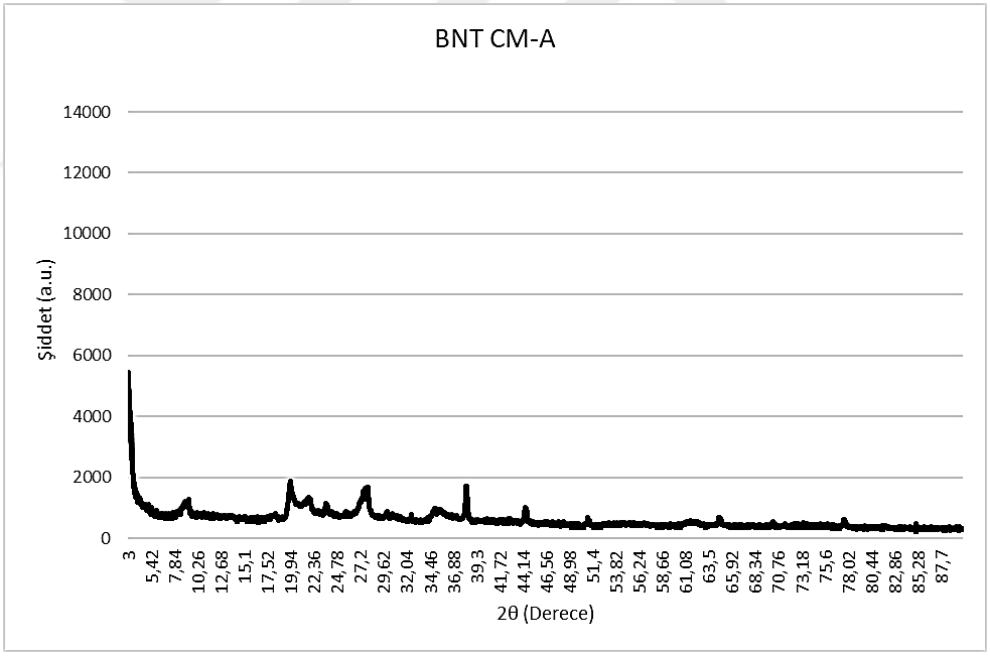
Şekil E.7. 500°C'de termal ve 0,5M HCl ile kimyasal aktive edilen bentonitle hazırlanan %1'lik altın/bentonit katalizörün XRD grafiği



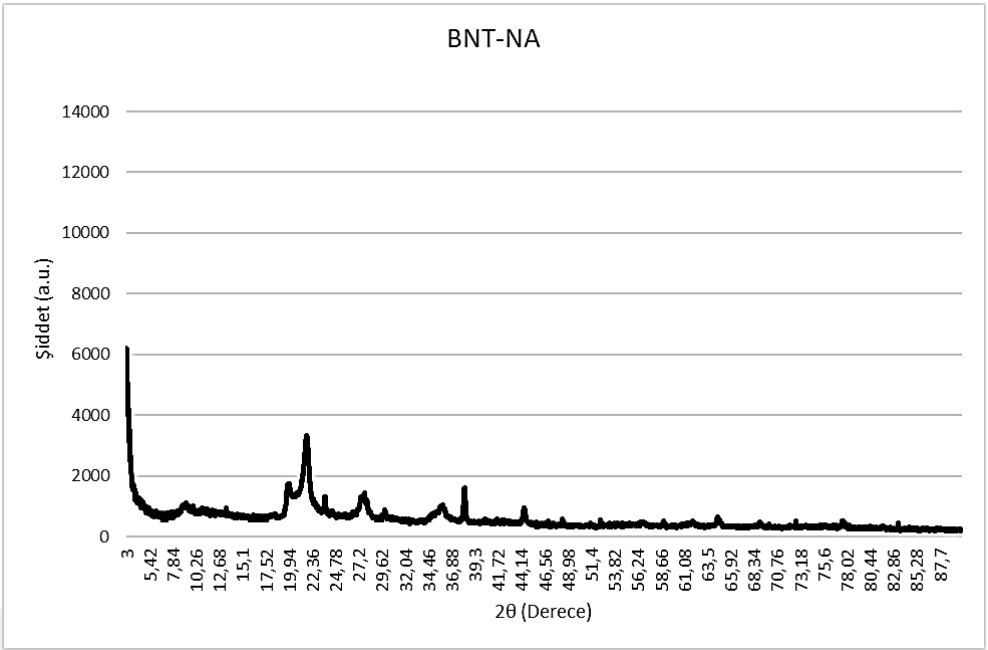
Şekil E.8. 700°C'de termal ve 0,5M HCl ile kimyasal aktive edilen bentonitle hazırlanan %1'lik altın/bentonit katalizörün XRD grafiği



Şekil E.9. 0,5M HCl ile kimyasal işlemle aktive edilen bentonitle hazırlanan %1'lik altın/bentonit katalizörün XRD grafiği



Şekil E.10. Ticari yöntemle aktive edilen bentonit kullanılarak hazırlanan %1'lik altın/bentonit katalizörün XRD grafiği



Şekil E.11. Aktive edilmeyen bentonitle hazırlanan %1'lik altın/bentonit katalizörün XRD grafiği

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Çelik D., Yıldız M., Farklı Mg/Al Oranlarında Hazırlanan Hidrotalsitlerin Aktivasyonu ve Elde Edilen Sonuçların İncelenmesi, *3. Uluslararası Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 4-5 Mayıs 2018.

Çelik D., Yıldız M., Altın Destekli Hidrotalsit Katalizörlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *3. Uluslararası Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 4-5 Mayıs 2018.

Çelik D., Kutluk T., Oktor K., The Green Chemistry Analysis of Baker's Yeast Process Wastewater Treatment with Microalgae, *3rd International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST)*, Budapest, Hungary, 19-23 October 2017.

Çelik D., Yıldız M., Evaluation of Lactic Acid Production from Glycerol According to Green Chemistry Principles, *3rd International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST)*, Budapest, Hungary, 19-23 October 2017.

Ercan Kalkan M., **Çelik D.**, Bir İşletmede Güvenlik Kültürünün İndeks Tabanlı Ölçülmesi, *2. Uluslararası İş Güvenliği ve Çalışan Sağlığı Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 8-9 Mayıs 2017.

Çelik D., Yıldız M., Investigation of Hydrogen Production Methods in Accordance with Green Chemistry Principles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(36), 23395-23401.

Ercan Kalkan M., **Çelik D.**, Oktor K., Estimation of Blast for VCE: A Case Study, *2nd Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST)*, Scopje, Macedonia, 26-30 October 2016.

Çelik D., Yıldız M., Investigation of Hydrogen Production Methods in Accordance with Green Chemistry Principles, *1st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC)*, Adana, Turkey, 26-28 October 2016.

Ercan Kalkan M., **Çelik D.**, Deniz V., Önemsenmeyen Bir Tehlike: Toz Patlamaları, *12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK)*, İzmir, Türkiye, 23-26 Ağustos 2016.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Karadeniz Ereğli'de doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise eğitimini aynı şehirde tamamladıktan sonra üniversite eğitimi için 2004 senesinde Ankara'ya yerleşti. Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Kimya Mühendisliği bölümünde başarıyla sürdürdüğü eğitimini 2010 senesinde tamamladı. Bu süre zarfında ODTÜ Bayan Basketbol Takımında lisanslı sporcu olarak görev yaptı ve takım kaptanı olarak mezun oldu. Ayrıca Erasmus bursu kazanarak öğrenim hayatının bir dönemini Budapeşte Teknoloji ve Ekonomi Üniversitesi'nde geçirdi. Üniversite eğitimini tamamladıktan sonra çalışma hayatına ilk adımını Çorlu/Tekirdağ'da bir tekstil firmasında ürün geliştirme mühendisi olarak attı. Daha sonra Çerkezköy/Tekirdağ'da beyaz eşya yan sanayisinde hizmet veren bir fabrikada kalite mühendisi olarak görev aldı ve bu şehirdeki çalışma hayatına nokta koyup Kocaeli'ne yerleşti. Kocaeli'nde akaryakıt sektöründe iş güvenliği mühendisi olarak 2 sene çalıştıktan sonra Kocaeli Üniversitesi'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Bu esnada bir yılı aşkın bir süre Hendek/Sakarya'da bir hidrolik fabrikasında hem iş güvenliği mühendisliği hem de kalite sistemi kuruculuğu ve danışmanlığı görevlerini üstlendi. Görev süresi dolunca çalışma hayatına ara verdi ve üniversite eğitimine odaklandı. Evli ve iki çocuk sahibidir.