KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Al_2O_3/TiO_2 KATALİZÖRLERİNİN GLİSERİNDEN LAKTİK ASİT ÜRETİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

SEDA AYGÜL

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Al_2O_3/TiO_2 KATALİZÖRÜNÜN GLİSERİNDEN LAKTİK ASİT ÜRETİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

SEDA AYGÜL

Dr. Öğr. Üyesi Meltem YILDIZ		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Doç. Dr. Filiz UĞUR NİGİZ		
Jüri Üyesi,	**Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi**	**.....**
Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 26.01.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışması boyunca samimi ve güler yüzlü yaklaşımıyla her soruma cevap veren, özellikle katalizör hazırlama ve katalizör karakterizasyonları konusunda desteğini esirgemeyen sevgili hocam Arş. Gör. Murat Efgan KİBAR'a teşekkür ederim.

Bilgisini, tecrübesini ve güler yüzlülüğünü hiçbir zaman esirgemeyen, sabırla bütün sorunlarıma çözüm aramaya çalışan en önemlisi içinde bulunduğumuz pandemi sürecinde moralimizi yüksek tutmaya çalışarak çalışmalarımıza devam etmemizi sağlayan, tez süresince en önemli yol göstericim olan sevgili danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Meltem YILDIZ hocama benim için sarf ettiği tüm emeklerden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans döneminde üniversite sanayi iş birliği kapsamında Tüpraş projesinde görev almamı sağlan sevgili Prof. Dr. Osman BOZDAĞ hocama teşekkür ederim.

Bugüne kadar benim için her zaman en iyisini yapmaya çalışan, fikirlerime her zaman saygı duyan, kendimi geliştirmem konusunda bana her zaman yol gösteren, istediğim her şeyi içimde kalmasın diye yapmaya çalışan, beni cesaretlendiren, desteklerini her zaman arkamda hissettiğim, tabi ki bende en büyük emeği olan, hayatımda en önemli yeri bulunan canım babam S.Ahmet ÇETİN'e, canım annem Nilgün ÇETİN'e ve kardeşlerim Abdullah ve Yasin ÇETİN'e teşekkürden daha fazlasını borçluyum.

Son olarak yol arkadaşım, en büyük destekçim, bana her zaman güç veren, destekleyen, en büyük şansım, eşim Hüseyin AYGÜL'e teşekkür ederim, iyi ki varsın.

Ocak - 2021 Seda AYGÜL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viiii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1. LİTERATÜR ÖZETİ 3
1.1. Gliserin 3
1.2. Laktik Asit 9
1.3. Laktik Asit Üretim Yöntemleri 11
1.3.1. Biyoteknolojik sentez ile laktik asit üretim yöntemleri 12
1.3.2. Kimyasal sentez ile laktik asit üretim yöntemleri 13
1.4. Gliserinin Kimyasal Dönüşümü ile Laktik Asit Üretimi 14
1.5. Fotokatalizör 20
1.5.1. Fotokatalizörlerin üretim yöntemleri 22
1.5.1.1. Hidrotermal yöntem 22
1.5.1.2. Kimyasal buhar biriktirme 23
1.5.1.3. Sol-jel metodu 24
1.5.1.4. Elektrokimyasal anodik oksidasyon metodu 24
1.6. Gliserinin Fotokatalitik Kimyasal Dönüşümü ile Laktik Asit Üretimi 25
2. MALZEME VE YÖNTEM 33
2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 33
2.2. Katalizör Hazırlama, Deneyler ve Analizlerde Kullanılan Ekipmanlar 33
2.3. Katalizör Hazırlama Düzeneği 34
2.3.1. Titanyum dioksit destek maddesinin hazırlanması 35
2.3.2. Kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle katalizör hazırlanması 37
2.4. Tepkime Düzeneğinin Hazırlanması 38
2.5. Katalizör Karakterizasyonu 40
2.5.1. X-ışını Difraktometresi 40
2.5.2. Transmisyon Elektron Mikroskopisi 40
2.6. Gerçekleştirilen Çalışmalar 42
2.7. Reaksiyon Sonuçlarının Analiz Edilmesi 43
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 45
3.1. İndirgemenin Etkisi 45
3.2. Oksijen Varlığının Etkisi 48
3.3. Reaksiyon Süresinin Etkisi 50
3.4. Al_2O_3 Miktarının Etkisi 52
3.5. NaOH/Gliserin Mol Oranının Etkisi 55
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 58
KAYNAKLAR 61
EKLER 65
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 73

ÖZGEÇMİŞ 74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Gliserinin 3 boyutlu moleküler yapısı 4
Şekil 1.2. Transesterikasyon reaksiyonu 5
Şekil 1.3. 2016'da Biyodizel üreten başlıca ülkeler 6
Şekil 1.4. Global biyodizel üretimi, tüketimi ve ihracatı için 10 yıllık genel bakış 7
Şekil 1.5 Gliserinin kullanım alanları 7
Şekil 1.6. Laktik asidin üç boyutlu molekül yapısı 9
Şekil 1.7. Laktik asidin L(+) ve D(-) izomerlerinin yapısı 9
Şekil 1.8. Laktik asit üretim yöntemleri 12
Şekil 1.9. Gliserinin homojen katalizörler varlığında kimyasal dönüşümü için önerilen reaksiyon mekanizması 14
Şekil 1.10. Gliserinin heterojen katalizörler varlığında kimyasal dönüşümü için önerilen reaksiyon mekanizması 15
Şekil 1.11. Gliserinin heterojen katalizörler varlığında kimyasal dönüşümü için önerilen reaksiyon mekanizması 16
Şekil 1.12. Yaygın kullanımı olan metal oksit yarı iletkenlerin bant aralığı - enerji diyagramı 21
Şekil 1.13. Gliserinin fotokatalitik oksidasyon kromatogramı 28
Şekil 1.14. TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin ürün verimleri 29
Şekil 1.15. Katalizör miktarı, pH ve sıcaklık ile dönüşüm, seçicilik ve verim davranışının değişimi A0: [gliserol] 0 dakikada, A: [gliserol] 60 dakikada ve P:[ürün] 60 dakikada. 30
Şekil 2.1. TiO_2 destek malzemesinin hidrotermal yöntem ile hazırlanması 36
Şekil 2.2. TiO_2 destek malzemesinin yıkanması 36
Şekil 2.3. İndirgeme işlemi 38
Şekil 2.4. Deney düzeneği 39
Şekil 2.5. Süzme işlemi 40
Şekil 2.6. TEM cihazı 41
Şekil 2.7. HPLC cihazı 44
Şekil 3.1. Katalizörün gliserin ile indirgenmesinin laktik asit seçimliliği ve gliserin dönüşümü üzerine etkisinin incelenmesi (Reaksiyon koşulları: NaOH/Gliserin: 4/1, t: 4 saat, katalizör miktarı: 0,25 g, T: 90 °C, P: 1 atm, karıştırma hızı: 800 rpm) 46
Şekil 3.2. Ağırlıkça %5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörünün gliserin ile indirgenmediği durumdaki TEM görüntüleri, a) 50 nm, b) 20 nm, c) 10 nm 47
Şekil 3.3. %2,5 Al_2O_3/TiO_2, %7,5 Al_2O_3/TiO_2 ve %10 Al_2O_3/TiO_2 katalizörlerine ait XRD diagramı 48
Şekil 3.4. Gliserinin oksidasyon tepkimesi için önerilen reaksiyon mekanizması 49
Şekil 3.5. Ortama oksijen beslemesi yapmanın gliserinden laktik asit üretimine etkisi (Reaksiyon koşulları: NaOH/Gliserin: 4/1, t: 4 saat, katalizör miktarı: 0,25 g, T: 90 °C, P: 1 atm, karıştırma hızı: 800 rpm, O_2: 100 ml/dk) 50

Şekil 3.6. Reaksiyon süresinin gliserinden laktik asit oluşumuna etkisi (Reaksiyon koşulları: NaOH/Gliserin: 4/1, katalizör miktarı: 0,25 g, T: 90°C, P: 1 atm, karıştırma hızı: 800 rpm) 51
Şekil 3.7. Katalizördeki Al_2O_3 miktarının gliserinden laktik asit oluşumuna etkisi (Reaksiyon koşulları: NaOH/Gliserin: 4/1, t: 4 saat,katalizör miktarı:0,25 g, T: 90°C, P: 1 atm, karıştırma hızı: 800 rpm) 52
Şekil 3.8. Ağırlıkça %2,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörünün TEM görüntüleri, a) 10 nm, b) 20 nm, c) 50 nm 53
Şekil 3.9. Ağırlıkça %7,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörünün TEM görüntüleri, a) 50 nm, ... 54
Şekil 3.10. Ağırlıkça %10 Al_2O_3/TiO_2 katalizörünün TEM görüntüleri, a) 100 nm, ... 54
Şekil 3.11. Katalizördeki Al_2O_3 miktarının gliserinden laktik asit oluşumuna etkisi (Reaksiyon koşulları: NaOH/Gliserin: 4/1, t: 4 saat, katalizör miktarı: 0,25 g, T: 90°C, P: 1 atm, karıştırma hızı: 800 rpm) 56
Şekil D.1. Gliserin kalibrasyon grafiği 70
Şekil D.2. Laktik asit kalibrasyon grafiği 71

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1.Gliserinin fizikokimyasal özellikleri 3
Tablo 1.2.Gliserinden elde edilebilecek bazı değerli kimyasallar ve ilgili reaksiyonları 8
Tablo 1.3.Homojen katalizörler kullanılarak gliserinden laktik asit üretiminde elde edilen verimler ve deney koşulları 17
Tablo 1.4.Değersiz metal temelli heterojen katalizörler kullanılarak gliserinden laktik asit üretiminde elde edilen verimler ve deney koşulları..... 18
Tablo 1.5.Değerli metal temelli heterojen katalizörler kullanılarak gliserinden laktik asit üretiminde elde edilen verimler ve deney koşulları 19
Tablo 1.6.TiO_2 'in farklı kristal faz yapıları..... 22
Tablo 2.1.Kullanılan kimyasalların isimleri, kısaltmaları ve üreticileri 33
Tablo 2.2.Kullanılan ekipmanların isimleri ve marka - modelleri..... 34
Tablo 2.3.Hazırlanan katalizörlerin listesi 35
Tablo 2.4.İncelenen deney parametreleri 43

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

atm	: Atmosfer
°C	: Santigrat derece
Al	: Alüminyum
$Al(NO_3)_3$	: Alüminyum nitrat
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
Au	: Altın
Bi_2WO_6	: Bizmut Tungstat
C	: Karbon
$CaCO_3$	: Kalsiyum karbonat
cm^3	: Santimetreküp
$C_3H_6O_3$	: Laktik asit
$C_3H_8O_3$	: Gliserin
CeO_2	: Seryum dioksit
CdS	: Kadmiyum Sülfür
Cu	: Bakır
Cr	: Krom
dev	: Devir
dk	: dakika
eV	: Elektronvolt
Fe_2O_3	: Demir(III) oksit
g	: Gram
He	: Helyum
H_2	: Hidrojen
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
H_2SO_4	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
Hg	: Civa
HgO	: Civa oksit
Kg	: Kilogram
KOH	: Potasyum hidroksit
K_2O	: Potasyum oksit
L	: Litre
M	: Molarite
Mg	: Magnezyum
$Mg(NO_3)_2$	: Magnezyum nitrat
MgO	: Magnezyum oksit
mL	: Mililitre
µL	: Mikrolitre
mN	: Milinewton
mM	: Milimolar
n	: Mol
NaOH	: Sodyum hidroksit
NaX	: Sodyum tuzları

Ni	: Nikel
nm	: Nanometre
O_2	: Oksijen
OH	: Hidroksil
P	: Basınç
Pa:	: Paskal
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
rpm	: Bir dakikadaki dönüş hızı (rotation per minute)
s	: Saniye
SiO_2	: Silisyum dioksit
T	: Sıcaklık
TiO_2	: Titanyum dioksit
TiO_6	: Titanyum hedraoksit
ZrO_2	: Zirkonyum Oksit
Zn	: Çinko
ZnO_2	: Çinko oksit
ZnS	: Çinko Sülfit

Kısaltmalar

AA	: Asetik Asit
AB	: Avrupa Birliği
AC	: Aktif karbon
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	: American Society for Testing Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
DAD	: Photodiode Array Dedector (Fotodiyot Array Dedektörü)
DHA	: Dihidroksiaseton
FDA	: Food and Drug Administration
GA	: Glikolik asit
GLA	: Gliseraldehit
GLY	: Gliserin
GLYA	: Gliserik asit
HAP	: Hidroksiapatit
HPLC	: High Pressure Liquid Chromatography (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi)
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
KARGEL	: Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı
LA	: Laktik asit
ODTÜ MERLAB	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı
PLA	: Poli-laktik asit
RID	: Refreactive Index Dedector (Refraktif İndeks Dedektörü)
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskopi
UV	: Ultroviole
XRD	: X-Ray Diffractometer (X-Işını Difraktometresi)

Al_2O_3/TiO_2 KATALİZÖRÜNÜN GLİSERİNDEN FOTOKATALİTİK YÖNTEMLE LAKTİK ASİT ÜRETİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Dünya üzerinde artan enerji ihtiyacı ile birlikte fosil yakıt rezervleri hızla tükenmektedir. Artan bu enerji ihtiyacını karşılayabilmek için organik kaynaklı biyoyakıtların üretimi hız kazanmıştır. En fazla üretimi yapılan organik kaynaklı yakıt biyodizeldir. Ancak biyodizel üretiminde yan ürün olarak yüksek miktarda gliserin açığa çıkmakta ve oluşan gliserinin tamamı tüketilemediğinden bir atık sorunu oluşturmaktadır. Bu nedenle son yıllarda gliserinin değerli kimyasallara dönüştürülmesi konusunda yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Laktik asit ise gliserinden elde edilebilecek değerli bir organik asittir. Laktik asit biyobozunur plastiklerin hammaddesi olmasından dolayı gliserini atık sorunu olmaktan çıkarıp çevreci bir yaklaşım kazanmasını sağlayacaktır. Bu nedenle bu çalışmada gliserinin laktik aside fotokatalitik olarak ılımlı koşullar altında dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Yüksek kimyasal kararlılık, yüzey özellikleri, ekonomik ve çevreci olması nedeniyle TiO_2 destek maddesi tercih edilmiştir. TiO_2 destek maddesi üzerine ağırlıkça %2,5, %5, %7,5 ve %10 oranlarında Al_2O_3 aktif maddesi emdirilerek dört farklı Al_2O_3/TiO_2 katalizörü hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler farklı reaksiyon parametreleri incelemek ve optimum reaksiyon koşulları belirlenmesi amacıyla denenmiştir. En ılımlı reaksiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla katalizörün indirgenmesi etkisi, oksijen varlığı, katalizörün etkisi, NaOH/gliserin mol oranı etkisi, reaksiyon süresi parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen en iyi sonuç 90 °C reaksiyon sıcaklığında, NaOH/gliserin mol oranı 4, 0,25 gram katalizör kullanılarak 4 saatlik reaksiyon süresi sonucunda bulunmuştur. %2,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörü ile gerçekleştirilen bu reaksiyon sonucunda laktik asit seçimliliği %97,2, gliserin dönüşümü ise %60,1 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalitik, Gliserin, Laktik Asit, Titanyum Dioksit.

INVESTIGATION OF Al_2O_3/TiO_2 CATALYSTS EFFECTS ON LACTIC ACID PRODUCTION FROM GLYCERIN WITH PHOTOCATALYTIC METHOD

ABSTRACT

The fossil fuel reserves are being rapidly exhausted along with the increasing need for energy on the world. In order to afford this increasing energy need, the production of organic-sourced biofuels has accelerated. The most produced organic fuel is biodiesel. However, high amount of glycerin is released as a by-product in the production of biodiesel and it creates a waste problem since the glycerin formed cannot be consumed completely. Therefore, studies on the conversion of glycerine into valuable chemicals have gained importance in recent years. Lactic acid is a valuable organic acid that can be obtained from glycerin. Since lactic acid is the raw material of biodegradable plastics, it will prevent glycerin from being a waste problem and gain an environmentally friendly approach. Therefore,it was aimed to convert glycerin into lactic acid as photocatalytically under mild conditions in this study. TiO_2 support material was preferred due to its high chemical stability, surface properties, economy and environmental friendliness. Al_2O_3/TiO_2 catalyst was prepared by impregnating as weight %2.5, %5, %7.5 ve %10 rates Al_2O_3 on TiO_2 support. The prepared catalysts were tested in order to examine different reaction parameters and to determine the optimum reaction conditions. In order to determine the mildest reaction conditions, the effect of the reduction of the catalyst, the presence of oxygen, the effect of the catalyst, the effect of the NaOH / glycerin molar ratio, the effect of the reaction time parameters were investigated. The best result was obtained at 90 ∘C reaction temperature, NaOH / glycerin molar ratio of 4, using 0.25 grams of catalyst after 4 hours reaction time. As a result of this reaction performed with 2.5% Al_2O_3/TiO_2 catalyst, the lactic acid selectivity was found to be 97.2% and the conversion to glycerin was 60.1%.

Keywords: Photocatalytic, Glycerin, Lactic Acid, Titanium Dioxide.

GİRİŞ

Günümüzde dünyada ki enerji ihtiyacının %90'ı öncelikli olarak yenilenemeyen enerji kaynağı olan petrol, kömür, doğalgaz tarafından karşılanmaktadır. Fosil yakıtlar; serbest kullanımı, artan sera gazı emisyonlarından kaynaklanan iklim değişikliği, doğal kaynakların sınırlı miktarı ve eşit olmayan dağılımı nedeniyle sürdürülemez olarak kabul edilmektedir (Chozhavendhan ve diğ., 2019). Dünya nüfusunun artması ve buna bağlı olarak artan enerji ihtiyacı sonucunda meydana gelen küresel iklim değişikliği ve azalan fosil yakıt rezervleri nedeniyle, enerji ihtiyacındaki talep fazlalığını karşılayabilmek adına tükenmekte olan petrol bazlı teknolojiler yerine yenilenebilir biyokütle kaynaklı alternatif teknolojilerin geliştirilmesi için çalışmalar hız kazanmıştır. Organik kaynaklı biyoyakıtlar yenilenebilir olmasının yanı sıra sera gazı emisyonlarının azaltılması konusunda da önemli rol oynamaktadır.

Biyodizel, artan dünya üretiminin projeksiyonunda biyo-kökenli en yaygın kullanılan sıvı yakıtlardandır (Cornejo ve diğ., 2017). Biyodizel, yenilenebilir enerji kaynağı, biyolojik olarak bozunabilirlik ve daha az hava kirletici olması gibi faktörler nedeniyle alternatif bir dizel olarak önemli bir potansiyele sahiptir. Biyodizel üretimi dünya talebini karşılayacak şekilde artmakta ve gliserol yan ürünü olarak üretilmektedir. Gliserol üretimi, üretilen toplam biyodizel hacminin % 10'unu temsil etmektedir başka bir deyişle her 100 kg biyodizel için 10 kg gliserol üretilmektedir (Razali ve diğ., 2017).

Sadece Avrupa'da yılda 1 milyar litreden fazla gliserol yan ürün olarak üretilmektedir (Shen ve diğ., 2017). Ham gliserolün kullanılabileceği alanlar sınırlıdır ve doğrudan çevreye atılamaz. Üretilen yüksek miktarda ki gliserol işlenemediğinde büyük bir atık sorununa neden olacaktır ancak işlenebilir ve ticarileştirilebilir bir ürün haline getirilebilirse ekonomik ve kolay ulaşılabilir bir hammadde kaynağına dönüşecektir. Aşırı beslenen biyokütle gliserolün yüksek değerli kimyasallara etkili bir şekilde dönüştürülmesi araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir.

polilaktik asitin hammaddesi olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir (Shen ve diğ., 2017). Ayrıca polilaktik asit, biyouyumluluğu ve biyolojik olarak parçalanabilirliği nedeniyle geleneksel petrol bazlı poli-etilen tereftalat plastiklerin yerini alma potansiyeline sahiptir. Polilaktik asidin üretim kapasitesinin 2020'de 830 000 ton Gliserol türevleri, çeşitli katalitik işlemlerle laktik asit, 1,3 propandiol, 1,2 propandiol ve süksinik asit gibi birçok değerli kimyasal sentezlenebilir. Özellikle, gliserolden laktik asit eldesi ilgi çekici bir araştırma konusu olmuştur. Çünkü laktik asit gıda, ilaç, deri, kozmetik, tekstil ve biyolojik olarak bozunabilir polimer olan olduğu tahmin edilmektedir (Yin ve diğ., 2018). Ticari olarak laktik asit fermantasyon yöntemiyle üretilmektedir. Fermantasyon yönteminde yüksek verimli laktik asit üretiliyor olsa da spesifik bakterilerin gereksinimi ve karmaşık ayrıştırma ve saflaştırma işlemleri maliyetini yükseltmektedir. Tüm bu bilgiler ışığında yeşil kimya açısından düşünüldüğünde gliserolün değerli bir kimyasal olan laktik aside ılımlı ortam koşullarında, düşük maliyetlerde dönüştürülebilmesi ve biyobozunur plastik hammaddesinin üretim hacminin arttırılması oldukça dikkat çekicidir.

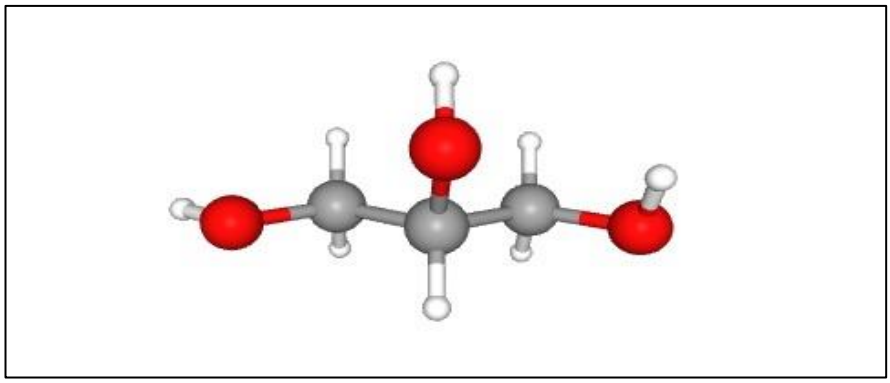
1. LİTERATÜR ÖZETİ

1.1. Gliserin

Gliserol, adı Yunanca "tatlı" glikis kelimesinden gelen, tatlı bir tada sahip, renksiz, kokusuz, viskoz bir sıvıdır. Gliserol , benzersiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip seçkin bir oleokimyasaldır. Bahsedilen özellikler, her biri bir hidroksil grubu taşıyan üç karbon iskeletine sahip eşsiz bir moleküler yapının sonucudur . Oleokimyasallar, bitkisel ve hayvansal kaynaklı doğal yağlardan türetilen kimyasallardır (Pagliaro, 2017). Gliserinin pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Başta kişisel bakım ürünleri olmak üzere ilaç endüstrisinde, tütün maddelerinde, inşaat malzemelerinde, temizlik ve mobilya bakım ürünlerinde, tarım ürünlerinde, yapıştırıcı ve sızdırmazlık ürünlerinde, mürekkep, toner ve renklendirici ürünlerde, hayvan yemi, antifiriz ve buz çözücü olarak bir çok alanda kullanılmaktadır (URL-1). Gliserinin kapalı formülü $C_3H_5(OH)_3$ ve açık formülü $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$ şeklindedir. Fizikokimyasal özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir. Molekül yapısı ise Şekil 1.1'de gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Gliserinin fizikokimyasal özellikleri (Pagliaro ve diğ., 2017)

Özellikler	**Değerler**
Kimyasal Formül	$C_3H_5(OH)_3$
Renk	Renksiz
Tat	Tatlı
Moleküler Ağırlık	92.09382 g/mol
Yoğunluk	1.261 g/cm^3
Viskozite	1.5 Pa.s
Erime Noktası	18.2 °C
Kaynama Noktası	290 °C
Alevlenme Noktası	160 °C
Yüzey Gerilimi	64.00 mN/m



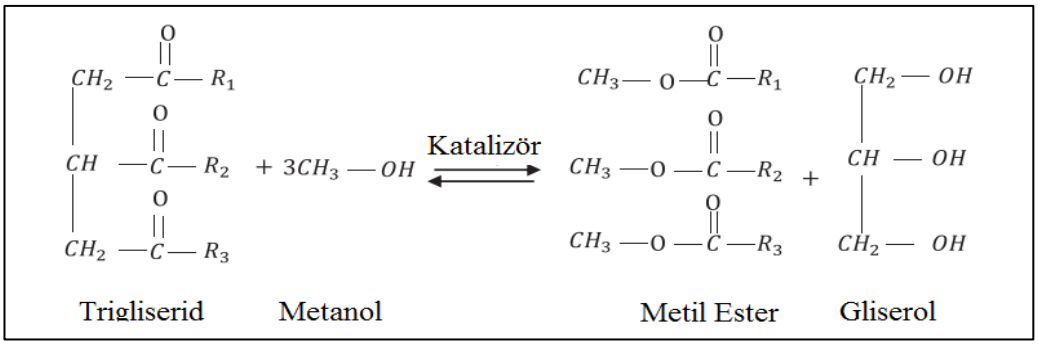
Şekil 1.1. Gliserinin 3 boyutlu moleküler yapısı (URL-1)

Ekonomik gelişmeler, sanayileşmiş ülkelerde mal ve hizmetlere olan talebin artmasına neden olmuş ve buna karşılık dünya çapında kişi başına enerji tüketiminde bir artışa yol açmıştır. Bu nedenle, petrole olan gerçek bağımlılığı azaltmak ve aynı zamanda sera gazı emisyonlarının çevreye etkisini azaltmak için yeni enerji alternatifleri geliştirmek çok önemlidir. Fosil yakıtları kullanmanın bir alternatifi, biyolojik olarak parçalanabilen, çevre dostu olan ve ekonomik bir enerji kaynağı olan biyodizeldir (Ortiz ve diğ., 2014).

Biyodizel, yenilenebilir enerji kaynağı, biyobozunurluk ve daha az hava kirletici olması gibi faktörlerden dolayı alternatif bir dizel olarak önemli bir potansiyele sahiptir. Son yirmi yılda artan çevresel endişeler ve önümüzdeki 40-50 yıl içerisinde tükenmesi beklenen fosil yakıt rezervleri nedeniyle yüksek katma değerli kimyasal ürünlerin sentezi için yenilenebilir hammaddelerin katalitik dönüşümü çok dikkat çekicidir (Bruno ve diğ., 2017).

Biyodizel, yeni veya kullanılmış bitkisel yağların (örneğin ayçiçeği, mısır veya zeytinyağı) bir katalizör (NaOH) varlığında kısa zincirli bir alkol (metanol) ile transesterifikasyon reaksiyonu ile üretilebilir (Ortiz ve diğ., 2014).

Biyodizel üretimi dünya talebini karşılamak için her geçen gün artmaktadır ve gliserol yan ürünü olarak üretilmektedir. Gliserol üretimi, üretilen toplam biyodizel hacminin % 10'unu oluşturmaktadır yani her 100 kg biyodizel üretimi sonunda 10 kg gliserol açığa çıkmaktadır. (Razali ve diğ., 2017).



Şekil 1.2. Transesterikasyon reaksiyonu (Rezania ve diğ., 2019)

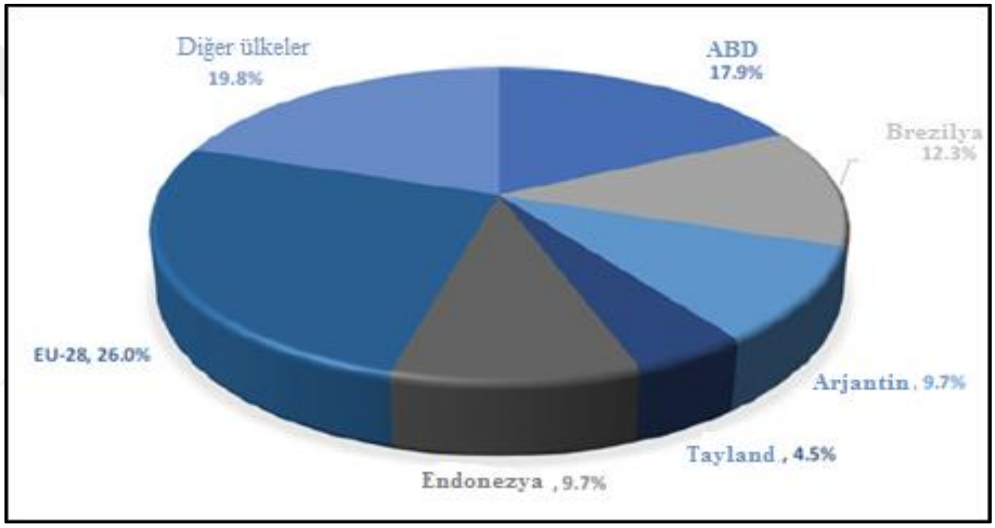
Biyodizel petrol ile benzer özelliklere sahiptir. Petro-dizel ile karşılaştırıldığında, daha yüksek bir setan sayısına (ve dolayısıyla daha iyi ateşleme kalitesine) sahiptir. Biyodizel tüm oranlarda harmanlanabilir. Biyodizelin kalitesi hammadde yağının kalitesi, kullanılan işleme teknolojisi ve işlem parametreleri ile belirlenir. Biyodizel biyolojik olarak parçalanabilir. İster saf ister petro-dizel karışımı olarak kullanılsın, daha düşük karbon monoksit, kükürt oksit ve uçucu organik bileşikler gibi hava kalitesi arttıran avantajlar sağlamaktadır. Biyodizelin ticari üretimi 1990'ların başında başlamış ve biyodizel için ilk standart 2001 yılında yayınlanmıştır (ASTM) (Tabatabaei ve diğ., 2019).

AB ve ABD'deki biyodizel politikaları, Endonezya'da palmiye bazlı biyodizel ve Arjantin'in soya bazlı biyodizeli olan tarım ülkelerinde ihracat için biyodizel endüstrilerinin gelişmesini ve yaygınlaşmasını sağlamıştır.

2005 ve 2015 yılları arasında, küresel biyodizel üretimi yılda % 20'den fazla artmıştır ve bu oran on yıl içerisinde yedi kat artışla sonuçlanmıştır. Bu durum, aynı dönem içerisinde petro-dizel fiyatlarındaki artışa paralel olarak gerçekleşmiştir. Dünyadaki biyodizel arzı 2005'te 3,9 milyar litreden 2010'da 18,1 milyar litreye yükselmiş ve 2016'da 33 milyar litreyi aşmıştır ve 2025'te 2016 seviyelerine göre %25 artışla 41,4 milyar litreye ulaşması beklenmektedir. Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü 'ne göre, küresel biyodizel kullanımının önümüzdeki 10 yıl içinde giderek artması beklenmektedir. En büyük talep artışının, 2025'te 2015'e kıyasla tahmini % 68 artışla başta Endonezya, Brezilya ve Arjantin olmak üzere gelişmekte olan ülkelerden olması beklenmektedir (Tabatabaei ve diğ., 2019).

Avrupa Birliği ve ABD biyoyakıt talebinin artmasında en büyük etken olmuştur. ABD'de biyoyakıt talimatlarının uygulanması biyoyakıt kullanımının artmasını sağlamıştır. 2016 yılında biyodizel üretimi birçok ülkeye yayılmışken yalnızca birkaç ülke bu konuda lider olmuştur.

Şekil 1.3'de de görüldüğü gibi AB ise küresel üretimin %26'sını tek başına üreterek en büyük üretici olmuştur. Biyoyakıt destekleme politikalarının ve mevzuatlarının uygulanması, daha ucuz üretim ve daha kaliteli ürünler için üretim proseslerini geliştirilmesi dünya çapında biyozidel ile petrolün yer değiştirmesine olanak sağlayacaktır.

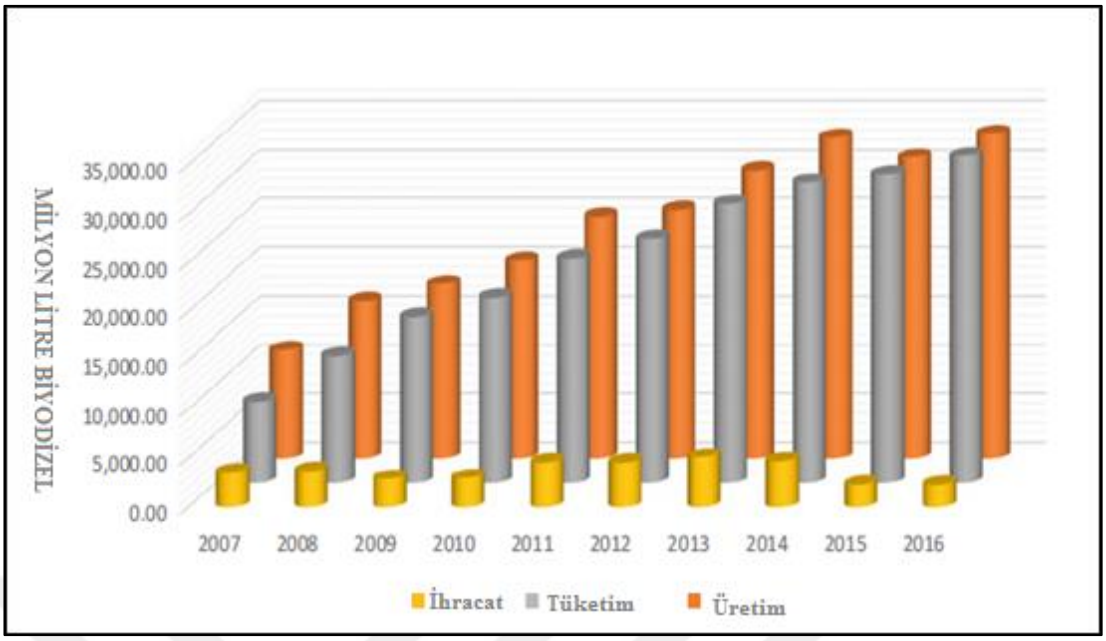


Şekil 1.3. 2016'da Biyodizel üreten başlıca ülkeler (Rastegari ve diğ., 2019)

Dünya çapında biyodizel üretiminde görülen artış dikkat çekici boyuttadır. Bu artışın en büyük nedeni ise fosil yakıtların tükenmekte olması ve biyodizelin kullanılmakta olan yakıt teknolojilerinin yerine kullanılabilecek olmasıdır. Tüm bu sebeplerin yanında ise biyodizel yenilebilir, sürdürülebilir ve çevreci bir yakıt alternatifidir.

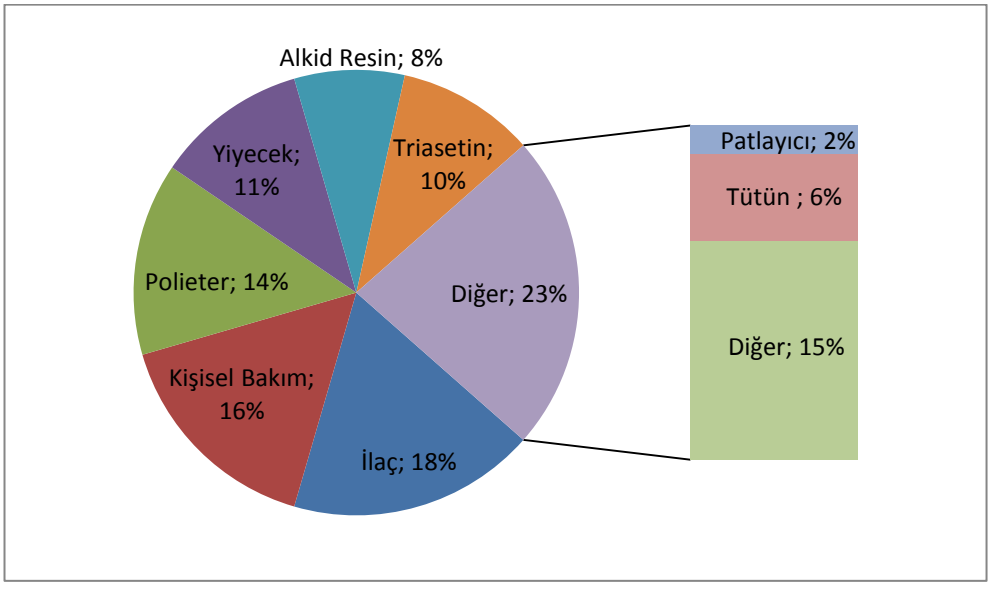
Bütün bu olumlu etkiler sonucunda biyodizel üretimi artmıştır ve bu artışın rakamlara da yansıdığı da görülmektedir. Şekil 1.4'de küresel olarak biyodizel üretimi, tüketimi ve ihracatının 10 yıllık bir genel durumu verilmiştir.

Grafikte de görüldüğü üzere biyodizel üretimi her geçen gün istikrarlı bir şekilde artmakta ve artmaya da devam etmesi öngörülmektedir.



Şekil 1.4. Global biyodizel üretimi, tüketimi ve ihracatı için 10 yıllık genel bakış (Rastegari ve diğ., 2019)

Yukarıda da bahsedildiği üzere biyodizel üretimindeki bu artış ile orantılı olarak biyodizelin yan ürünü olan gliserinin miktarı da artmaktadır. Ancak üretilen gliserinin kullanılabileceği alanlar sınırlıdır. Kullanılamayan gliserin stok sorunu oluşturmaktadır. Bu durum ise biyodizel üretimini doğrudan etkileyen bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Gliserinin biyodizel üretimi önünde sorun teşkil etmemesi için gliserinin değerlendirilmesi yönündeki çalışmalar hız kazanmıştır.



Şekil 1.5 Gliserinin kullanım alanları (Tan ve diğ., 2013)

Gliserin özellikle gıda, kozmetik, ilaç, kişisel bakım, tütün ürünleri gibi çok çeşitli endüstriyel uygulama alanlarına sahiptir (Tan ve diğ., 2013). Şekil 1.5'de bu kullanım alanların yüzdelik olarak dağılımları verilmektedir. Ancak tüm bu kullanım alanlarına rağmen üretilen gliserinin hepsi tüketilememektedir.

Gliserolün çeşitli katma değerli kimyasallara dönüşümleri pek çok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Bu konuda laktik asit umut verici ürünlerden biri olarak ortaya çıkmıştır (Razali ve diğ., 2017). Tablo 1.2'de gliserinden elde edilecebilecek bazı değerli kimyasallar ve gerçekleşen reaksiyonları verilmiştir (Razali ve diğ., 2017).

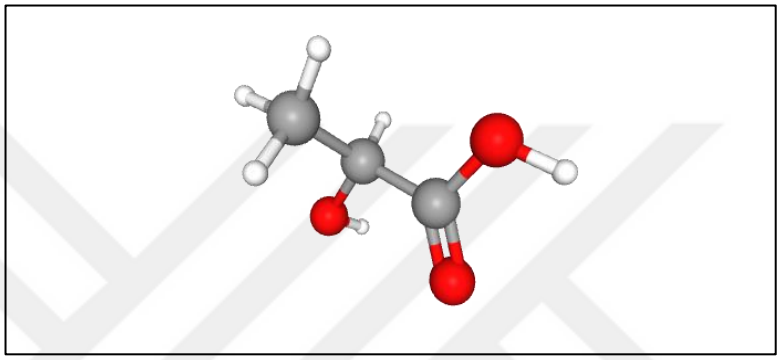
Tablo 1.2. Gliserinden elde edilebilecek bazı değerli kimyasallar ve ilgili reaksiyonları (Razali ve diğ., 2017)

Değerli Kimyasallar	**Reaksiyon**
Laktik Asit	Hidrotermal reaksiyon / Oksidasyon / Hidrojenoliz
1,2 propandiol (1,2,PDO)	Hidrojenoliz
1,3 propandiol (1,3,PDO)	Hidrojenoliz
Etilen Glikol	Hidrojenoliz
Dihidroksiaseton	Oksidasyon
Gliseraldehit	Oksidasyon
Formik Asit	Oksidasyon
Gliserik Asit	Oksidasyon
Akrolein	Dehidrasyon / Oksidehidrasyon
Hidrojen	Steam reforming
Methanol	Süperkritik su
Olefinler	Dehidrayon

Tabloya bakıldığında gliserinden birçok organik asit (örneğin laktik asit, gliserik asit, vb.), alkoller (1,2-propandiol, 1,3-propandiol), ara maddeler (dihidroksiaseton, gliseraldehit, akrolein) ve hidrojen elde edilebileceği görülmektedir. Bu çalışmada ise, tabloda belirtilen kimyasallardan, "laktik asit" üretiminin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

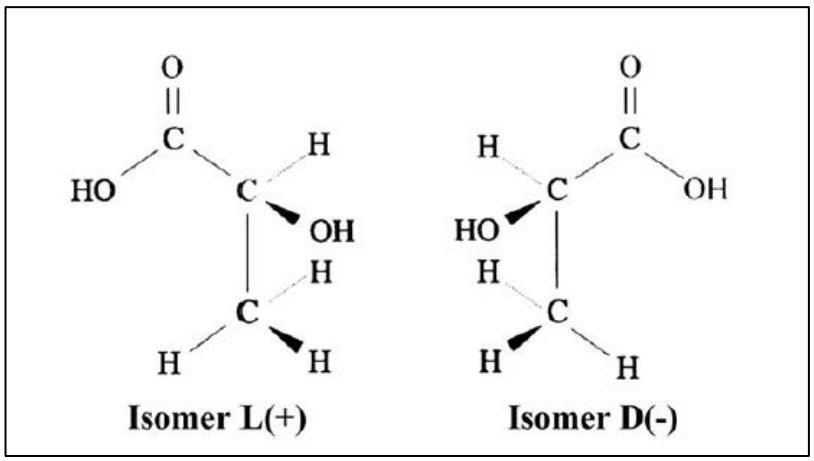
1.2. Laktik Asit

Laktik asit , IUPAC adı 2-hidroksipropionik asit ve kapalı formülü $C_3H_6O_3$ olan organik bir asittir. Laktik asit sarı ila renksiz bir kristal veya sıvıdır. Saf formu kokusuzdur. Diğer formlarının zayıf, hoş olmayan bir kokusu vardır. Laktik asitin keskin bir tadı vardır. Su ile kolayca karışır. Molekül ağırlığı 90,08 g/mol, kaynama noktası 122 °C ve erime noktası 16,8 °C'dir. (URL-2). Şekil 1.6.'da laktik asidin üç boyutlu molekül yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Laktik asidin üç boyutlu molekül yapısı (URL-2)

Kiral karbon atomlu en basit 2- hidroksikarboksilik asittir ve iki enantiyomerik formda bulunur (Castillo Martinez ve diğ., 2013). Şekil 1.7.'de laktik asidin L(+) ve D(-) izomerlerinin yapısı verilmiştir.



Şekil 1.7. Laktik asidin L(+) ve D(-) izomerlerinin yapısı (Castillo Martinez ve diğ., 2013)

Gıda, ilaç, tekstil, deri ve kimya endüstrilerindeki çok yönlü uygulamaları sayesinde laktik asit en önemli hidroksikarboksilik asittir (Gao ve diğ., 2011). Kozmetik

endüstrisinde hijyen ve estetik ürünlerinin üretiminde; cilt üzerindeki nemlendirici, gençleştirici, antimikrobiyal özelliklerinden dolayı ve ayrıca ağız hijyeni ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır (Castillo Martinez ve diğ., 2013).

Laktik asit hem karboksilik hem de hidroksil gruplarına sahip olduğundan, pirüvik asit, akrilik asit, 1,2-propandiol ve laktat ester gibi potansiyel olarak faydalı farklı kimyasallara da dönüştürülebilir (Gao ve diğ., 2011).

Petrol kaynaklarından türetilen sentetik polimerler için iyi bir alternatif olan biyobozunur poli-laktik asit (PLA) üretimi için bir hammadde monomeri olmak gibi birçok başka endüstriyel uygulama alanı ortaya çıkmıştır. (Rodrigues ve diğ., 2017)

PLA, insan vücudunda kullanıma uygun, toksik olmayan, çevre dostu bir üründür. Ayrıca FDA tarafından güvenli olarak sınıflandırılmıştır ve tüm gıda paketleme uygulamaları için güvenlidir. Bugün, PLA üretmenin birden fazla yolu olmasına rağmen, bunların hiçbiri basit veya yürütülmesi kolay değildir. PLA sentezi koşullarının (sıcaklık, basınç ve pH) titiz bir şekilde kontrol edilmesi, katalizörlerin kullanımı ve uzun polimerizasyon sürelerini gerektirir. (Farah ve diğ., 2016). Bununla birlikte PLA için başlangıç hammaddesi olan laktik asidin yüksek üretim maliyetleri sebebiyle henüz gelişmemiş bir teknoloji olarak düşünülmektedir (Eş ve diğ., 2018).

Küresel laktik asit pazarı 2016 yılında 1,220.000 kiloton olarak kaydedilmiştir. Yıllık %16.2 büyüme ile bu talebin 2025 yılında 1,960.100 kiloton seviyesine ulaşması beklenmektedir. Bu, küresel pazarda 9,8 milyar ABD Dolarını temsil etmektedir. Pazar araştırmaları, bu dönemde en büyük ve en hızlı büyümenin Latin Amerika ve Asya Pasifik bölgesindeki ilaç ve parfümlerde olacağına işaret etmektedir.

Sektördeki tüm analistler, önümüzdeki yıllar için hem laktik asit hem de PLA piyasaları için olumlu tahminlerde bulunmuşlardır. Büyüyen pazarı etkileyen en önemli etkenlerden birinin, tüketicilerin çevre dostu ambalajlara yönelik artan tercihi olması ve daha fazla markanın ambalaj için biyolojik olarak parçalanabilen malzemeleri benimsemesine yol açması beklenmektedir. Bununla birlikte, ham petrol bazlı polimerler PLA'ya kıyasla daha ucuz olduğundan, yüksek üretim maliyetleri büyük bir zorluk olacaktır (Alve de Oliveira ve diğ., 2018).

Yukarıda belirtilen sebeblerden dolayı, sahip olduğu uygulama alanları ve birim üretim maliyetlerini düşürme hedefiyle, bu çalışmada son ürün olarak laktik asit tercih edilmiştir. Çalışmanın amacı gliserinden laktik asit üretiminde ılımlı koşullar altında çalışan, yüksek seçimlilik ve verime sahip bir katalizör geliştirmektir. Bu sayede mevcut üretim yöntemleri yerini daha ekonomik, daha çevreci, kontrol edilebilir bir metoda bırakacaktır.

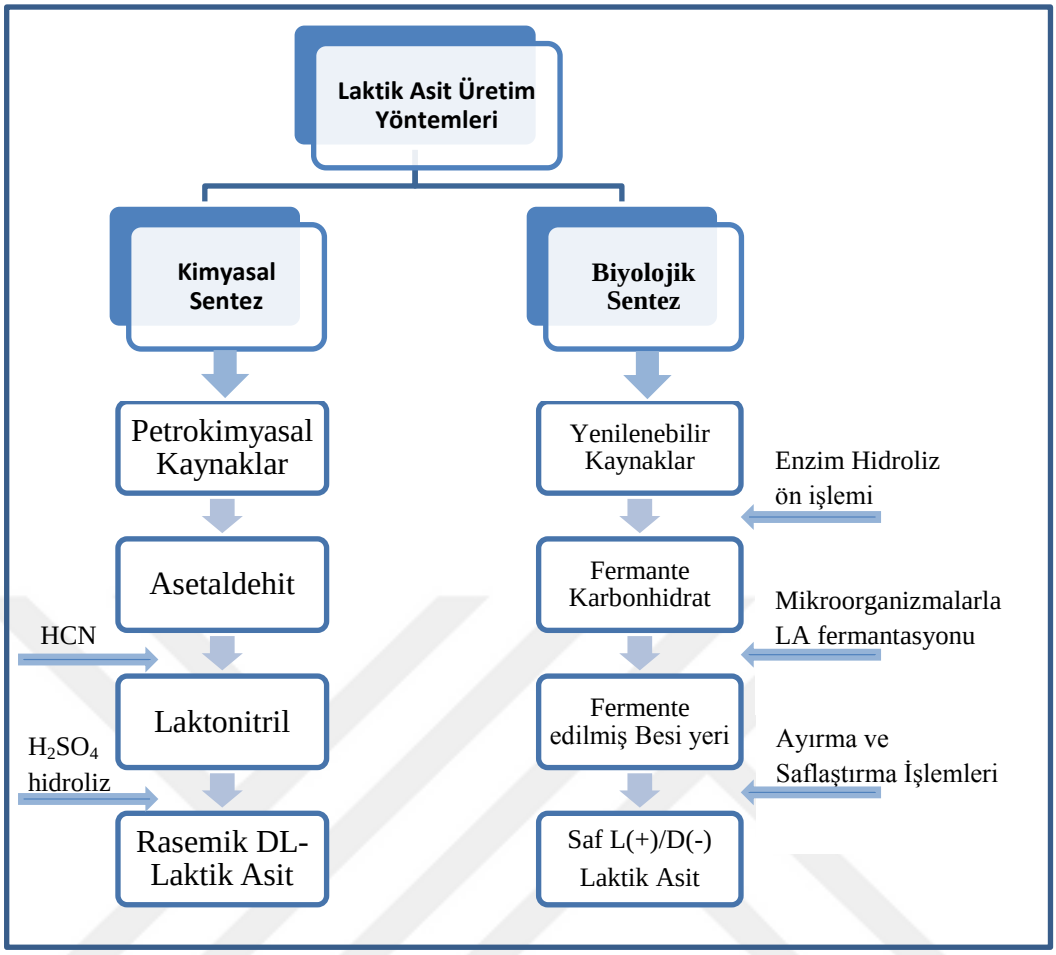
1.3. Laktik Asit Üretim Yöntemleri

Latik asidin yukarıda da bahsedildiği gibi pek çok önemli uygulama alanına karşın ticarileşmiş iki ana üretim yöntemi mevcuttur. Bu yöntemler, kimyasal sentez veya biyoteknolojik işlemlerdir. Kimyasal sentezle üretilen laktik asit, L(+) ve D(-) laktik asit izomerlerinin rasemik bir karışımıdır ve bu işlem esas olarak güçlü asitlerle hidrolize laktonitril kullanımına dayanır. Laktik asit üretimi için başka kimyasal yollar da mümkündür, ancak teknik veya ekonomik olarak uygun süreçler değildir (Rodrigues ve diğ., 2017).

Kimyasal olarak, LA genellikle akrilonitril üretiminin bir yan ürünü olan laktonitrilin hidrolizi ile petrokimyasal kaynaklardan üretilmektedir. Bununla birlikte, sonuçta ortaya çıkan L (+) / D(-) LA rasemik karışımı bu yöntemin ana dezavantajıdır. Öte yandan, mikrobiyal fermantatif üretim optik olarak saf L(+) veya D (-)LA üretebilir, ve yenilenebilir karbonhidrat biyokütlesinin hammadde olarak kullanımı, düşük enerji tüketimi, düşük sıcaklık gereksinimi ve çevre dostu olması gibi birçok avantaja sahiptir. (Tan ve diğ., 2013)

Bu önemli organik asit kimyasal sentez ve mikrobiyal fermantasyon ile üretilir. Kimyasal sentez sadece rasemik bir D- ve L-laktik asit karışımı üretir. Bu durumda, laktik asit sentezi bir petrokimyasal türevin kullanımına dayanır. Diğer taraftan fermantasyon yoluyla optik olarak saf bir L (+) veya D (-) laktik asit elde edilir.

Şekil 1.8'de laktik asidin ticarileştirilmiş olan iki ana üretim yöntemi kimyasal sentez ve biyolojik sentez üretim basamaklarıyle birlikte verilmektedir.



Şekil 1.8. Laktik asit üretim yöntemleri (Tan ve diğ., 2017)

1.3.1. Biyoteknolojik sentez ile laktik asit üretim yöntemleri

Biyorafineri, biyoyakıtlar ve organik asitler gibi yararlı ürünlerin biyoteknolojik üretimi için bir biyokütle dönüştürme işlemidir ve fosil yakıtların ve petrokimyasalların kullanımına bir alternatif teşkil eder. LA fermantasyonu, biyorafineride ki işlemlerden biridir. Fermentatif LA üretimi için birkaç mikroorganizma kullanılır. Biyoteknolojik LA üretimi ile ilgili çoğu çalışmada, ana mikrobiyal LA üreticileri olarak mantarlar ve bakteriler (örn., Bacillus spp., Corynebacterium spp.) kullanılarak yapılan fermantasyonlardır (Tan ve diğ., 2017).

Fermantasyon yoluyla laktik asit üretimi, kimyasal sentezlerle karşılaştırıldığında, düşük maliyetli substratlar, nispeten daha düşük sıcaklıklar, daha düşük enerji tüketimi, daha az çevresel kaygılar, yüksek saflık ve ek olarak özel yapım özelliklere sahip ürünler oluşturma kolaylığı gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Ancak fermantasyon süreciyle ilgili en büyük zorluklar substratların fiyatı, gıda rekabeti,

substrat veya üründen kaynaklanan inhibisyon ve atık oluşumudur. Ayrıca, tıbbi ve farmasötik alanlar gibi birçok uygulamada yüksek saflıkta ürün gerektirdiğinden, ayırma ve saflaştırma süreci çok önemlidir (Alve de Oliveira ve diğ., 2018).

Laktik fermantasyon nispeten hızlıdır, yüksek verime sahiptir ve seçici olarak laktik asidin iki stereoizomerinden birine veya bunların rasemik karışımına yol açabilir. Besinlerin eklenmesinden sonra, şeker solüsyonları seçilen mikroorganizma ile aşılanır ve fermantasyon gerçekleşir. Mikroorganizmaya bağlı olarak değişen sıcaklık, pH, havalandırma, çalkalama vb. açısından en uygun fermantasyon koşullarını seçmek gerekir (Castillo Martinez ve diğ., 2013).

Kimyasal sentezle karşılaştırıldığında, laktik asit üretimi için biyoteknolojik süreç düşük substrat maliyetleri, üretim sıcaklığı ve enerji tüketimi gibi çeşitli avantajlar sunar. Ancak Gao ve diğ. (2011) çalışmalarında biyoteknolojik yöntem ile laktik asit üretiminin zorluklarını şu şekilde vermişlerdir: optik olarak saf laktik asidin biyoteknolojik olarak üretiminde başlıca 2 sorun vardır. Bunlardan ilki karbon yatağı olarak şekerlerin eklenmesi nedeniyle oluşan substrat maliyetidir. Diğeri ise işletme maliyetidir. Örneğin, laktik asidin fermantatif üretimi için sterilizasyon gereklidir. Bu nedenle basiyeri sterilize edilmemişse kontaminasyonu önlemek zordur. Fermantasyondan sonraki ayırma ve saflaştırma işlemleri de laktik asit üretim maliyetini yükseltmektedir. Düşük pH'ın hücre büyümesi ve laktik asit üretimi üzerindeki inhibitör etkileri nedeniyle, sabit bir pH'ı korumak için $CaCO_3$ eklenmelidir. Bu durum çökelmiş kalsiyum laktatın rejenerasyonu için işlemeyi gerektirir.

1.3.2. Kimyasal sentez ile laktik asit üretim yöntemleri

Laktik asidin kimyasal sentezi için ticari prosedür, laktonitrile dayanmaktadır. Asetaldehit, laktonitril üretmek için bir baz varlığında sıvı fazda ve yüksek basınç altında hidrojen siyanür ile reaksiyona girmeye bırakılır. Geri kazanımı ve damıtma yoluyla saflaştırılmasından sonra, laktonitrili laktik aside hidrolize etmek için hidroklorik asit veya sülfürik asit ilave edilir, bu daha sonra metil laktat üretmek için metanol ile esterlenir ve bu, geri kazanılır ve damıtma yoluyla saflaştırılır. Saflaştırılmış metil laktat nihayet asidik sulu çözelti içinde laktik asit ve metanole hidrolize edilir, son olarak aynı süreçte geri dönüştürülür. Kimyasal sentez işlemi ile

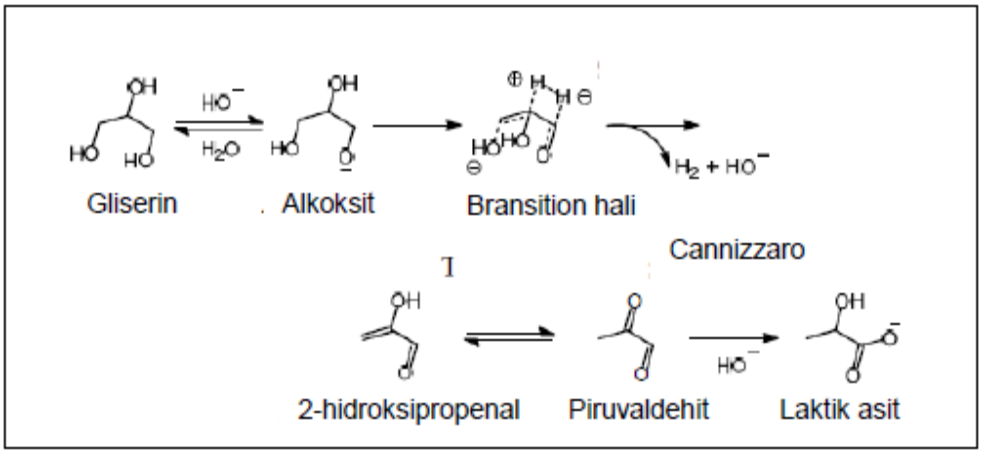
DL-laktik asidin rasemik bir karışımı üretilir. (Castillo Martinez ve diğ., 2013; Ghaffar ve diğ., 2014)

Ticarileşmiş olarak kullanılan bu yöntemin en büyük dezavantajları, çoklu reaksiyon adımları olmasının yanı sıra, fosil yakıtlardan elde edilen ürünlere bağımlı olmasıdır. Ayrıca, reaksiyon ortamı için yüksek sıcaklığa ve basınca ihtiyaç duyulmasıdır.

1.4. Gliserinin Kimyasal Dönüşümü ile Laktik Asit Üretimi

Gliserinin kimyasal dönüşümü ile laktik asit üretimi, çok aşamalı bir reaksiyon sisteminin başarıyla gerçekleştirilmesini gerektirmektedir. Bu reaksiyonlarda, tek başına homojen katalizör (bazik ortam) kullanılabileceği gibi hem homojen hem de heterojen katalizörleri aynı anda kullanarak gerçekleştirilebilir. Bu reaksiyon mekanizmaları literatürde genel bir kabul görmüş ancak kesinleşmemiştir.

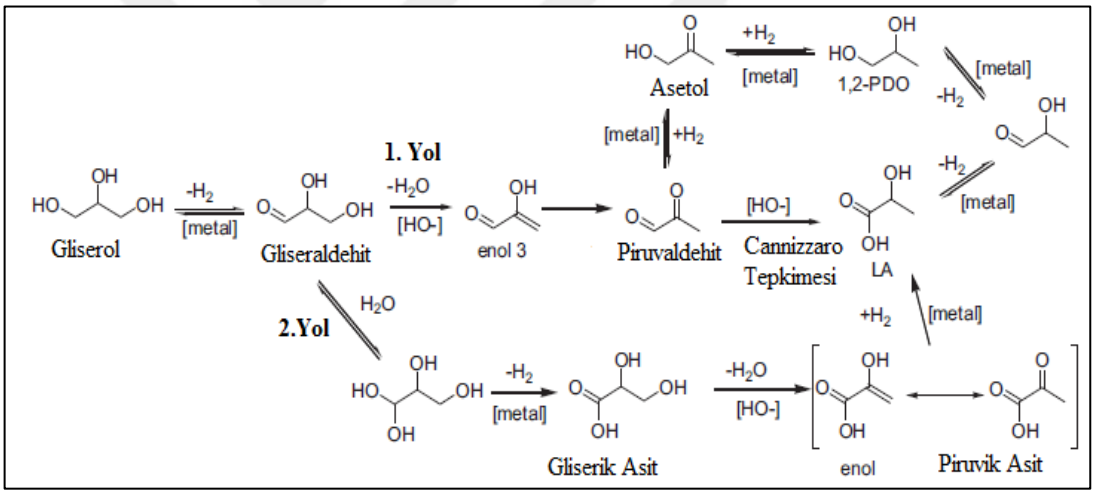
Kishida ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışma da yalnızca homojen katalizörleri kullanarak gliserinden laktik asit oluşumu için Şekil 1.9'da verilen reaksiyon mekanizmasını önermişlerdir. Hidrotermal dönüşüm olarak da bilinen bu yöntem de alkali ortam yaratılarak sisteme homojen katalizör sağlanır. Alkali hidrotermal reaksiyon ile gliserolün laktik aside dönüşüm mekanizmasında gliserin bazik ortamda bir hidrojen kaybederek alkoksite dönüşür. Gliserol alkoksit H^-'nin nükleofilik yeniden düzenlenmesiyle 2-hidrokdipropenal ve hidrojene ayrışır ve sonrasında piruvaldehite dönüşür. Son olarak piruvaldehitin yeniden düzenlenmesiyle laktik asit oluşumu gerçekleşir.



Şekil 1.9. Gliserinin homojen katalizörler varlığında kimyasal dönüşümü için önerilen reaksiyon mekanizması (Kishida ve diğ., 2014)

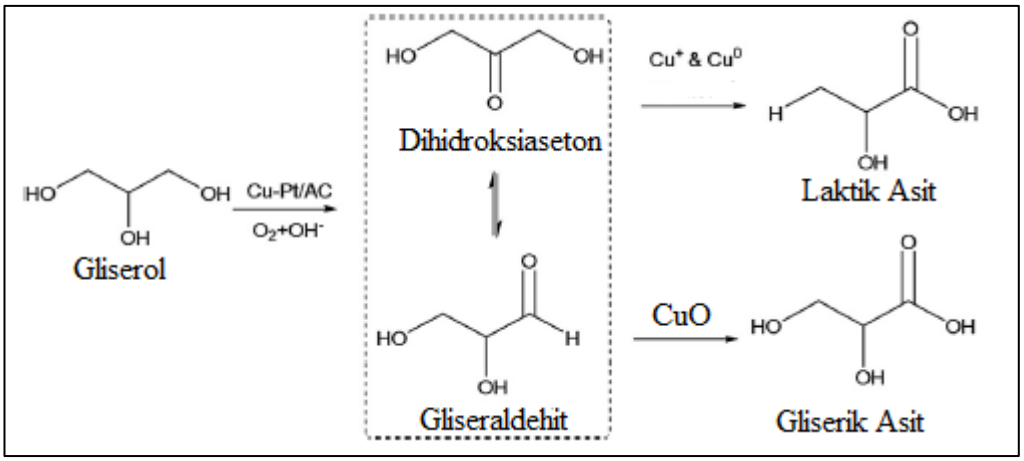
Ftouni ve diğ. (2015) yaptıkları çalışmada önerdikleri reaksiyon mekanizması Şekil 1.10'da verildiği gibidir. Ksihida ve diğ. (2014) çalışmasından farklı olarak, platin yüklü heterojen katalizörler kullanmışlar ve inert atmosfer koşulları altında reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon basamaklarının homojen katalizörlere göre oldukça farklı olduğu görülmektedir.

İlk olarak gliserinin dehidrajenasyonuyla gliseraldehid oluşacağı düşünülmüştür. Daha sonra tepkimenin iki farklı yoldan ilerleyebileceğini ve birinci yoldan ilerlediğinde gliseraldehidin dehidrasyon yoluyla enole sonrasında piruvaldehide ve Canizzarro düzenleşmesiyle laktik asit oluşumunu gerçekleştirmesi beklenmektedir. Reaksiyonun ikinci yoldan ilerlemesi durumunda ise ikinci dehidrojenasyon ile gliserik asit oluşumu ve devamında dehidrasyon ve hidrajenasyon ile laktik asit oluşumu öngörülmektedir.



Şekil 1.10. Gliserinin heterojen katalizörler varlığında kimyasal dönüşümü için önerilen reaksiyon mekanizması (Ftouni ve diğ., 2015)

Zhang ve diğ. (2016b) aktif karbon üzerine platin destekli bakır katalizörler kullanarak alkali ortamda gliserinin oksidasyon tepkimesini gerçekleştirmişlerdir ve Şekil 1.11'de görülen reaksiyon mekanizmasını önermişlerdir. Bu çalışmaya göre, bazik ortamda ki gliserinin dehidrojenasyonu ilk adım olduğu düşünülmektedir ve oluşan ara ürünler dihidroksiaseton ve gliseraldehit birbiriyle denge halinde olup iki farklı yoldan son ürünlere dönüştüğü düşünülmektedir.



Şekil 1.11. Gliserinin heterojen katalizörler varlığında kimyasal dönüşümü için önerilen reaksiyon mekanizması (Zhang ve diğ., 2016b)

Gliserinin oksidasyon tepkimesinde oksijen kullanılması bu yöntemi çevre açısından temiz bir yöntem olmasını sağlar. Bu sayede ılımlı koşullarda yani düşük basınç ve sıcaklıkta gerçekleştirilebilir.

Literatür incelendiğinde gliserinden laktik asit üretimini geliştirmeye yönelik çok sayıda çalışma olduğu göze çarpıyor. Çalışmalar çoğunlukla gliserinin daha yüksek oranda dönüştürülmesi ve laktik asit seçimliliğinin arttırılmasına ve reaksiyon mekanizmasının kesinleşmesine odaklanmıştır. Gliserinin laktik aside dönüşüm reaksiyonu geliştirildiği takdirde, daha önceki bölümlerde bahsettiğimiz iki ana üretim yöntemine alternatif üçüncü bir üretim yöntemi olacağı söylenebilir. Bu yeni üretim tekniğinin ticarileşmesi halinde hem biyodizel endüstrisine olumlu katkı yapacak, hem atık gliserin sorununa çözüm olacak, hem de biyobozunur plastiklerin yaygınlaştırılması sağlanacaktır.

Tablo 1.3'te gliserinden laktik asit üretimi için homojen katalizörler kullanılarak yapılan çalışmalardan bazıları verilmiştir. Tabloda verilen verim değerleri Denklem 1.1'de gösterilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$\frac{\text{Dönüşen Gliserin Yüzdesix Oluşan Laktik Asit Yüzdesi}}{100} \qquad (1.1)$$

Tablo incelendiğinde her ne kadar verimlerin yüksek olduğu görülse de reaksiyonların çok yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde gerçekleştiği göze çarpmaktadır. Bu durumda reaksiyonları gerçekleştirmek için özel reaktörlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Tablo 1.3. Homojen katalizörler kullanılarak gliserinden laktik asit üretiminde elde edilen verimler ve deney koşulları

Kaynak	Katalizör	Deney Koşulları	Verim
Kishida ve diğ., 2014	NaOH	NaOH: 1.25 M T: 300 °C P: 9 MPa	%90
Shen ve diğ. 2009	KOH	T= 300°C P= 90 bar KOH= 1.25 M	%90
Shen ve diğ. 2009	NaOH	T= 300°C P= 90 bar NaOH= 1.25 M	%87,10
Chen ve diğ., 2014	NaOH	T= 300°C P= 86 bar KOH= 1,25 M	%84,61
Chen ve diğ., 2014	NaOH	T= 300°C P= 86 bar NaOH:Gly=0,2 M	%75,54

Homojen katalizörlü hidrotermal sistemlerde sıcaklık ve basıncın yüksek olmasının yanı sıra ortamın bazikliği de yüksektir. Bu koşulları iyileştirmek adına katı katalizörler hazırlanmakta ve etkinlikleri araştırılmaktadır. Literatüre baktığımızda katı katalizörleri, değersiz metallerin kullanıldığı katı katalizörler ve değerli metallerin kullanıldığı katı katalizörler şeklinde iki ana gruba ayırabiliriz. Tablo 1.4'te değersiz metalli katı katalizörlerin kullanıldığı çalışmalara örnekler verilmiştir. Yin ve diğ.(2016) çalışmalarında ZrO_2, MgO ve HAP destekli bakır katalizörler hazırlamışlar ve etkinliklerini karşılaştırmışlardır. Reaksiyonlar 230 °C ve NaOH/Gly molar oranı 1:1,1 olarak seçmişlerdir. Reaksiyonlar paslanmaz çelik basınçlı reaktörde gerçekleştirilmiştir. En yüksek verimi HAP destekli bakır katalizörle elde etmişlerdir. Homojen katalizörlerin kullanıldığı sistemlere göre Bir miktar iyileştirmeler olduğu görülse de sıcaklık ve basınç konusunda yetersiz kalmıştır.

Tablo 1.4. Değersiz metal temelli heterojen katalizörler kullanılarak gliserinden laktik asit üretiminde elde edilen verimler ve deney koşulları

Kaynak	Katalizör	Deney Koşulları	Verim
Yin ve diğ., 2018	Ni/graphite	NaOH/gliserol:1.1:1 T: 230 °C	%89,9
Li ve diğ., 2017	Cu –Zn-Al Cu-Cr	NaOH/gliserol: 1:5 T: 175 °C	%94,9
Moreira ve diğ., 2016	Al_2O_3/Cu ZnO/Cu MgO/Cu	NaOH/gliserol: 1:1 T: 240 °C P: 35 atm	%72
Yin ve diğer., 2016	Cu(16)/HAP Cu(16)/MgO Cu/ZrO_2	NaOH/gliserol: 1,1:1 T: 230 °C	% 81,9

Literatür incelendiğinde değerli metal kullanılarak hazırlanan katalizörlerde çoğunlukla altın, platin, paladyum gibi değerli metallerin çeşitli desteklerle hazırlanmış olduğunu görülmektedir. Bu katalizörlerle yapılmış çalışmalardan bazı örnekler Tablo 1.5'de verilmiştir.

Değerli katalizörlerle yapılan çalışmalarda asıl amaç reaksiyon koşullarını daha ılımlı olacak şekilde iyileştirmektir. Ancak tabloya baktığımızda yüksek verimlerin yine yüksek sıcaklık veya basınçta gerçekleştiğini ve bu parametrelerin iyileştirilmesi konusunda yeterince aşama kat edilemediği söylenebilir.

Tabloda en iyi verimi elde eden Lakshmanan ve diğ. (2013) yaptıkları çalışmada ortam koşullarının da diğer çalışmalara göre daha ılımlı olduğu görülmektedir. Bu çalışmada reaksiyon ortamı için üç boyunlu balon joje tercih edilmiş ve atmosfer basıncı altında, 90 °C'de ortama hava akışı sağlanarak reaksiyon gerçekleştirilmiş. Ayrıca bu çalışma da katalizörün indirgenmesi için geleneksel olarak tercih edilen hidrojen ile indirgemenin yanı sıra gliserin ile indirgeme denenmiş. İndirgeme için farklı oranlarda katalizör/gliserin ortamı hazırlanmış, bu oranın değişmesiyle altın boyutunun değişimi x-ışını difraktometresi ile gözlemlenmiş. Hidrojen ile indirgenen altın parçacıkların 5nm daha küçük olduğu gözlemlenmiş. Aynı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen deneylerde altın parçacık boyutunun küçük olması

oluşan ürünlerin gliserik asit yönüne kaymasında etkili olduğu kaydedilmiştir. Tabloda verilen en yüksek değer %1 Au/CeO_2 katalizörünün gliserin ile indirgenmesiyle elde edilmiştir.

Tablo 1.5. Değerli metal temelli heterojen katalizörler kullanılarak gliserinden laktik asit üretiminde elde edilen verimler ve deney koşulları

Kaynak	Katalizör	Deney Koşulları	Verim
Lakshmanan ve diğ. (2013)	Au/CeO_2	NaOH/Gliserol: 4:1 T: 90 °C P: 1 atm	%81,3
Ftouni ve diğ., 2015	Pt/ZrO_2 Pt/TiO_2	NaOH/Gliserol: 1:1 T: 180 °C P: 30 bar He	%80
Arcanjo ve diğ., 2017	Pt/C Pd/C	NaOH/gliserol: 1:1 T: 230 °C P: Parr reaktörü	%73,3
Zhang ve diğ., 2016a	Pt / AC	LiOH/Gliserol: 1:5 T: 90 °C P: 1 bar	% 69,3
Bruno ve diğ., 2018	Pt/ZnO	NaOH/Gliserol: 1:1 T: 240 °C P: 35 atm	%68
Zhang ve diğ., 2016b	Cu-Pt/AC	LiOH/Gliserol: 1:5 T: 90 °C P: 1 bar	% 55,4
Marquez ve diğ., 2015	Pd/ C	NaOH/Gliserol: 1:1 T: 230 °C P: Parr reaktörü	% 45,5
Shen ve diğ. (2010)	$AuPt/TiO_2$	NaOH/Gliserol: 1:1 T: 90 °C P: 1 atm	% 25,7

Zhang ve diğ. (2016a, 2016b) çalışmalarında platin metalini aktif karbon üzerinde monometalik ve bakır ile bimetalik olarak kullanmışlardır. Eşdeğer reaksiyon koşullarında yapılan bu iki çalışmaya laktik asit kazancı açısından bakıldığında, bakır eklenmesinin laktik asit verimini azalttığı söylenebilir. 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. Yukarıdaki tabloda verilen tüm sonuçlarla beraber incelendiğinde, kullanılan metalin oksitleyici özelliği ve kullanılan desteğin Lewis asit özelliklerinin laktik asit oluşumunu desteklemediği sonucuna varılabilir.

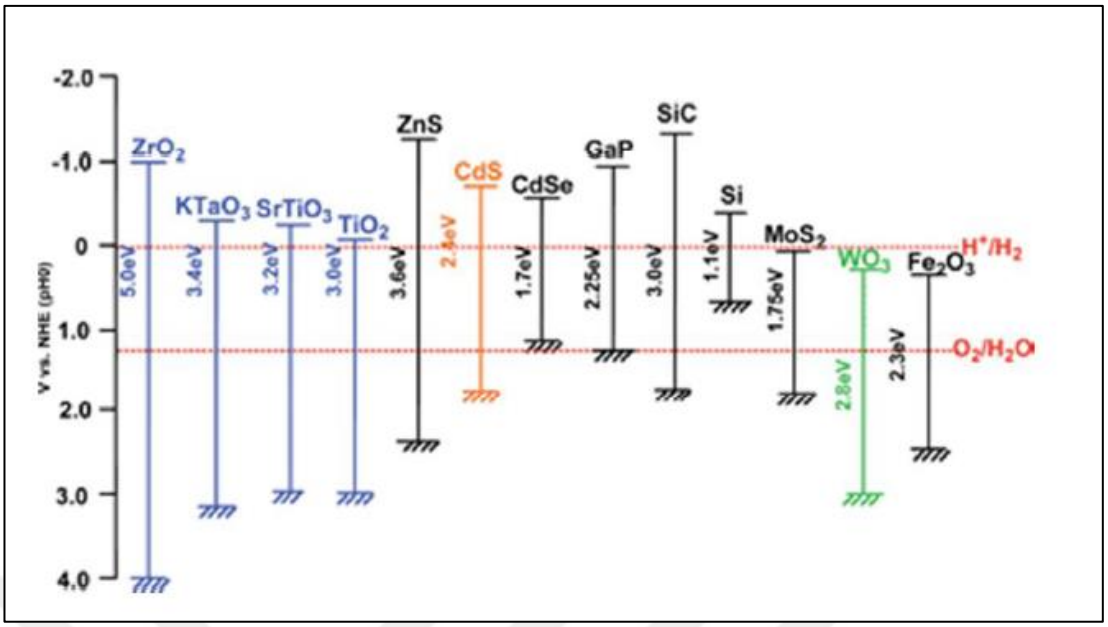
1.5. Fotokatalizör

Fotokatalizör ışık ile aktive olan katalizörlerdir. Isı yerine fotonların termal enerjisi ile reaksiyonların gerçekleşmesine olanak sağlarlar. Yarı iletken malzemeler fotokatalizör özelliği taşırlar. Genellikle oksitleme ve arıtma işlemlerinde kullanılan fotokatalizörler kendi kendilerini temizleme ve çevre dostu olması gibi özellikleriyle oldukça tercih edilir. Normal halde iletken olmayan bu maddelerin, yüksek enerjili dolu orbitallerindeki değerlik elektron bantları ile alçak enerjili boş elektron bantları arasında uygun ışık enerjisi sağlandığında iletim başlar (Akyavaşoğlu Ö., 2018).

Fotokatalitik işlemde temelde ışığın bir katalizör tarafından adsorblanmasına dayanır. Bu durumda elektronların değerlik bandından iletim bandına transferiyle valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşturmasıyla sonuçlanır. Bu transfer sonunda valans bandında oksitleme özelliklerine sahip fotojenere elektron ve iletim bandında da indirgeme özelliklerine sahip fotojenere elektron bırakır. Fotojenere elektron O_2 ile reaksiyona girerek oksijen anyon radikallerini oluşturabilirken, hidroksil radikalleri oluşturmak için su ile reaksiyona girebilir. Üretilen her iki tür de yüksek oksitleme ve indirgeme gücü sergiler, bu nedenle organik molekülleri ayrıştırabilir veya diğer moleküllere dönüştürebilir. (Limpachanangkul ve diğ., 2019).

Yarı iletken özellikteki metal oksitlerin fotokatalizör olarak kullanılması çokça yaygındır. Bant aralığı enerjisi, temel hal bantının en yüksek enerji seviyesi ile iletkenlik bandının en düşük enerji seviyesi arasındaki farktır. Bir malzemenin bant aralığı enerjisi yaklaşık olarak 3 eV ya da daha az ise yarı iletken, 3 ile 4 eV arasında ise geniş aralıklı yarı iletken şeklinde tanımlanmaktadır (Augugliaro ve diğ., 2010).

Şekil 1.12'de yaygın kullanımı olan metal oksit yarı iletkenlerinin bant aralığı - enerji diyagramı verilmiştir.



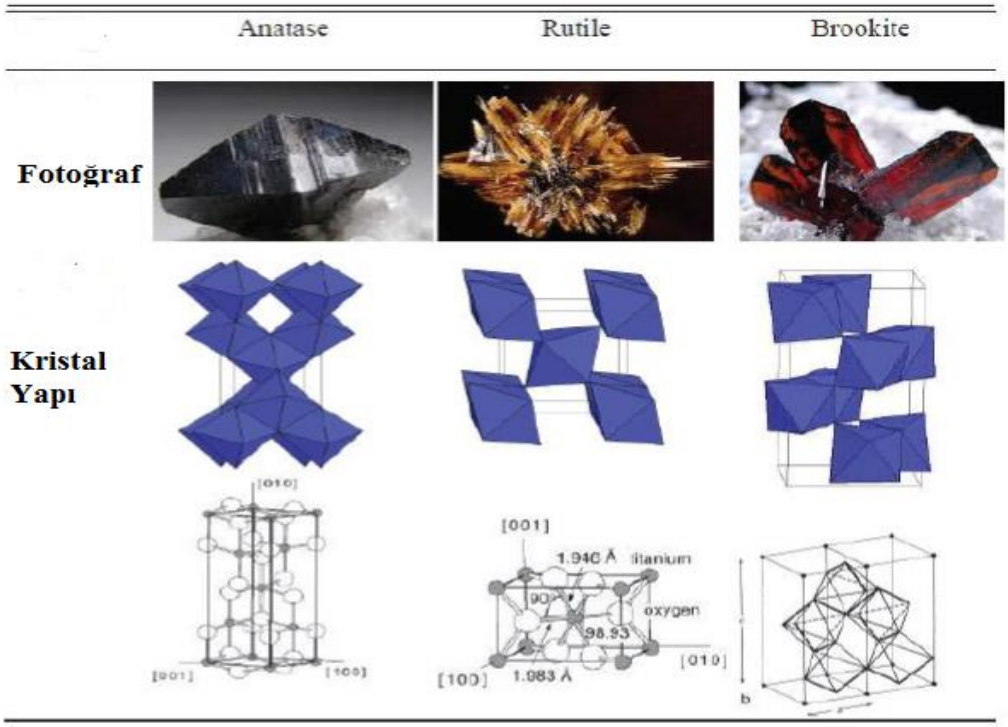
Şekil 1.12. Yaygın kullanımı olan metal oksit yarı iletkenlerin bant aralığı - enerji diyagramı (Highfield, 2015)

Pek çok yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin TiO_2, CdS, Fe_2O_3, ZnO ve ZnS gibi yarı iletkenler verilebilir. Bunlar içerisinden en çok tercih edileni ise TiO_2 (titania) olmaktadır.

Son yıllarda, sahip olduğu yüksek kimyasal kararlılık, kristal faz yapısı, yüzey ve morfolojik özellikleri, düşük maliyetli ve çevreye zararsız oluşu nedeniyle titanyum-dioksit (TiO_2) en iyi fotokatalitik ve fotovoltaik performans gösteren malzemelerin başında yer alır. Sahip olduğu üstün optiksel, elektriksel ve foto-elektrokimyasal özelliklerinden dolayı TiO_2, boya duyarlı güneş pilleri, süperhidrofobik/süperhidrofilik yüzeyler, data depolama cihazları, lityum piller, medikal uygulamalar, gaz sensörleri, fotokatalizler ve süperkapasitörler gibi çok çeşitli alanlarda uygulama potansiyeline sahiptir (Güller Ö., 2018).

TiO_2'nin doğada üç farklı kristal faz yapısı vardır: anataz, brookit ve rutil. Bu fazların kristal yapıları farklı ancak kimyasal formülleri aynıdır. Bu üç yapı TiO_6 oktahedron oluştursa da, TiO_6 konfigürasyonundaki bozulma nedeniyle birbirlerinden farklılık gösterirler. Bu üç TiO_2 kristal formuna ait yapılar bunların şematik gösterimleri Tablo 1.6.'da verilmiştir.

Tablo 1.6. TiO_2 'in farklı kristal faz yapıları (Güller Ö., 2018)



1.5.1. Fotokatalizörlerin üretim yöntemleri

Doğada üç farklı kristal yapıda bulunmasına karşın nano boyutta doğal ve sentetik örneklerde anataz ve brookite fazının fazla olduğu görülmektedir. Anataz fazı rutil ve brookite fazına oranla daha fazla fotokatalitik aktivite göstermektedir. Brookite fazı ise hiç fotokatalitik aktivite göstermemektedir.

Literatürde bildirildiği üzere, TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesi faz yapısına, spesifik yüzey alanlarına, kristalit boyutuna ve gözenek yapısına bağlıdır.

1.5.1.1. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem, inorganik nano yapılı malzemelerin sentezi için basit ve düşük maliyetli bir tekniktir. Bu işlem, bir reaksiyon sistemi (otoklav) içinde, suyun kaynama noktasının üzerindeki bir sıcaklıkta ve çözelti içindeki çözünmüş malzemenin kristalleşmesine neden olabilecek bir basınçta sulu bir çözelti içerir. Bu yöntemde su, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç ortamının yaratılmasında önemli bir rol oynar. Sistem ısıtıldığında, buhar basıncı artar, bu da daha sonra çözeltideki iyon ürünlerini artırır. Bu koşullar altında iyon ürünleri, oda sıcaklığında suda

çözünemeyen kristal oluşumu ile sonuçlanan bir yeniden kristalleşme sürecine tabi tutulur.

Hidrotermal yöntem, parçacıkların şekli ve boyutu üzerindeki iyi kontrolü, uygun çekirdeklenme hızı, boyut dağılımı ve hızlı reaksiyon hızı nedeniyle literatürde şimdiye kadar bildirilen diğer birçok tekniğe göre önemli avantajlar sağlar. Ürünün özelliklerinin ayarlanmasındaki ana faktörlerin ısıtma hızı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi olduğu bilinmektedir.

En büyük dez avantajları ise uzun sentez süresi, yüksek konsantrasyonlu bir NaOH çözeltisine olan ihtiyaç (TiO_2 nanotüpleri NaOH ile kirletme) duyulması gösterilebilir.

1.5.1.2. Kimyasal buhar biriktirme

Buhar biriktirme, buhar halindeki malzemelerin bir katı faz malzemesi oluşturmak için yoğunlaştırıldığı herhangi bir işlemi ifade eder. Bu işlemler normalde çeşitli alt tabakaların mekanik, elektriksel, termal, optik, korozyon direncini ve aşınma direnci özelliklerini değiştirmek için kaplamalar oluşturmak için kullanılır (Byranvanda ve diğ., 2013)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, yüksek kaliteli ince filmlerin ve nano yapıları oluşturmak için yarı iletken endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tipik bir kimyasal buhar biriktirme işleminde, bir öncül gaz veya gazlar, ısıtılmış bir substratı içeren bir bölmeye akar. Adsorblanan türlerin büyüme bölgelerine yüzey difüzyonu ile substrat üzerinde büyütülür ve bu da çekirdeklenme merkezlerinin oluşmasını sağlar.

Bu yöntemde, akış hızı, gaz bileşimi, biriktirme sıcaklığı, basınç ve biriktirme odası geometrisi, biriktirmenin istenen malzemenin nanoformlarını ayarlamak için kontrol edilebildiği anahtar işlem parametreleridir (Byranvanda ve diğ., 2013).

Bu yöntemin avantajları, çok yüksek saflık ve morfoloji üzerinde uygun kontrol ile endüstri düzeyine ölçeklendirmek kolaydır.

Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise yüksek sıcaklık (~ 1000 °C) gerekliliğidir, bu sadece boyutsal veya geometrik bozulmalara değil, aynı zamanda substrat malzemelerinin türüne ilişkin bazı kısıtlamalara da neden olur. Buna ek olarak, işlem sırasında kullanılan gazlar büyük miktarlarda olabilir ve çevreye zararlı olabilir, bu da malzeme üretim maliyetini önemli ölçüde artırabilir (Güller, 2018)

1.5.1.3. Sol-jel metodu

Sol-jel yöntemi TiO_2 nanoyapı içeren ince film ve nanomalzemelerin hazırlanmasında en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu süreç esas olarak, bir sıvı içindeki moleküler öncünün polikondansasyon reaksiyonları ile TiO_2 nanoyapıları için Ti-O-Ti zincirleri gibi bir oksit ağının oluşumuna dayanmaktadır. TiO_2 nano yapısını sentezlemek için, genellikle titanyum alkoksitler veya titanyum halojenürler olan titanyum öncüsünün hidrolizi ile bir çözelti hazırlanır. Bu aşamadan sonra, üç boyutlu çapraz bağlı bir jel elde edilir. Son olarak, kristalize TiO_2, yüksek sıcaklıkta kalsinasyonla oluşturulur. Sol-jel yöntemi, saflık, partikül boyutunun kontrolü, kalınlık ve stokiyometri, kolay işleme ve kompozisyon kontrolü açısından avantajlara sahiptir.

1.5.1.4. Elektrokimyasal anodik oksidasyon metodu

Elektrokimyasal anodik oksidasyon yöntemi, nanoyapıların, özellikle TiO_2 nanotüplerin / çubukların sentezi için kullanılan iyi bilinen bir başka yoldur. Tipik olarak TiO_2 nanorodları, titanyum folyonun hidrojen peroksit solüsyonu içeren inorganik NaX tuzları (X florür iyonu, klorür iyonu ve sülfat iyonu olabilir) ile doğrudan oksidasyonuyla elde edilmiştir. Çözeltiye anodik gerilim uygulandığında titanyum folyo X içeren çözelti içinde çözülür. Daha sonra çökelme yoluyla kristalin TiO_2 oluşur (Byranvanda ve diğ., 2013).

Anodize TiO_2 nanoyapılarının morfolojik yapısı, anodizasyon süresi, uygulanan voltaj, sıcaklık, kalsinasyon parametreleri, su içeriği, pH ve organik katkı maddeleri gibi sentezleme koşulları değiştirilerek ayarlanabilir. Bununla birlikte, TiO_2 nanoyapılarının üretimi için bu yöntemle ilgili çözülmesi gereken birçok sorun vardır. Örneğin, kararlı, verimli ve düşük maliyetli anodik oksidasyon teknolojisi için hala çok daha fazla zorluk mevcuttur (Zhang ve diğ., 2014).

1.6. Gliserinin Fotokatalitik Kimyasal Dönüşümü ile Laktik Asit Üretimi

Fotokatalitik proses şu anda hem gaz hem de su matrislerinde dezenfeksiyon, atık su arıtımı ve su ayırma yoluyla H_2 üretimi ve ayrıca biyokütle, atık veya endüstriyel yan ürünlerin katma değerli bileşiklere dönüştürülmesi gibi geniş bir uygulama yelpazesinde benimsenmektedir. Bunlar arasında, biyokütle atığı veya yan ürünü endüstriyel işlemden yüksek katma değerli bileşiklere dönüştürmek için fotokatalitik işlemin kullanılması sürdürülebilir kalkınma için daha ilginçtir. Bu bağlamda, gliserol ilgi çekicidir çünkü üç hidroksil grubu içerir ve yüksek değerli biyo bazlı bileşiklere dönüştürmek için daha reaktiftir (Limpachanangkul ve diğ., 2019). Fotokatalitik katalizörlerin kullanımı, son yıllarda çeşitli organik bileşikleri istenen ürünlere dönüştürmek için ilgi çekici bir reaksiyon konsepti olarak ortaya çıkmıştır (Dodekatos ve diğ.,2018) .

Maurino ve diğ. (2008) ortam koşulları altında gliserolün fotokatalitik oksidasyonunu ilk rapor eden kişilerdir. Fotokatalizör olarak %80 anataz ve %20 rutile karışım şeklinde bulunan Degusa P25 TiO_2 ile %100 anataz Merck TiO_2 fotokatalizlerini kullanmışlardır ve ayrıca florür anyonlarının yüzey modifikasyonunun etkisini araştırmışlardır. Gözlemlenen ana ürünler dihidroksiaseton ve gliseraldehit olmuştur.

Fotokatalitik gliserin dönüşümü, iki farklı TiO_2 tozu (Anatase Merck ve Degussa P25) kullanılarak çeşitli koşullar altında araştırılmıştır. TiO_2 P25, kenarları pürüzlülüğe sahip prizmatik plaka benzeri nanokristallerden (20-80 nm) oluşur. Nanokristallerin küçük boyutu hesaba katılarak, ihmal edilemeyecek miktarda farklı kusur bölgelerinin (kenar, köşe ve basamak konumlarında) varlığı dikkate alınmalıdır. Hidroksillerin bazıları organik bileşiklerle güçlü bir şekilde etkileşime girer, örn. aldehitler ve asetonitril. P25 OH modeli, florlama ile basitleştirilerek, florür ile tamamen değiştirilen kusurlu bölgelerde hidroksillerin varlığını gösterir. Öte yandan, bozulmamış Merck TiO_2, bant yoğunluğundan ayrı olarak florlanmış P25'e çok benzeyen ve florlamadan biraz etkilenen daha basit bir νOH modeli gösterir. Fotokatalitik işlemin hızı, fiziksel parametrelerin (katalizör yüzey alanı ve partiküllerin boyutu, kusurlu bölgelerin türü ve yoğunluğu, maruz kalan yüzeyler) ve kimyasal parametrelerin (pH, fotoreaktiviteyi doğrudan etkileyen türlerin varlığı

gibi) karmaşık bir etkileşiminden kaynaklanır. Gliserinin hem Merck hem de P25 katalizörleri üzerinde asidik ve nötr süspansiyonlarda ve hava varlığında fotokatalitik dönüşümüne, ana dönüşüm ara ürünleri olarak DHA ve GLA oluşumu eşlik etmektedir.

Sunulan sonuçların birkaç ilginç çıkarımı vardır. Gliserinin fotokatalitik oksidasyonu, üç karbonlu karbonhidrat oluşumuna karşı oldukça seçicidir ve ilgili miktarlarda DHA ve GLA üretilmiştir. Gliserinden en yüksek DHA ve GLA'ya dönüşümü, yaklaşık % 100 verimle pH 7'de TiO_2 P25 üzerinde ve pH 3'te florlanmış katalizörler üzerinde elde edilmiştir.

TiO_2'nin florlanması, gliserolün dönüşümü üzerinde ilgili etkilere sahiptir. Florür ile tamamen değiştirilen kusurlu bölgelerde daha yüksek yoğunluklu yüzey OH varlığı nedeniyle, florlamanın etkisi Degussa P25 tozları üzerinde daha büyüktür. Gliserinin bozulmamış P25'e göre fotokatalitik dönüşüm hızı, substrat konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak keskin bir maksimum ile karakterize edilir. Bu kinetik kanıtlar, substrat aracılı rekombinasyon süreçlerinin (geri reaksiyonlar) varlığıyla uyumludur ve bunların fotokatalizde çok önemli bir rol oynadığını gösterir.

P25 TiO_2'nin kendine özgü özelliklerinin çoğu, katalizörün yüzey özelliklerinin uygun şekilde değiştirilmesiyle maskelenebilen çeşitli aktif alanların varlığına atfedilmelmiştir. Bu modifikasyonlar, fotokatalitik işlemin seçiciliğini büyük ölçüde etkiler. İşlemin kinetiği ve seçiciliği, katalizörün yüzey özelliklerine bağlıdır.

Farklı gliserol konsantrasyonları ile P25 üzerinde gerçekleştirilen fotokatalitik reaksiyonlarda özel bir davranış gözlemlenmiştir. Düşük gliserol konsantrasyonları için, daha yüksek konsantrasyonlarda güçlü bir düşüş ile ilk reaksiyon hızında bir artış gözlenmiştir. Bu durum, P25'teki farklı reaksiyon bölgelerine atfedilmiştir. Fotokatalizör yüzeyinin florlanması, bu aktif bölgeleri bloke edebilir, böylece düşük gliserol konsantrasyonlarında yüksek reaksiyon hızı gözlemlenmemiş, ancak yüksek konsantrasyon rejiminde 5 kat artış göstermiştir.

Başka bir çalışmada, aynı grup, gliserolün, ürün oluşumundaki çeşitliliği nedeniyle TiO_2 fotokatalizörler üzerindeki farklı oksidasyon mekanizmalarını araştırmak için

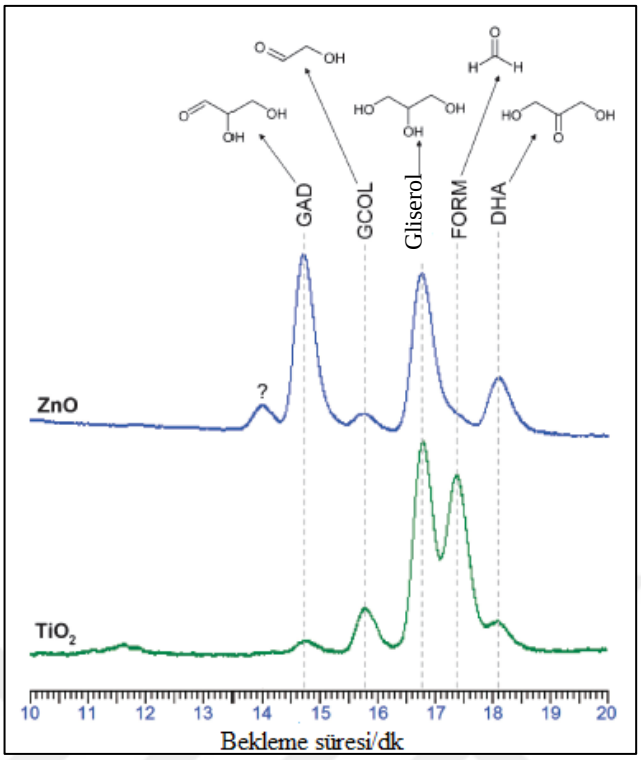
uygun bir prob molekülü olduğu gerçeğini vurgulamıştır. Gözlenen fotokatalitik sonuçlar, farklı yüzey komplekslerinin temelinde rasyonelleştirilmiştir.

Zhang ve arkadaşları (2013), görünür ışık ışıması altında gliserinden dihidroksiaseton oluşumu için seçici bir fotokatalizör olarak Bi_2WO_6'nın kullanarak aerobik seçici oksidasyon tepkimesini ilk bildirenlerdir. Dihidroksiaseton, reaksiyon süresinde varyasyonla hidrotermal işlemle hazırlanan farklı Bi_2WO_6 fotokatalizörlerine göre 5 saatlik reaksiyon süresinden sonra genellikle yüksek verimlerde (% 80 ila 87) oluşmuştur. Aynı zamanda daha yüksek gliserol konsantrasyonları ile gerçekleştirilen reaksiyonlar, yüksek dihidroksiaseton verimleri ile sonuçlanmıştır.

Özetle Bi_2WO_6 katalizörler ısıl işlemden geçirilerek farklı morfolojilerde katalizörler oluşturulmuş ve katalizör aktiviteleri fotonla üretilen elektron boşluk çiftlerinin süreleri ile uyumluluğu saptanmıştır. Yüzey alanı ve porozitenin fotokatalitik oksitlemede ihmal edilebilir olduğu belirtilmiştir. Sulu ortamda nitrojen ile yapılan çalışmada oksijenin tepkimede kullanılan asıl oksitleyici olduğu fakat O_2-ve H_2O_2 oluşturarak tepkimeye katıldığı vurgulanmıştır.

Hermes ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada gliserinin fotokatalitik seçici oksidasyonunu ile ana ürünleri belirlemek amacıyla ZnO katalizörünü kullanmışlar ve buldukları sonuçları ticari olarak temin ettikleri TiO_2 katalizörü ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırmışlardır.

Reaksiyon 30 °C sıcaklıkta UV ışığı altında 30 dakika reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Reaktör soğuk su banyosu içerisine yerleştirilmiş ve reaksiyon süresi boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon ortamı 30 mL olarak belirlenmiştir ve reaksiyon ortamında 1mM gliserol, 1g/L katalizör bulunmaktadır. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti santrifüj edildikten sonra katalizörü ayırmak amacıyla süzülmüştür. Sonuçların değerlendirilmesi için HPLC cihazında analiz edilmiştir. HPLC cihazından elde edilen kromatogram Şekil 1.13'te verilmektedir.



Şekil 1.13. Gliserinin fotokatalitik oksidasyon kromatogramı (Hermes ve diğ., 2014)

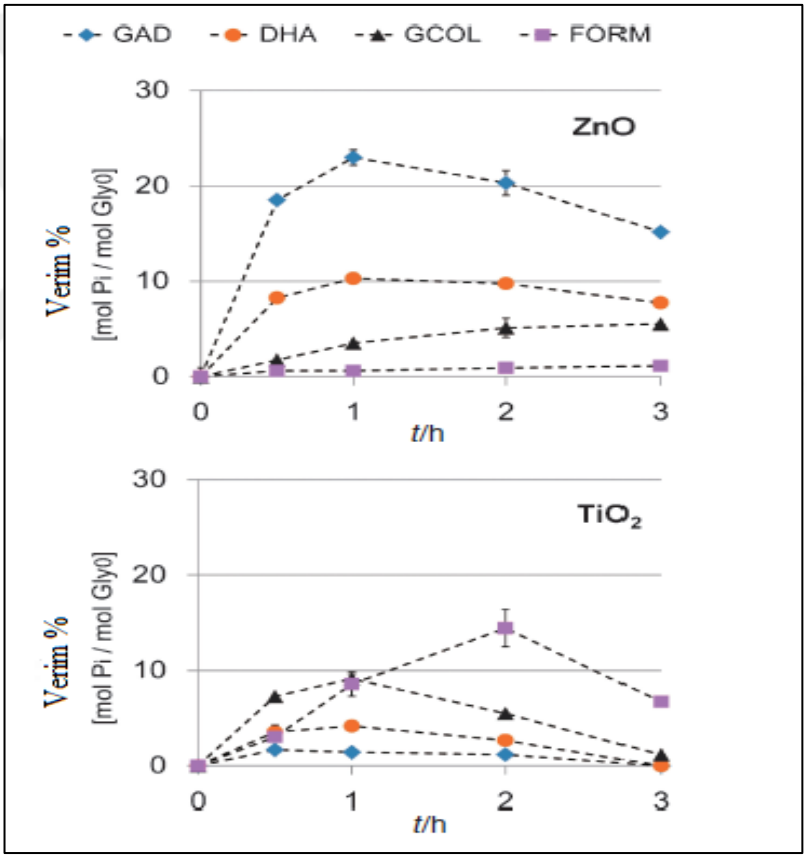
Şekil 1.13'de, ZnO ve TiO_2 kullanılarak reaksiyon çalışmalarından elde edilen kromatogramlar arasındaki bir karşılaştırmayı göstermektedir. ZnO ve TiO_2'nin farklı ürünlere seçici olduğu açıktır. ZnO, karbon zincirinin korunduğu DHA ve gliseraldehit (GLA) gibi birincil oksidasyon ürünlerine karşı daha yüksek seçicilik sergilemiştir. Öte yandan TiO_2, glikolaldehit ve özellikle formaldehit gibi karbon zinciri parçalanmış ürünler için daha yüksek seçicilik sergilemiştir.

ZnO, gliseraldehit ve dihidroksiaseton gibi karbon zincirinin korunduğu ürünler için daha yüksek seçicilik göstermiştir. TiO_2, formaldehit ve glikolaldehit gibi gliserol molekülünün bölünmesinden daha fazla ürün üretmiştir. ZnO katalizörü ile TiO_2'den yaklaşık 16 kat daha fazla GLA ve 2,5 kat daha fazla DHA elde edilmiştir. Gliserolün fotokataliz yoluyla oksidasyonu son zamanlarda bu proseslere potansiyel bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır ve araştırmaya değerdir.

Bu sonuçlardan yazarlar, karbon zinciri bölünmesinden oluşan ürünlerin yüzeydeki boşluklarla (doğrudan fotokataliz) reaksiyonun ilişkili olduğu ve zincirin korunduğu ürünlerin • OH radikalleri tarafından oksidasyonla ilişkili olduğu sonucuna varmıştır

ZnO kullanıldığında, fotokatalizin çoğunlukla dolaylı mekanizma ile meydana geldiği sonucuna varılabilir.

Adsorpsiyon, bir mekanizmayı veya diğerini tercih etmede önemli bir rol oynuyor gibi göründüğünden, bu yarı iletkenlerin farklı davranışları kısmen bu ticari numunelerin spesifik yüzey alanlarıyla ilgili olabilir (ZnO için 5 m^2g^{-1} ve TiO_2 için 50 m^2g^{-1}). TiO_2'nin yüksek yüzey alanı, gliserol moleküllerinin daha yüksek adsorpsiyonuna katkıda bulunur ve böylece doğrudan fotokatalize daha duyarlı hale gelir. Öte yandan, ZnO yüzey alanı önemli ölçüde daha küçüktür; dolayısıyla gliserin adsorpsiyonu büyük ölçüde azalır.

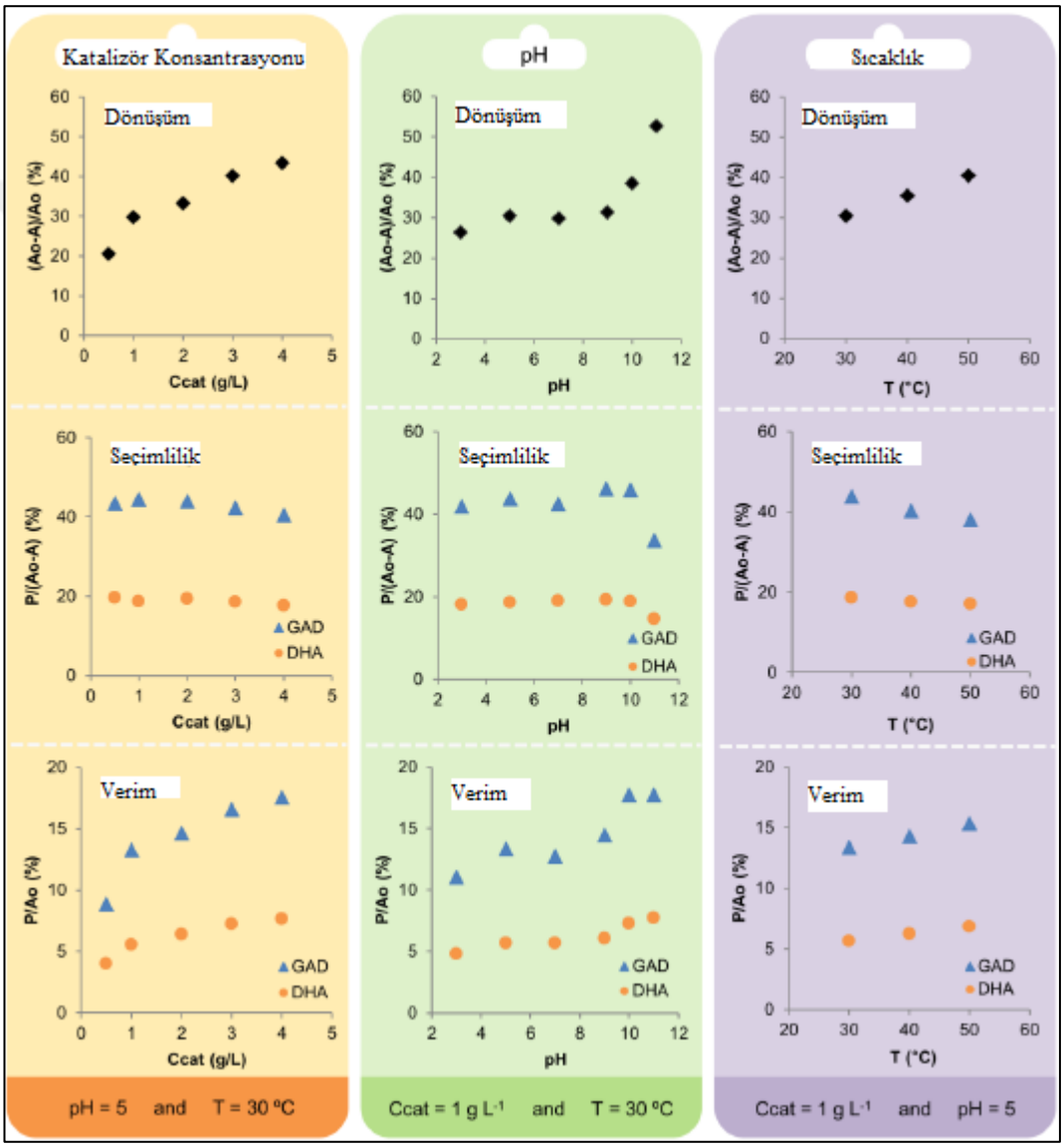


Şekil 1.14. TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin ürün verimleri (Hermes ve diğ., 2014)

Şekil 1.14'de, her iki yarı iletken için ürün veriminin zaman sürecini göstermektedir. Burada her verim, başlangıçta eklenen gliserol miktarı temelinde belirli bir ürünün yüzdesini temsil eder. Bu değişken ayrıca reaktör içindeki her bir ürünün göreceli konsantrasyonu hakkında bir fikir verir. ZnO için maksimum GLA verimi, beslenen her 100 mol gliserol molekülü için 23 GLA molekülüdür. TiO_2 durumunda bu sayı 2

moleküle ulaşmamıştır. Sonuç olarak, ZnO, TiO_2'den yaklaşık 16 kat daha fazla GLA ve 2,5 kat daha fazla DHA verir.

Şekil 1.15'de Hermes ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları diğer bir çalışmada sıcaklık, katalizör miktarı değişimi ve pH değişimi sonucunda gliserol dönüşümü, gliseraldehit ve dihidroksiaseton seçimliliği ve verim değerlerinin değişimini gösteren grafikler verilmektedir.



Şekil 1.15. Katalizör miktarı, pH ve sıcaklık ile dönüşüm, seçicilik ve verim davranışının değişimi A0: [gliserol] 0 dakikada, A: [gliserol] 60 dakikada ve P:[ürün] 60 dakikada. (Hermes ve diğ., 2015)

Hermes ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışmada ise üç karbonlu ürünlerinin (gliseraldehit - GLA ve dihidroksiaseton - DHA) dönüşümü, seçiciliği ve verimi

üzerindeki etkilerini değerlendirerek, ZnO için ana reaksiyon parametrelerini, yani katalizör konsantrasyonu, başlangıç pH'ı ve sıcaklığı incelemişlerdir. Testler bir kesikli reaktörde UV ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon ürünleri HPLC ile analiz edilmiştir. Parametreler ayrı ayrı değiştirildiğinde, gliserol dönüşümü ve üç karbonlu verimi katalizör miktarı, pH ve sıcaklıktaki artışla arttığı görülmüştür, ancak üç karbonlu seçiciliği pratik olarak değişmeden kalmıştır. Deney tasarımında parametreler eşzamanlı olarak değiştirildiğinde, parametreler arttıkça dönüşüm de artmıştır, böylece pH, dönüşüm için en önemli değişken iken hem GLA hem de DHA'nın seçiciliği için sıcaklık önemli bir değişken olmuştur. Katalizör miktarı 4g/L, pH 11 ve sıcaklık 50 ° C olduğunda 1 saatlik reaksiyon sonunda elde edilen optimum sonuç %65 olmuştur.

Daha yüksek başlangıç pH değerlerinde, esas olarak dönüşümde daha güçlü bir etki fark edildi. Daha yüksek pH ve dolayısıyla daha yüksek –OH konsantrasyonu, elektron deliklerinin (h +) yakalanmasını artırarak, daha yüksek oksidasyondan (ve dönüşümden) sorumlu olan daha fazla OH radikali üretir. Muhtemelen hedef ürünlerin daha yüksek oksidasyonundan da sorumludurlar, pH 11'de gözlemlenen seçicilik düşüşünü yansıtırlar. Fotokatalitik işlemlerde sıcaklığın çok önemli olmadığı bilinmektedir. Seçicilik açısından, sıcaklık olumsuz bir etkiye neden olmuş ve özellikle GLA seçiciliğinde bir düşüşe neden olmuştur.

Gliserolün katma değerli ürünlere fotokimyasal dönüşümünü sağlamak için başka bir yaklaşım, genel olarak fotokataliz ve diğer uygulamalar alanında büyük ilgi gören plazmonik fotokatalizörlerin kullanımıdır. Prensip, (çoğunlukla) asil metal nanopartiküllerin plazmonik özelliklerinin kullanımına dayanır, bu da görünür ışık emilimi ve yarı iletkene enerji transferi ile sonuçlanır (Dodekatos ve diğ.,2018). Dodekatos ve diğ. (2018) nötr koşullar altında sulu fazda gliserol oksidasyonu için Au/TiO_2 katalizörlerinin katalitik performansının, reaksiyon çözeltisinin görünür ışıkla ilave aydınlatılmasıyla arttırılmasının mümkün olduğunu göstermiştir. Bu bağlamda, reaksiyon işlemi sırasında görünür ışık ışıması, gliserik asit, glikolik asit ve dihidroksiaseton gibi katma değerli ürünler elde etmek için termokatalitik gliserol oksidasyonunu kolaylaştırmaya yardımcı olur. Karanlıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarla karşılaştırıldığında, görünür ışık ışımasının gliserol dönüşümünü

birkaç kat artırabildiğini göstermektedir. Dihidroksiasetona karşı yüksek seçicilik elde edilmiştir.

Fotokatalitik işlem için bir reaksiyon mekanizması ve bir gliserol oksidasyon yolu önermişlerdir. Görünür ışık ışınlamasının Au nanopartikülde sıcak elektronlar oluşturması ve bu elektronların TiO_2'in iletim bandına aktarılması beklenir. Au nanopartikülde kalan pozitif delikler, yarı iletkenlerin değerlik bandında oluşturulan yüksek oksidasyon potansiyeline sahip deliklere kıyasla daha hafif oksidasyon koşulları altında gliserolün oksidasyonuna katılabilir. Elektronlar, süperoksit radikalini oluşturan adsorbe edilmiş moleküler oksijene ve ardından hidrojen peroksite aktarılır. Aslında, karanlıkta gerçekleştirilen reaksiyonlara kıyasla ışınlanmış reaksiyonlar için artan hidrojen peroksit konsantrasyonunun, aktivitede bir artış gözlemlemek için çok önemli olduğunu gösterilebilir.

Yukarıda bahsettiğimiz literatür bilgisine dayanarak gliserolden laktik asit asit üretimi için fotokatalizörlerin kullanımın geliştirilmeye açık olduğu ve bu konu ile ilgili yapılacak olan çalışmaların literatüre ciddi önem kazandıracağı tespit edilmiştir. Bu amaçla hidrotermal yöntemle hazırlanan TiO_2 destek malzemesi hazırlanmış üzerine kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile farklı oranlarda Al_2O_3 emdirilerek fotokatalizörler hazırlanmıştır. Gliserinden laktik asit dönüşümü reaksiyonunu etkileyen pek çok parametre vardır. Bu çalışmada en ılımlı koşullarda en yüksek gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliği hedeflendiğinden literatür bilgisinden de faydalanarak bir reaksiyon sistemi oluşturulmuştur.

Hazırlanan bu katalizörler için farklı deney parametrelerinin etkileri incelenmiştir. İncelenen parametreler gliserin dönüşümü, laktik asit seçimliliği ve verim açısından değerlendirilmiştir. Hazırlanmış olan katalizörlerin karakterizasyonları yapılmış ve sonuçları yorumlanmıştır. İncelenen deney parametreleri doğrultusunda en ılımlı koşullarda en yüksek gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliği elde edilmeye çalışılmıştır. İleri de yapılabilecek çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Katalizör hazırlama esnasında ve reaksiyonlar boyunca kullanılan kimyasal malzemeler ve üretici firma bilgileri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kullanılan kimyasalların isimleri, kısaltmaları ve üreticileri

Kimyasal Malzeme	Kimyasal Kısaltması	Üretici Firma
Titanyum dioksit	TiO_2	Acros
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Hidroklorik asit	HCl	J.T. Baker
Alüminyum nitrat	$Al(NO_3)_3$	Merck
Gliserin	$C_3H_8O_3$	Merck
Silikon yağı	-	Ultrakim
Oksijen	O_2	Linde Gaz
Sülfirik Asit	H_2SO_4	Merck
Laktik Asit	$C_3H_6O_3$	Merck

2.2. Katalizör Hazırlama, Deneyler ve Analizlerde Kullanılan Ekipmanlar

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

Tablo 2.2. Kullanılan ekipmanların isimleri ve marka - modelleri

Ekipman Adı	**Ekipmanın marka - modeli**
Kül fırını	Protherm - PLF 120/5
Ultrasonik banyo	Bandelin Sonorex
Vakum pompası	Knf Neuberger - NO22AN.18
Persitaltik pompa	Isolab Laborgerate GmbH - V125S110
pH metre	Jenway
Deiyonize su üretici	MP Minipure Dest
Manyetik karıştırıcı	Wisestir- MSH-20D
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR HeiTech
UV Işığı (254 nm)	LightTech – GPH467T5L/4
Teflon Kaplı Reaktör	-
Kurutma fırını (etüv)	Memmert UN55
Terazi	Shimadzu – ATX224
XRD	Rigaku Miniflex II
HPLC	HP Agilent 1100
Organik asit kolonu	Biorad HPX-87H
TEM	Jeol 2100F HRTEM

2.3. Katalizör Hazırlama Düzeneği

Bu çalışmada, kuruluğa kadar emdirme yöntemi kullanılarak, TiO_2 destekler üzerine farklı oranlarda Al_2O_3 yüklenerek katalizörler hazırlanmıştır. İlk olarak destek malzemeleri hidrotermal yöntem ile hazırlanmış ve daha sonra ise aktif kısım olan Al_2O_3 eklenmiştir. Son olarak ise katalizörler kalsine edilmiştir.

2.3.1. Titanyum dioksit destek maddesinin hazırlanması

Ticari olarak alınan titanyum dioksit maddesi yüzey alanını arttırmak ve nanotüp formuna getirebilmek amacıyla hidrotermal işleme tabi tutuldu. Bu yöntem ile hazırlanan katalizörlerin listesi Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Hazırlanan katalizörlerin listesi

Hazırlanan Katalizörler
% 2.5 Al_2O_3-TiO_2
% 5 Al_2O_3-TiO_2
% 7.5 Al_2O_3-TiO_2
% 10 Al_2O_3-TiO_2

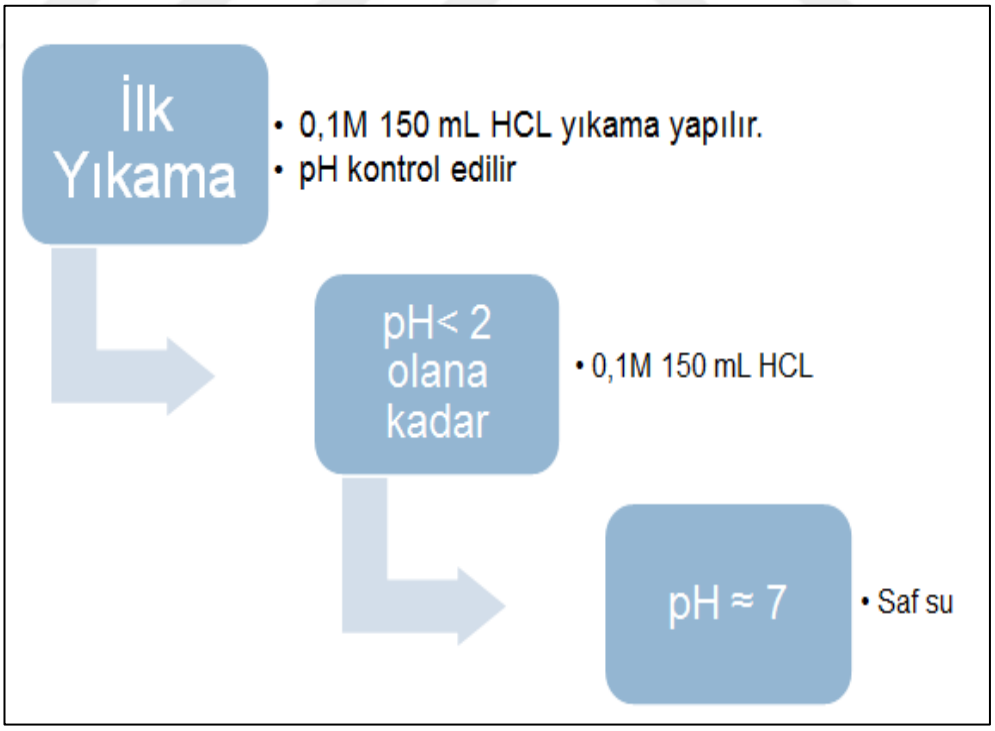
Ticari olarak temin edilen titanyum dioksit maddesi hidrotermal yöntem ile nanotüp formuna getirilmiştir. Bu işlem için 150 mL 10 M NaOH çözeltisi hazırlandı ve 1.5 g TiO_2 katısı üzerine ilave edildi. Karışım manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırıldıktan sonra ultrasonik banyoda da 15 dakika karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra karışım, içi teflon kaplı basınçlı reaktöre konuldu. Reaktörün ağzı kapatıldı ve manyetik karıştırıcıda 130 °C'de ve 500 rpm karıştırma hızıyla 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu işlem tamamlandıktan sonra karışım vakumlu süzme seti yardımıyla süzüldü. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra ilk süzüntünün pH'ı ölçüldü. Şekil 2.1'de hidrotermal yöntem ile TiO_2 destek malzemesinin hazırlanışı gösterilmektedir.

Elde edilen ilk süzüntünün pH'ı genellikle 10'nun üzerinde olmaktadır. Bu pH'ı düşürebilmek amacıyla 0.1 M HCl asit ile yıkama işlemi yapıldı. Her yıkamadan sonra süzüntünün pH ölçümüne devam edildi. pH yaklaşık olarak 2 olduğunda saf su ile yıkama işlemine geçildi ve pH 7 olana kadar saf su ile yıkama işlemine devam edildi. Yıkama işlemi tamalandıktan sonra kurutma ve kalsinasyon gerçekleştirildi. .hazır hale gelen destek malzemesi aktif ağzı kapalı kap içerisine alınarak desikatörde saklandı.



Şekil 2.1. TiO_2 destek malzemesinin hidrotermal yöntem ile hazırlanması

Şekil 2.2'de yıkama işleminin adımları şematize edilmiştir.



Şekil 2.2. TiO_2 destek malzemesinin yıkanması

İstenilen pH elde edildikten sonra destek malzemesi 110 °C'de 16 saat boyunca etüvde kurutuldu. Kurutma işlemi bittikten sonra fırına alındı ve 400 °C'de 3 saat boyunca kalsinasyon yapıldı.

2.3.2. Kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle katalizör hazırlanması

Bu çalışma için hidrotermal yöntem ile hazırlanan TiO_2 destek malzemesi üzerine Al_2O_3 aktif maddesi emdirme yöntemiyle yüklenerek katalizörler hazırlanmıştır. Bu yöntem için öncelikle destek maddesinin su tutma kapasitesinin hesaplanması gerekmektedir. Bu nedenle hazırlanan destekten bir örnek test tüpü içerisine alınarak kuru tartım yapılmış ve ağırlıkları kaydedilmiştir. Daha sonra üzerine bir miktar saf su eklenmiş ve 5000 dev/dk'da 5 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Faz olarak ayrılan numuneden, su pipet yardımıyla alınmış ve ıslanan destek malzemesinin tekrar tartımı yapılmıştır. Islak ve kuru tartımların farkı alınarak kuru ağırlığa bölünmüştür. Ağırlıkça kaç katına kadar su tutabileceği oransal olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamaların detaylı bir şekilde anlatımı Ek-A'da verilmektedir.

Su tutma kapasitesi hesaplandıktan sonra, destek malzemesi üzerine %2.5, %5, %7.5, %10 Al_2O_3 olacak şekilde alüminyum nitrat çözeltisi emdirilmiştir. İlk olarak emdirilecek çözeltiyi hazırlamak için, elde etmek istediğimiz son katalizör miktarına göre yapılan hesaplamalar sonucunda destek üzerinde olmasını istediğimiz Al_2O_3 miktarı için su tutma kapasitesine göre saf su ile hesaplanmış alüminyum nitrattan çözelti hazırlanmıştır.

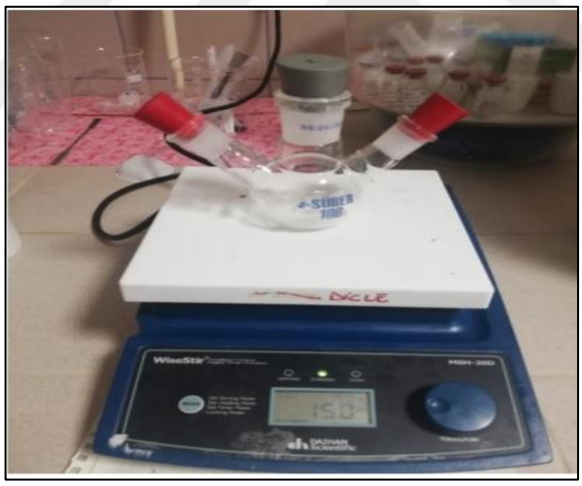
Katalizörde kullanılacak olan kuru destek maddesi, belirlenen miktarda tartılarak ultrasonik banyoda 15 dakika boyunca, hava geçirmez bir kapta içinde ve vakum altında çalkalanmıştır. Daha sonra hazırlanan alüminyum nitrat çözeltisi 1 mL/dk hızla, ultrasonik banyoda ve vakum altında desteğe aktarılmıştır. Aktarım tamamlandıktan sonra 45 dakika daha ultrasonik banyoda ve vakum altında örnekler çalkalanmıştır.

Emdirme işlemi tamamlanan katalizörler 100°C'de 16 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutulan katalizörler 3 saat 400°C'de kül fırınında kalsine

edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında katalizörler soğutulduktan sonra şişelenip etiketlenerek saklanacakları desikatöre aktarılmıştır.

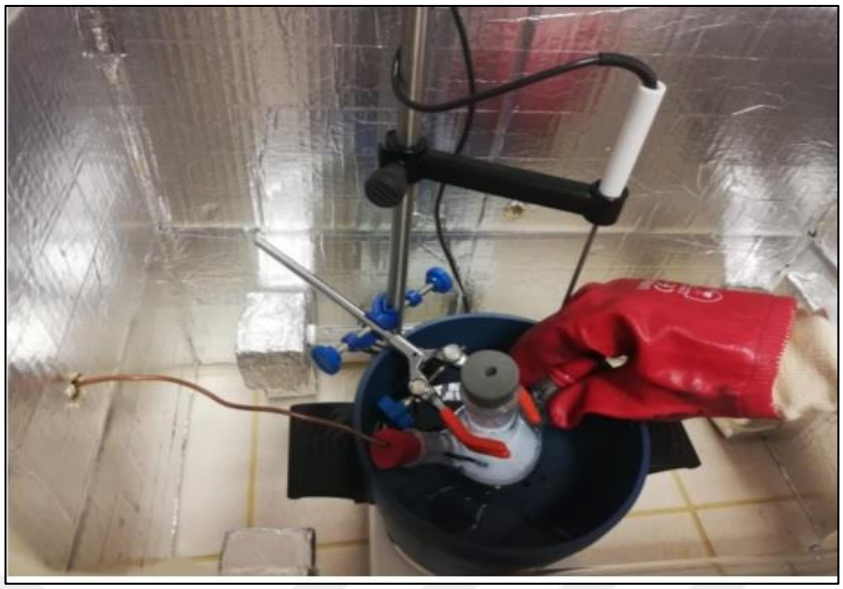
2.4. Tepkime Düzeneğinin Hazırlanması

Öncelikli olarak hazırlanan katalizörlerin etkinliğinin arttırılması amacıyla, reaksiyon öncesi indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Literatürde genellikle hidrojen ile indirgeme yapıldığı görülmektedir. Ancak 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. Sonuçta, gliserin ile indirgemenin hidrojen ile indirgemeden açıkça üstün olduğu görülmüştür. Bizde bu çalışmadan yola çıkarak saf gliserin içerisine direkt olarak 0.25 g katalizör ekleyerek, üç boyunlu balon jojede 24 saat boyunca 250 dev/dk karıştırarak katalizörümüzün indirgenmesini sağladık. İndirgenen katalizör doğrudan reaksiyon ortamına alındı.



Şekil 2.3. İndirgeme işlemi

Bu çalışmada amacımız ılımlı koşullarda yüksek gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliği için hazırlanmış olan farklı Al_2O_3 yüklemeleri yapılmış dört ayrı katalizör denenmiştir. 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 UV ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Reaktör olarak 3 boyunlu balon joje tercih edilmiş olup termokupl ile ölçüm alınmış ve bir boyun ise atmosfere açık bırakılmıştır. Anlatılan tepkime düzeneği Şekil 2.4'de gösterilmektedir.



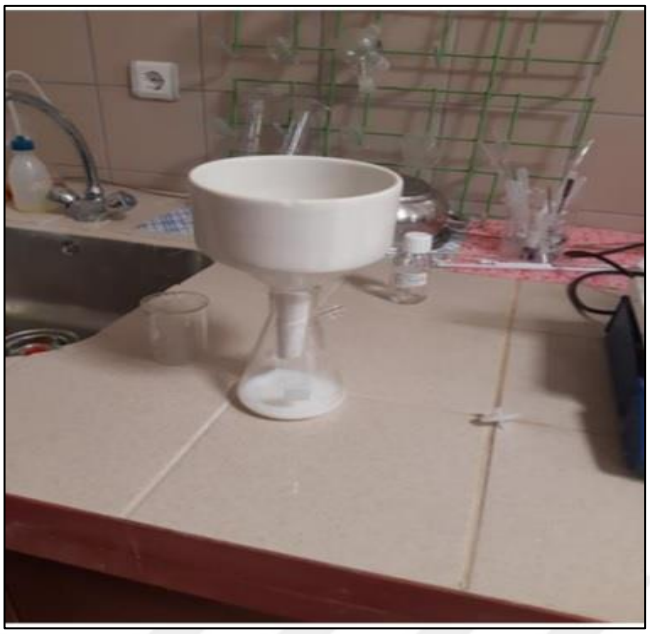
Şekil 2.4. Deney düzeneği

Reaksiyon ortamı için sıcaklık 90°C ve basınç 1 atm olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın sabit tutulması amacıyla ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde silikon yağı kullanılarak reaktör bu silikon banyosu içerisinde sabitlenmiştir.

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 ve termokupl sıvıyı ortalayacak şekilde konumlandırılmıştır. Cihazın termokuplu reaksiyon ortamını 90°C okuduğu andan itibaren 4 saatlik reaksiyon süresi başlatılmış ve 4 saat sonunda manyetik karıştırıcı üzerinden alınan balon joje içerisindeki çözelti önce filtre kağıdından geçirilmiş daha sonra 0,25µm çaplı filtreli şırınga yardımıyla süzülmüştür.

Reaksiyon sonunda elde edilen çözeltinin süzme işlemi Şekil 2.5'de gösterilmektedir. Filtre kağıdı ile süzme işleminden sonra 0,25 µm çaplı filtreli şırınga ile süzülmüştür. Alınan süzüntü direkt olarak HPLC cihazında analize alınmıştır. Reaksiyon ortamının hazırlığı ile ilgili hesaplama detayları Ek-B'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Süzme işlemi

2.5. Katalizör Karakterizasyonu

Önceki bölümlerde detaylı bir şekilde hazırlanışı verilen katalizörler çeşitli görüntüleme yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bu karakterizasyonlar için X-ışını Difraktometresi (XRD) ve Transmisyon Elektron Mikroskopisinden (TEM) yararlanılmıştır.

2.5.1. X-ışını Difraktometresi

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. Hazırlanan tüm katalizörler için XRD analizi yapılmıştır. Bu analiz için Kocaeli Üniversitesi Teknopark alanında bulunan Rigaku Miniflex II cihazı kullanılmıştır.

2.5.2. Transmisyon Elektron Mikroskopisi

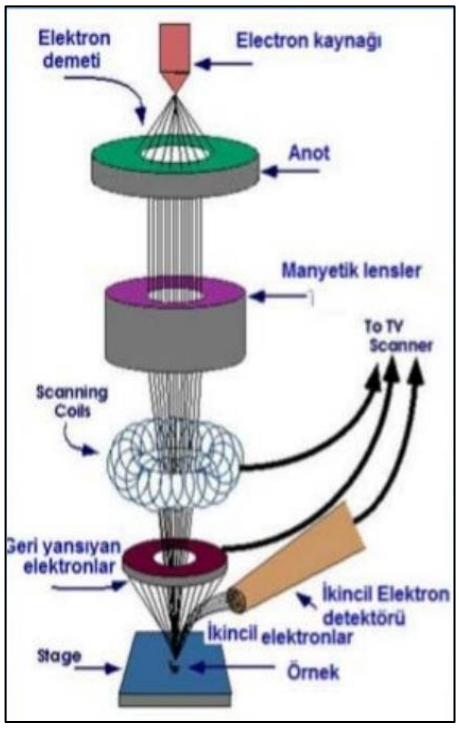
Geçirimli Elektron Mikroskobu, görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel bir malzeme karakterizasyon cihazıdır.

Bir başka deyişle, nanometre mertebesinde çok küçük ve ince alanlardan, milyon katı büyütmelerde malzemenin kristalagrofik ve morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasını olanaklı kılan bir tekniktir.

Taramalı Elektron Mikroskopisi'nde, elektron kaynağından koparılan elektronlar vakum altında bulunan bir kolonda toplayıcı mercekler yardımıyla numune üzerine düşürülmekte, numune yüzeyinde bulunan atomlarla elektron demetinin etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan parçacıklar ve x-ışınları detekte edilerek, incelenmekte olan örneğin topoğrafyası ve kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinilmektedir.

Yüzey atomlarından saçılan ikincil elektronlar örnek yüzeyi hakkında bilgi verirken, geri saçılan elektronlar farklı kimyasal kompozisyonlara sahip bölgeler arasındaki kontrast farkı vasıtasıyla örnek yüzeyindeki elementer farklılıkları tespit etmede kullanılırlar.

FEG elektron tabancalı, 80-200 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan JEOL marka JEM 2100F model Geçirimli Elektron Mikroskobu ile yüksek çözünürlüklü görüntüleme gerçekleştirilmiştir. Bu analiz ODTÜ merkez laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.6. TEM cihazı

2.6. Gerçekleştirilen Çalışmalar

Gliserinden laktik asit üretim esnasında reaksiyonun basınç ve sıcaklık koşullarının iyileştirilmesinin yanında aynı zamanda gliserinin dönüşüm yüzdesi arttırılırken bu dönüşümün laktik asit seçimliğini arttıracak şekilde ilerlemesinin amaçlandığı bu çalışmada Al_2O_3 aktif maddesi TiO_2 destekler üzerine emdirilerek katalizörler hazırlanmış ve denenmiştir. Literatüre bakıldığında kullanılan katalizörün, sıcaklığın, basıncın ve ortamın bazikliğinin direkt olarak reaksiyon verimine etki ettiği gözlemlenmiştir. Bu durumlar göz önünde bulundurularak reaksiyon sıcaklığı 90°C seçilmiş ve atmosferik basınç altında reaksiyon ortamı oluşturulmuştur. Ayrıca ortam 4 mol NaOH için 1 mol gliserin olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Çalışma kapsamında beş farklı deney parametresi incelenmiştir. Bu çalışmada denenmiş olan parametrelerden ilki reaksiyona oksijen beslemesinin etkisinin incelenmesi olmuştur. Daha sonra aynı katalizör önce indirgeme yapılmadan daha sonra da gliserin ile indirgeme işlemi yapılarak reaksiyon gerçekleştirilmiş ve indirgemenin etkisi incelenmiştir. Elde edilen en iyi sonuçlara göre bir diğer parametre olarak farklı oranlarda Al_2O_3 ile hazırlanan ağırlıkça %2,5 Al_2O_3/TiO_2, %5 Al_2O_3/TiO_2, %7,5 Al_2O_3/TiO_2 ve %10 Al_2O_3/TiO_2 katı katalizörlerin etkinliğinin belirlenebilmesi için aynı reaksiyon koşulları altında bütün katalizörler denenmiştir. Değiştirilen Al_2O_3 oranının reaksiyon sonucuna etkisi incelenmiştir.

En yüksek laktik asit seçimliği elde edilen katalizör belirlenmiş ve bu katalizör ile ortam molaritesinin reaksiyon sonucuna etkisi incelenmek amacıyla farklı molaritelerde hazırlanmış olan reaksiyon koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Son olarak reaksiyonun süresinin reaksiyon sonuçlarına etkisini incelemek amacıyla aynı şartlarda oluşturulan reaksiyon ortamları farklı zaman aralıklarında analiz edilmiştir.

Tablo 2.4'de incelenen bütün deney parametreleri verilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Tablo 2.4. İncelenen deney parametreleri

Parametre	Yapılan Çalışma
Oksijen Varlığının Etkisi	Reaksiyon ortamına oksijen beslemesinin etkisi incelenmiştir.
İndirgemenin Etkisi	Katalizör önce indirgeme yapılmadan direk reaksiyon ortamına alınmış ve daha sonrada gliserin ile indirgeme yapılarak reaksiyon ortamına alınmıştır ve sonuçları karşılaştırılmıştır.
Reaksiyon Süresinin Etkisi	Aynı reaksiyon koşullarında farklı sürelerde reaksiyon gerçekleştirilmiş ve sonuçları karşılaştırılmıştır.
Al_2O_3 oranının Etkisi	Farklı oranlarda Al_2O_3 ilave edilmiş katalizörler aynı reaksiyon koşullarında denenmiş ve sonuçları karşılaştırılmıştır.
NaOH/Gly mol oranının Etkisi	NaOH/Gliserin mol oranları değiştirilmiş ve sonuçları karşılaştırılmıştır.

2.7. Reaksiyon Sonuçlarının Analiz Edilmesi

Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra sonuçları analiz edebilmek amacıyla Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuvarında yer alan Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) cihazı kullanılmıştır.

Bu cihazda organik asit kolonu, Refraktif İndeks Dedektörü (RID), Fotodiyot Array Dedektörü (DAD) üzerinden sonuçlar okunmuştur. DAD ile laktik asit sonuçları, RID ile gliserin sonuçları okunmuştur. Cihazda numuneyi kolon boyunca taşıyacak olan mobil faz için 5 milimolar H_2SO_4 hazırlanmıştır.

Organik asit kolon sıcaklığı 55 °C ayarlanmış ve mobil faz akış hızı 0,6 mL/dk olarak belirlenmiştir. Cihaz set edilen sıcaklık değerine ulaştıktan ve analize hazır duruma geldikten sonra deney sonunda elde edilen numuneden mikroşırınga yardımıyla 20 µL alınarak sisteme verilmiştir.

Tüm analizler öncesinde laktik asit ve gliserin kalibrasyonu yapılmıştır. Kalibrasyon yapmak amacıyla kütlece %2,5, %5, %7,5, %10, %12,5 ve %15'lik laktik asit çözeltileri hazırlanmış ve HPLC cihazında analiz edilmiştir. Aynı şekilde, kütlece %2,5, %5, %7,5, %10, %12,5 ve %15'lik gliserin çözeltileri de analiz edilmiştir. Daha sonra, her konsantrasyon için elde edilen veriler kaydedilmiş ve kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Oluşturulan grafikten R^2 değeri bire en yakın olan denklem belirlenmiştir. Daha sonrasında bu denklemler, gerçekleştirilen reaksiyonların sonuçlarını yorumlamak amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 2.7. HPLC cihazı

Ayrıca, kalibrasyon verileri yardımı ile laktik asit ve gliserin piklerinin görüldüğü süreler de tespit edilmiştir. Çalışma koşulları, akış hızı, kolon sıcaklığı ve kolon tedarikçisinin sunduğu bilgiler yardımıyla gliserin ve laktik asit piklerinin 12-13 dakikaları arasında oluştuğu tespit edilmiştir. Tüm bu verilere dayanarak analiz süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir. Kullanılan kalibrasyon grafikleri Ek-D'de sunulmuştur.

HPLC cihazından elde edilen verilerin değerlendirilmesiyle elde edilen gliserin dönüşümü, laktik asit seçimliliği ve verim formülleri Ek-E'de verilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

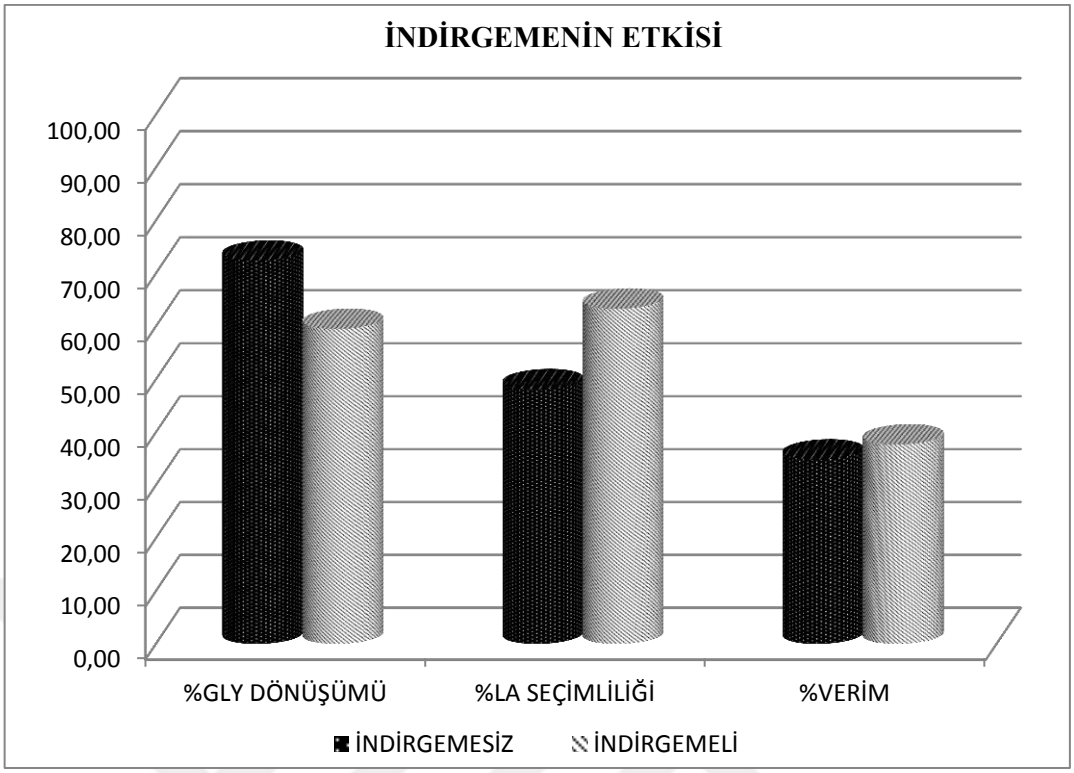
3.1. İndirgemenin Etkisi

Seçici bir oksidasyon işlemi yoluyla gliserinden laktik asit üretimindeki sorun, gliseraldehit ara ürünü ve izomeri dihidroksiasetonun daha fazla oksidasyona duyarlı olmasıdır. Gliserin oksidasyonu sırasında ürün seçiciliği reaksiyon koşullarından güçlü bir şekilde etkilenir.

Lakshmanan ve diğ.(2013) yaptıkları çalışmada seçici oksidasyon işleminde parçacık boyutunun ve indirgemenin laktik asit seçimliliğine olan etkisini değerlendirmişlerdir. Geleneksel olarak uygulanan hidrojenle indirgeme yöntemine karşılık olarak gliserin ile indirgemeyi denemişlerdir. İki yöntemle de yaptıkları çalışmanın sonuçlarını karşılaştırmışlar ve gliserin ile katalizörlerin indirgenmesinin laktik asit seçimliliğini olumlu yönde etkilediğini göstermişlerdir. Daha yüksek seçimlilik gösterdiğini atmosfer basıncı altında etkili bir şekilde katalize edebileceğini göstermişlerdir. Bizde bu çalışmadan yola çıkarak indirgeme amacıyla gliserini tercih ettik. Bu bölümde kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle hazırlanmış olan %5 Al_2O_3 içeren Al_2O_3/TiO_2 katalizörü kullanılarak indirgemenin gerekliliği incelenmiştir. Bu amaçla katalizör ve gliserin oksijen beslemesinin olmadığı ortamda 24 saat boyunca 150 rpm karıştırma hızında karıştırılarak indirgeme işlemine tabi tutulmuştur.

Oksijen akışı sağlanmadan atmosferik koşullarda indirgeme işlemi yapılarak ve yapılmayarak iki farklı reaksiyon gerçekleştirilmiş ve indirgeme parametresinin etkisi incelenmiştir.

Şekil 3.1'de reaksiyon sonuçlarının HPLC cihazında analiz edilmesinden sonra elde edilen verilerin değerlendirilmesiyle oluşturulmuş gliserin dönüşümü, laktik asit seçimliliği ve verim değerlerini içeren grafik gösterilmektedir.



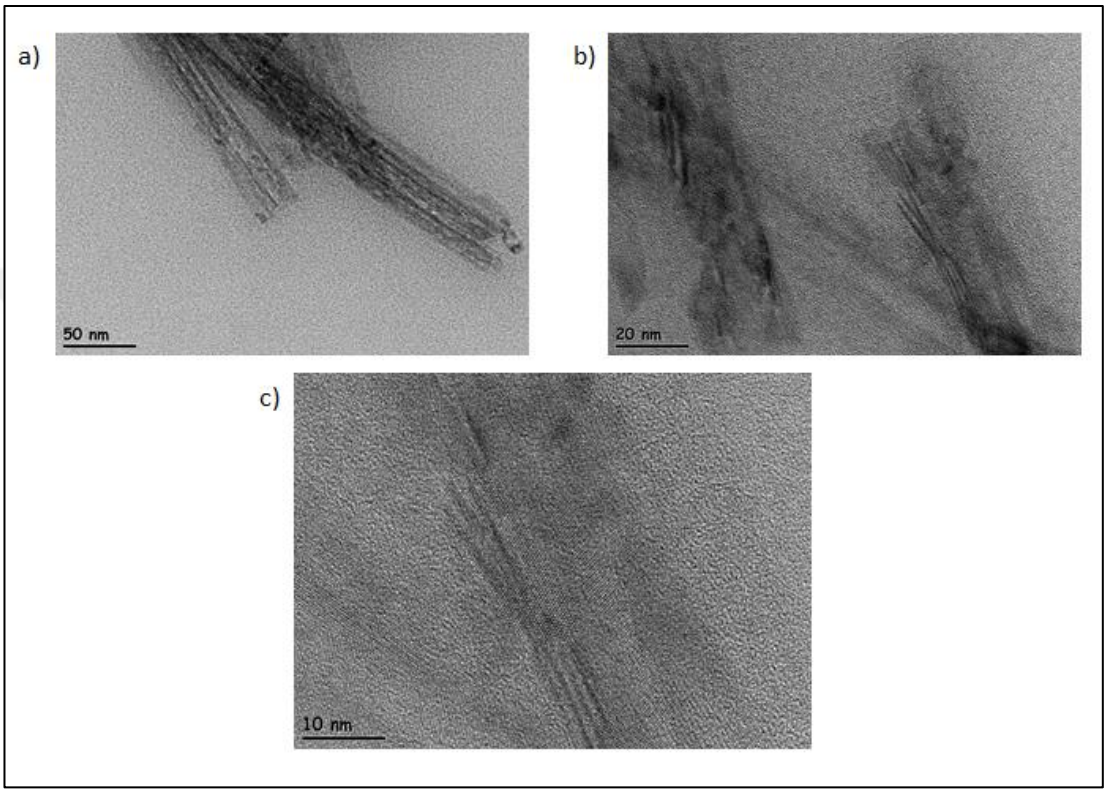
Şekil 3.1. Katalizörün gliserin ile indirgenmesinin laktik asit seçimliliği ve gliserin dönüşümü üzerine etkisinin incelenmesi (Reaksiyon koşulları: NaOH/Gliserin: 4/1, t: 4 saat, katalizör miktarı: 0,25 g, T: 90 °C, P: 1 atm, karıştırma hızı: 800 rpm)

Grafik incelediğinde, gliserin dönüşümü, tepkime öncesinde katalizörün 24 saat gliserin ortamında indirgeme işlemine tabi tutulduğu durumda %59,5 iken katalizörün indirgenmediği durumda gerçekleşen tepkime sonucunda %72,4 olarak azaldığı gözlenmiştir. Ancak laktik asit seçimlilik değerleri incelendiğinde katalizörün indirgenmediği koşulda gerçekleşen tepkime sonunda % 48,1 seçimlilik değerine karşılık katalizörün indirgendiği durumda % 63,3 değerli elde edilmiştir. Aynı şekilde tepkimede gliserin ortamında indirgenmiş olan katalizörün kullanıldığı durumda reaksiyonda verim değerlerinin %34,8'den %37,7'ye yükseldiği görülmektedir. İndirgeme işlemi yapılarak katalizörün daha kararlı hale gelmesi sağlanmıştır ve bu durum laktik asit seçimliliğini arttırmıştır.

Çalışmadaki asıl hedef laktik asit seçimliliğini arttırmak olduğundan ve gliserin ortamında indirgenmiş olan katalizörün kullanıldığı durumda reaksiyonda seçicici oksidasyon üzerinde başarılı bir sonuç elde edildiğinin gözlenmesinden dolayı çalışmanın sonraki aşamalarında katalizör indirgeme işleminin gerekli olduğu

sonucuna varılmış ve çalışmaya tepkime ortamında gliserin ile indirgenmiş katalizör kullanılarak devam edilmiştir.

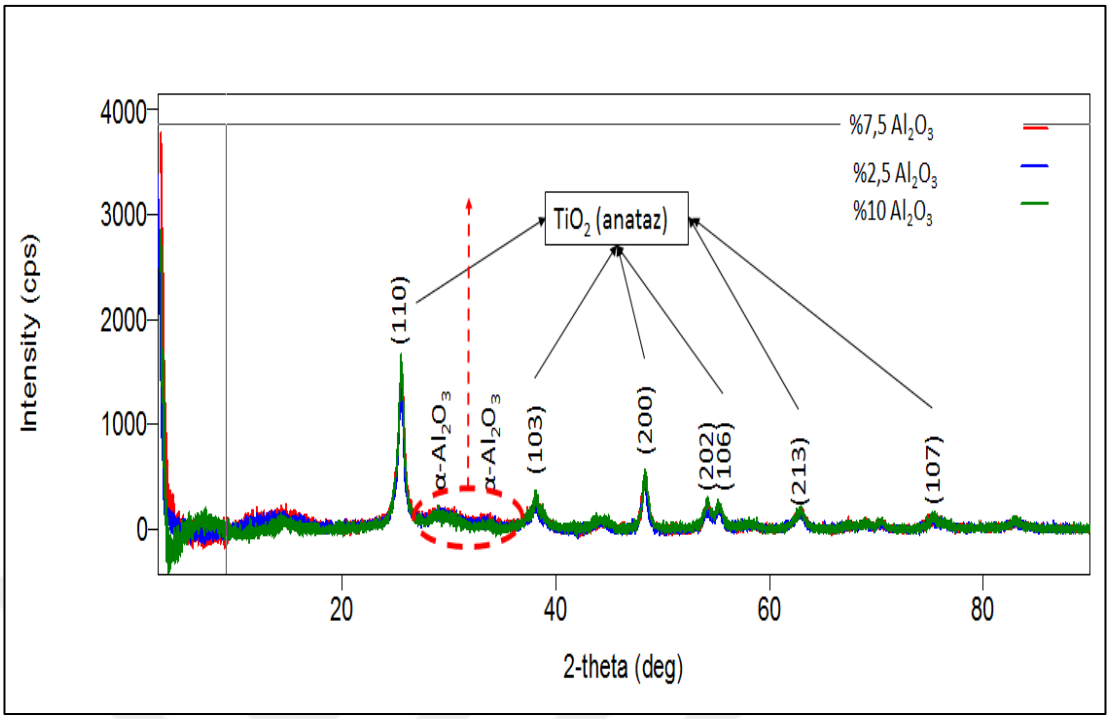
Şekil 3.2'de ise %5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörüne ait gliserin ile indirgenmediği durumda ki ODTÜ Merkez Laboratuvarında üç farklı ölçekte gerçekleştirilen TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.2. Ağırlıkça %5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörünün gliserin ile indirgenmediği durumdaki TEM görüntüleri, a) 50 nm, b) 20 nm, c) 10 nm

Şekil 3.2'de %5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörüne ait 50 nm, 20 nm ve 10 nm boyutlarında TEM görüntüleri verilmiştir. Örüntülerde koyu renkli alanlar Al_2O_3'i açık renkli alanlar ise TiO_2 göstermektedir.

Görüntülere bakıldığında tüplerin uzunluklarının heterojen bir şekilde dağıldığı ancak çaplarının aynı olduğu yorumu yapabilir. Bu durum hidrotermal yöntemle hazırlanmış olan TiO_2 destek maddesinin nanotüp formda başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermektedir.



Şekil 3.3. %2,5 Al_2O_3/TiO_2, %7,5 Al_2O_3/TiO_2 ve %10 Al_2O_3/TiO_2 katalizörlerine ait XRD diagramı

Şekil 3.3'de %2,5 Al_2O_3/TiO_2, %7,5 Al_2O_3/TiO_2 ve %10 Al_2O_3/TiO_2 katalizörlerine ait XRD diagramı verilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere elde edilen yapının anataz fazda TiO_2 olduğu belirlenmiştir. Pik şiddeti karşılaştırıldığında, 25,5 ve 35 açı değerlerinde gözlenen pikler α- Al_2O_3 fazının da oluştuğunu göstermektedir.

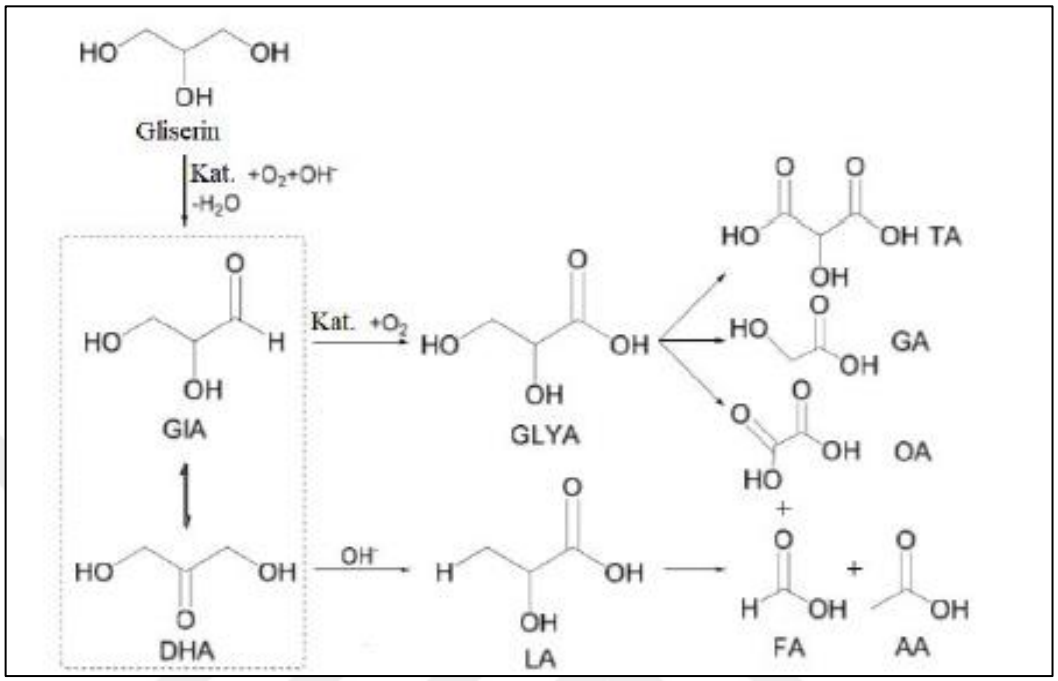
3.2. Oksijen Varlığının Etkisi

Gliserinin oksidasyonu tepkimesi sonucunda gliserik asit, tartarik asit, oksalik asit, laktik asit gibi çok çeşitli oksijenli bileşik oluşabilir. Bu bağlamda kullanılan katalizör ve ortam alkanitesi önemli parametrelerdir.

Şekil 3.4'te Zhang ve diğ. (2016b) yaptıkları çalışma sonunda önermiş oldukları reaksiyon mekanizması gösterilmektedir. Gliserinin oksidasyonu tepkimesinde ilk adım olarak gliserinin katalizör ve baz koordinasyonuyla dehidrojenize olarak gliseraldehit ve dihidroksiaseton oluşturması beklenmektir.

Ancak laktik asit ve gliserik asit oluşumunu sağlayan reaksiyon yolları farklıdır. Bunun için birbiriyle denge halinde bulunan iki ara ürünün reaksiyona hangi yoldan devam ettiği önemlidir. Eğer gliseraldehitin oksidasyonuyla devam ederse gliserik

asit oluşması beklenmektedir ancak dihidroksiasetonun baz katalizli dehidrasyonu yoluyla devam ederse laktik asit oluşması beklenmektedir.



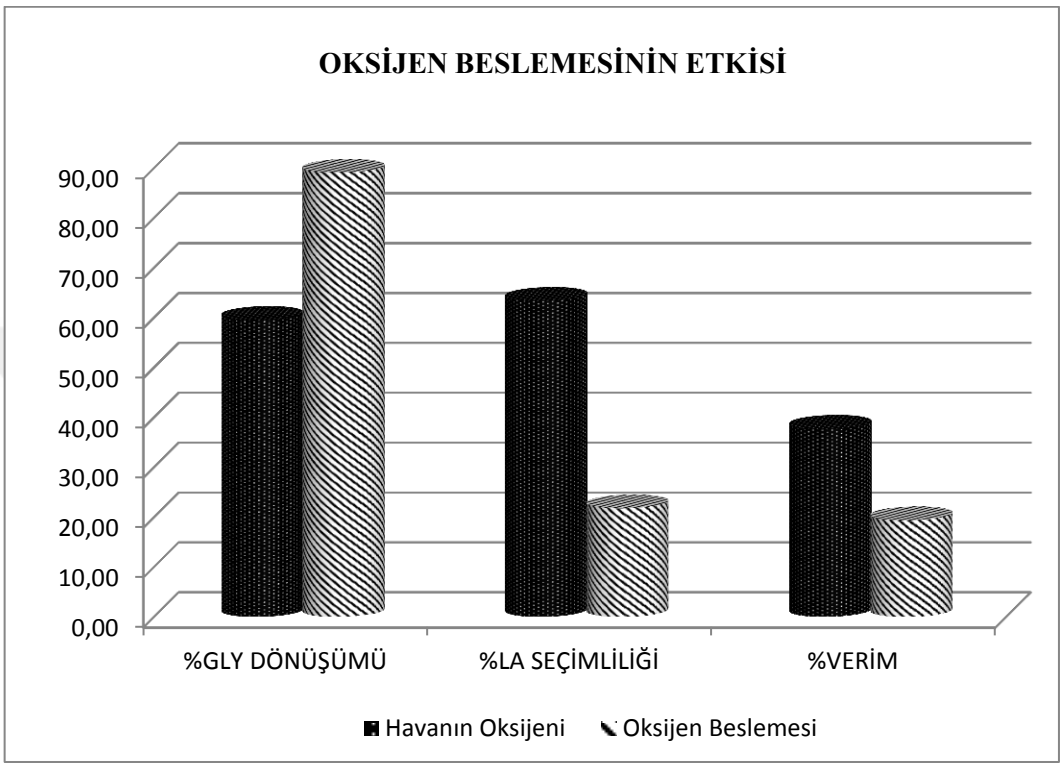
Şekil 3.4. Gliserinin oksidasyon tepkimesi için önerilen reaksiyon mekanizması (Zhang ve diğ., 2016b)

Tüm bu bilgilerle birlikte gliseraldehitin ve dihidroksiasetonun laktik asit oluşum mekanizması üzerindeki etkisi halen netlik kazanmış değildir. Laktik aside karşı ilgili seçicilikleri geliştirilmiş bir katalizör sistemi oluşturulması gerekmektedir.

Bu literatür bilgisinden yola çıkarak hazırlanan %5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörü ile önce 100 ml/dk akış hızıyla oksijen beslemesinin yapıldığı ortamda daha sonra sadece havanın oksijeninin kullanıldığı ortamda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.5'te iki farklı reaksiyon sonucunda HPLC analizi verilerine dayanarak yapılan değerlendirmelerden oluşturulmuş grafik verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında gliserin dönüşümünün oksijensiz tepkimede %59,5 iken oksijenli tepkimede %89,0'a çıktığı görülmektedir. Ancak buna karşılık laktik asit seçimliliğinin havanın oksijeninin kullanıldığı tepkimede %63,3 iken oksijen beslemesinin yapıldığı tepkimede %21,7'e düştüğü görülmektedir. Laktik asit seçimliliğinin artmasıyla doğrusal olarak verimde ciddi oranda artış göstermektedir.

Sonuç olarak gliserin dönüşümü oksijen beslemesinin yapıldığı tepkimede artmasına karşın laktik asit seçimliliğinin düşmüş olduğunu söylenebilir. Bunun sebebinin ise ortamda bulunan fazla miktardaki oksijenin gliserini gliserik asit oluşumu yönünde desteklemesidir.



Şekil 3.5. Ortama oksijen beslemesi yapmanın gliserinden laktik asit üretimine etkisi (Reaksiyon koşulları: NaOH/Gliserin: 4/1, t: 4 saat, katalizör miktarı: 0,25 g, T: 90 °C, P: 1 atm, karıştırma hızı: 800 rpm, O_2: 100 ml/dk)

Çalışmada ki ana hedef laktik asit seçimliliğini arttırmak olduğundan yapılacak olan diğer çalışmalarda oksijen kullanılmamasına karar verilmiş ve çalışmanın bu kısmından sonra tepkime ortamında oksijen akışının bulunmamasına karar verilmiştir.

3.3. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Gliserinin dönüşümünü belirlemek için reaksiyon süresi önemli bir parametredir. Reaksiyon süresinin gliserin dönüşümü üzerine etkisi incelemek amacıyla 1 ile 8 saat aralığında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonunda elde edilen HPLC verilerinin değerlendirilmesiyle Şekil 3.5'deki grafik elde edilmiştir.

Marques ve diğ. (2015) Pd/AC katalizörü ile 200 °C ve 230 °C olarak iki farklı reaksiyon sıcaklığında reaksiyon süresinin gliserin dönüşümüne etkisi açısından değerlendirmişlerdir. 30 dakika ile 240 dakika arasında gerçekleştirdikleri çalışma da reaksiyon süresiyle birlikte iki sıcaklık değerinde de gliserin dönüşümünün arttığı görülmüştür. Bulgular, reaksiyonun ilk adımının gliseraldehide veya dihidroksiasetona gliserol oksidasyonu olduğunu, hız sınırlama adımı olduğunu ve bu nedenle düşük reaksiyon sürelerinde OH gruplarının gliserolün hafif koşullarda çıkarılmasının zor olduğunu belirtmektedir.

Shen ve diğ. (2018) Pd/HAP katalizörü ile yaptıkları çalışmada reaksiyon süresinin etkisini incelemek amacıyla 30, 60 ve 90 dakikalık reaksiyon sürelerini değerlendirmişlerdir. Sonuçlar reaksiyon süresinin gliserinin dönüşümünü arttırdığı yönünde olmuştur. Gliserolün hidroksil gruplarının aktivasyonu yoluyla gliseraldehite veya dihidroksiasetona gliserol oksidasyonu, reaksiyonun hız sınırlayıcı bir aşamasıdır şeklinde yorumlanmıştır.

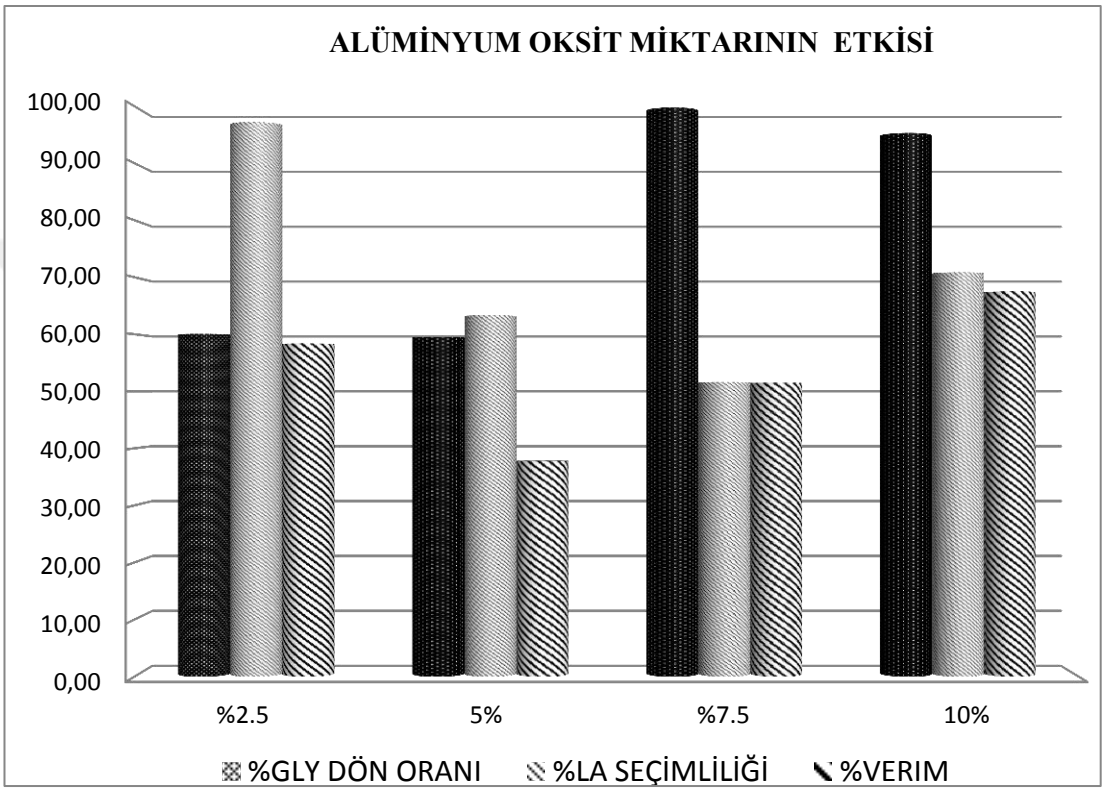


Şekil 3.6. Reaksiyon süresinin gliserinden laktik asit oluşumuna etkisi (Reaksiyon koşulları: NaOH/Gliserin: 4/1, katalizör miktarı: 0,25 g, T: 90°C, P: 1 atm, karıştırma hızı: 800 rpm)

Şekil 3.6'daki grafik incelendiğinde 4. saatten sonra gliserin dönüşümünün hemen hemen aynı kaldığı görülmektedir ve reaksiyon süresinin 4 saat olarak sabit kalmasına karar verilmiştir.

3.4. Al_2O_3 Miktarının Etkisi

Bu bölümde katalizörün aktif bölgesini oluşturan Al_2O_3 miktarının etkisini incelemek amacıyla destek maddesi ile kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle hazırlanmış olan ağırlıkça %2,5'luk, %5'lik, %7,5'luk ve %10'luk Al_2O_3/TiO_2 katalizörü aynı reaksiyon koşulları altında denenmiştir.



Şekil 3.7. Katalizördeki Al_2O_3 miktarının gliserinden laktik asit oluşumuna etkisi (Reaksiyon koşulları: NaOH/Gliserin: 4/1, t: 4 saat, katalizör miktarı: 0,25 g, T: 90°C, P: 1 atm, karıştırma hızı: 800 rpm)

Reaksiyon sonunda elde edilen çözeltiler süzülerek HPLC cihazında analiz edilmiştir. Şekil 3.5'te elde edilen dört farklı reaksiyonun HPLC analizi verilerine göre değerlendirilmiş sonuçlarının grafiği verilmektedir.

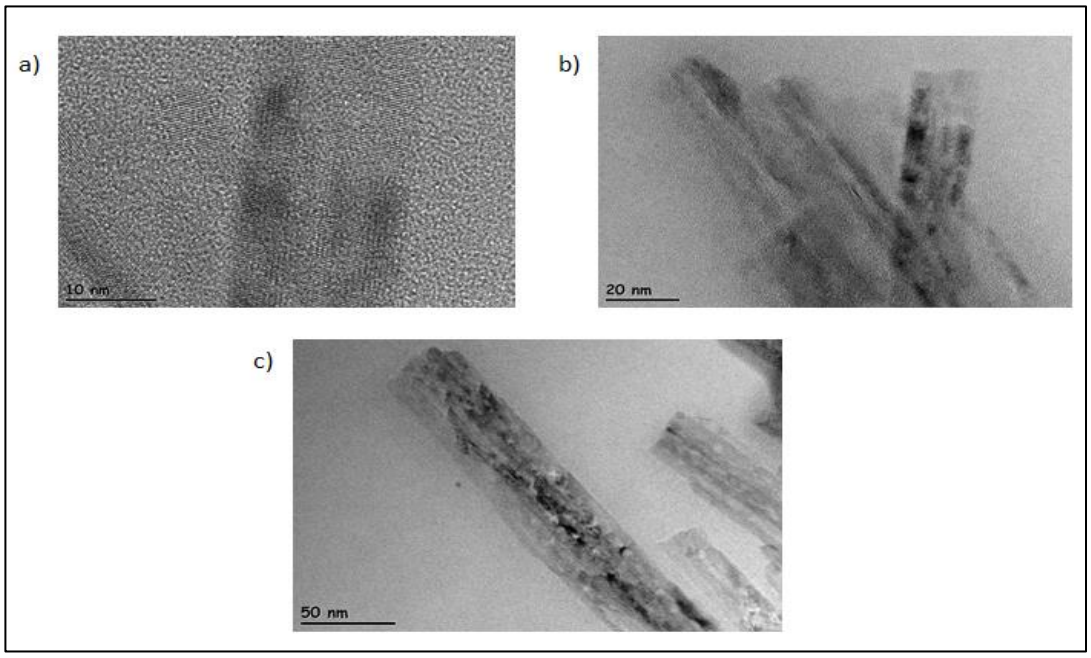
Grafik incelediğinde %2,5 Al_2O_3/TiO_2 ve %5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörü için gliserin dönüşümünün %60,1'den %59,5'e gerilediği ancak çok büyük bir fark olmadığı görülmektedir. %7,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörü ile gerçekleştirilen tepkimede gliserin dönüşümü %99,7'e çıkarak neredeyse reaksiyona giren gliserinin tamamı dönüştürülebilmiştir. Aynı şekilde %10 Al_2O_3 içeren Al_2O_3/TiO_2 katalizörü ile yapılan çalışmada da gliserin dönüşümü %95,3 olduğu görülmektedir. Bu durumda

ortamda ki Al_2O_3 miktarı artışının gliserinin dönüşümü üzerinde olumlu etkisi olduğu kanısına varılabilir.

Al_2O_3 miktarındaki artışın tepkime sonunda laktik asit seçimliliğine etkisi incelendiğinde grafikte de görüldüğü gibi en yüksek laktik asit seçimliliği %2,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörü ile elde edilmiştir ve %97,2 laktik asit seçimliliği kaydedilmiştir. Reaksiyonda dönüşen gliserinin neredeyse tamamı laktik asit oluşturacak şekilde ilerlemiştir. %5 Al_2O_3/TiO_2 katalizöründe ise laktik asit seçimliliği %63,3, %7,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizöründe ise %51,6 olduğu görülmektedir. Yani Al_2O_3 miktarı arttırıldıkça düzenli şekilde laktik asit seçimliliğinde bir azalma söz konudur. %10 Al_2O_3/TiO_2 katalizöründe bir miktar artış olsa da en iyi sonuç %2,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörü vermiştir.

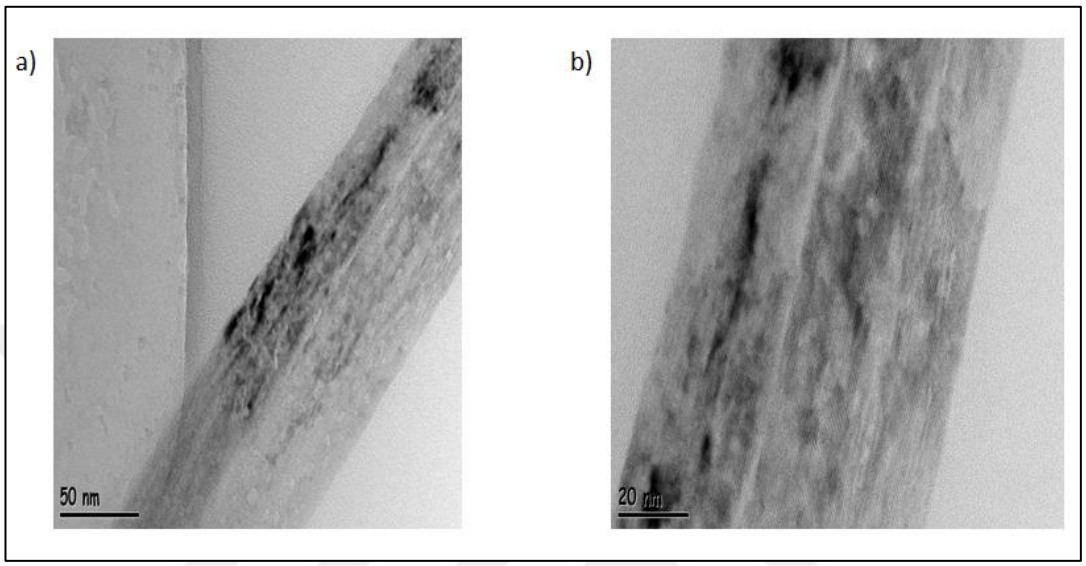
Çalışmada ki asıl amaç laktik asit seçimliliğini arttırmak olduğundan ve en yüksek laktik asit eldesi %2,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörü ile elde edildiğinden sonra ki çalışmalara bu katalizör ile devam etmeye karar verilmiştir.

Şekil 3.8'de %2,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörüne ait 10 nm, 20 nm ve 50 nm'de çekilmiş TEM görüntüleri verilmektedir.



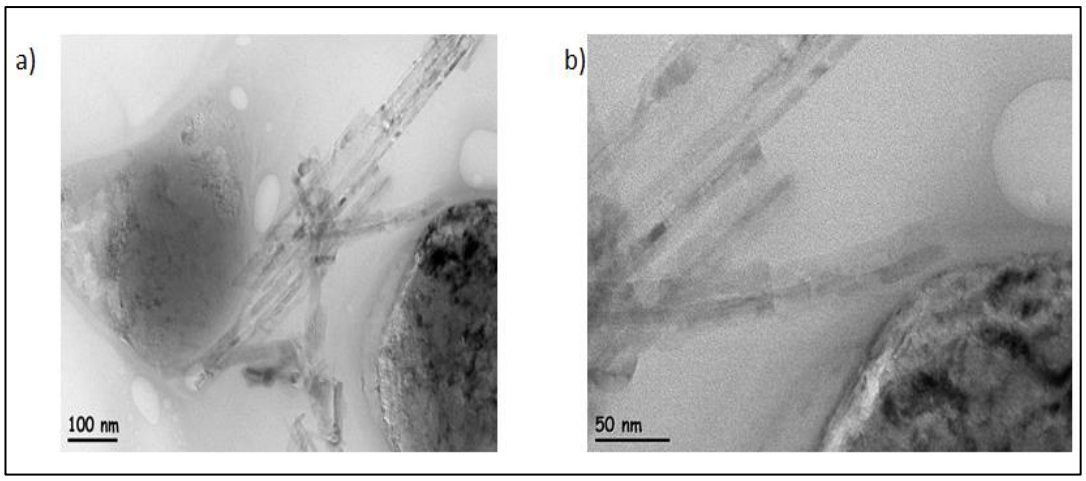
Şekil 3.8. Ağırlıkça %2,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörünün TEM görüntüleri, a) 10 nm, b) 20 nm, c) 50 nm

Görüntüleri incelediğimizde koyu renkli alanlar Al_2O_3 aktif maddesini göstermektedir. Al_2O_3 destek üzerine homojen dağılım sergilediğini söylenebilir. Hazırlanan katalizörlerin TEM fotoğrafları sonucunda gözlenen tüp yapılarının aynı olduğu ancak yönelimlerinin farklı olduğu göze çarpıyor.



Şekil 3.9. Ağırlıkça %7,5 Al2O3/TiO2 katalizörünün TEM görüntüleri, a) 50 nm, b) 20 nm

Şekil 3.9'da verilen %7,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörüne ait TEM görüntülerin nantüplerin başarılı bir şekilde oluşturulduğu görülebiliyor.



Şekil 3.10. Ağırlıkça %10 Al_2O_3/TiO_2 katalizörünün TEM görüntüleri, a) 100 nm, b) 50 nm

Şekil 3.10'da %10 Al_2O_3/TiO_2 katalizörüne ait 100 nm ve 50 nm TEM görüntüleri verilmektedir. TiO_2 üzerinde fazla miktarda Al_2O_3 yüklenmesine bağlı olarak Lewis asit bölgelerinin artmasıyla küresel yapıların oluşumu meydana gelmiştir ve bu

durum yüzey alanında azalmaya sebep olmuştur. Bu durum laktik asit seçimliliğini olumsuz yönde etkilemiştir.

3.5. NaOH/Gliserin Mol Oranının Etkisi

Çalışmanın önceki aşamalarında en iyi laktik asit seçimliliği elde edilen %2,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörü gliserin ile 24 saat indirgenerek direk reaksiyon ortamına alınmıştır. NaOH/gliserin mol oranının gliserinin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisini incelemek amacıyla 4, 6, 8, 10 ve 12 mol oranlarında 5 ayrı deney gerçekleştirilmiştir. Bu oranlara göre reaksiyon ortamının hazırlanması için yapılan hesaplamalar Ek-C'de verilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışma sonucunda HPLC analizi verilerinin yorumlanmasıyla elde edilen grafik Şekil 3.11'de verilmektedir.

Literatür incelendiğinde NaOH/gliserin mol oranının etkisinin incelendiği pek çok çalışma yapıldığı görülmektedir. Genelde NaOH konsantrasyonunun artmasıyla gliserin dönüşümünün arttığı kanısına varılmıştır.

Arcanjo ve diğ. (2017) çalışmasında %10 Pd/C ve %5 Pt/C katalizörleri ile tepkime şartları 230 °C ve 3 saat olacak şekilde gliserinden laktik asit eldesi üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında NaOH/gliserin konsatrasyonunu 0,75, 1,1 ve 1,25 molar oranlarında denemişlerdir. Sonuçta en yüksek gliserin dönüşümünü 1,1 molar oranında %10 Pd/C katalizörü için %96 ve %5 Pt/C katalizörü için %99 olarak bulmuşlardır. Konsantrasyonun 1,1'den 1,25'e yükseltilmesiyle gliserin dönüşümünde bir miktar azalma kaydedilmiştir. Laktik asit seçimliliği içinde en yüksek değer yine 1,1 molar oranında %10 Pd/C katalizörü için %68, %5 Pt/C katalizörü için ise %74 olarak kaydedilmiştir.

Marques ve diğ. (2015) Pd/AC katalizörü ile laktik aside en yüksek dönüşümü ve seçiciliği hedefleyen reaksiyon için parametrelerini 230 °C ve 3 saat ve NaOH / gliserol oranını 1 ile 3 arasında değiştirecek şekilde belirlemişlerdir.

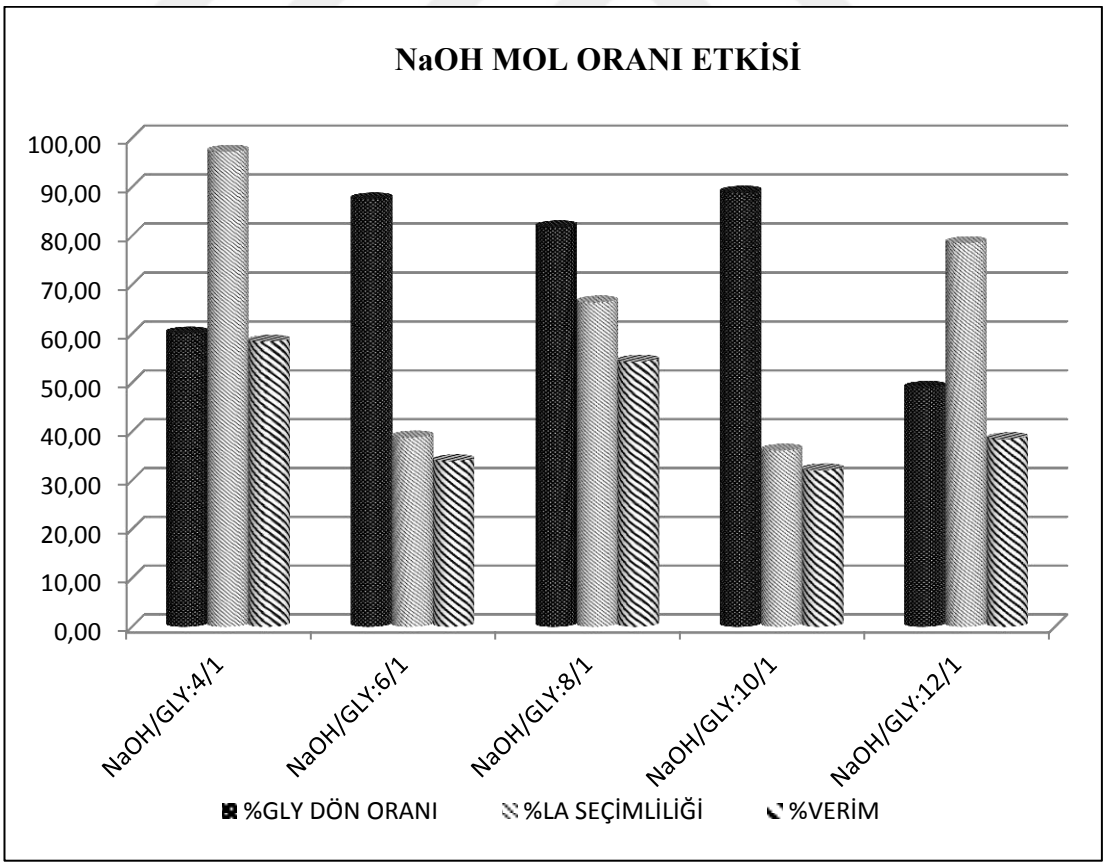
Gliserin dönüşümü için en yüksek değer NaOH/gliserin mol oranı 3 olduğunda %95 olarak kaydedilmiştir. Laktik aside karşı seçicilik, NaOH / gliserol mol oranı 1 olduğunda yaklaşık % 70'tir. Bu oran yükseltildiğinde seçicilik %45'e kadar düşer.

Bu davranışı, NaOH / gliserol molar oranının artırılmasıyla, diğer laktik asit ürünlerinin oluşumunu veya önceden oluşturulmuş laktik asidin bozunmasını içeren reaksiyonların tercih edildiğini gösterir.

Yin ve diğ. (2018), Ni/grafit katalizörleri ile 2 saat 230 °C reaksiyon koşullarında yaptıkları çalışmada gliserin konsantrasyonunun ve NaOH / gliserin mol oranının etkisini incelemişlerdir. Gliserin konsantrasyonlarını 0,5 ile 3,0 arasında arttırdıklarında 1,1: 1 NaOH / gliserin mol oranında gliserin dönüşümleri %98,9 iken %76,5'e, laktik asit seçimlilikleri %93,1 iken %76,6'ya düşmüştür.

NaOH/gliserin mol oranı 1,0'dan 1,5' a yükseltildiğinde gliserin dönüşümleri %94,1'den %99,0'a yükselmiştir.

Sonuçlar, düşük gliserin konsantrasyonunda, gliserinin laktik aside dönüştürülmesi için yeterli Ni° aktif bölgelerinin olduğunu ve yüksek laktik asit verimi verdiğini göstermiştir (Yin ve diğ., 2018).



Şekil 3.11. Katalizördeki Al_2O_3 miktarının gliserinden laktik asit oluşumuna etkisi (Reaksiyon koşulları: NaOH/Gliserin: 4/1, t: 4 saat, katalizör miktarı: 0,25 g, T: 90°C, P: 1 atm, karıştırma hızı: 800 rpm)

Literatürde temel olarak kabul görmüş olan gliserinin dönüşümü ile laktik asit üretilmesine yönelik reaksiyon mekanizmaları bir oksidasyon ve dehidrasyon adımlarının gerçekleşmesine dayanmaktadır. Gliserindeki hidroksil gruplarının aktivasyonu için bir baz kullanılması reaksiyon hızını ve laktik seçimliliği artırmak için önemli roller oynar. Şekil 3.9'daki grafikte NaOH/ gliserin mol oranlarının arttırılmasına karşılık olarak gliserin dönüşümü, laktik asit seçimliliği ve verim değerleri görülmektedir. Gliserin dönüşümünün NaOH/gliserin mol oranı 4 iken %60,1, mol oranı 10'a yükseltildiğinde %88,'e çıktığı görülmektedir. NaOH/ gliserin mol oranı 10 olduğunda gliserinin dönüşümünün maksimum dengeye ulaştığı görülmektedir. Bu değerden sonra gliserin dönüşümü azalma eğilimi göstermektedir. Bu sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Laktik asit seçimliliği ise NaOH/gliserin mol oranı 4 olduğunda en yüksek değere ulaşmakta ve %97,2 olmaktadır. Verim açısından değerlendirdiğimizde yine en yüksek verimin mol oranı 4 olduğunda elde edildiği görülmektedir.

Çalışma sonucunda elde edilen bu sonucu Marquez ve diğerlerinin (2015) yaptıkları çalışmada ki yorumlayabilir ve NaOH/gliserol mol oranının arttırılmasıyla, diğer laktik asit ürünlerinin oluşumunu veya oluşturulmuş laktik asidin bozunmasını içeren reaksiyonların tercih edildiği söylenebilir. En başta seçilen NaOH / gliserol mol oranının 4 olmasının laktik asit seçimliliği açısından doğru bir tercih olduğunu kanısına varılabilir.

Verilen sonuçlar, literatürle uyumludur ve umut vericidir, düşük OH konsantrasyonu ve daha düşük reaksiyon sıcaklıkları gibi daha az korozif koşullar altında çalışabilen aktif katalizörlerin geliştirilmesi endüstriyel üretimde kullanıma uygundur.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yüksek gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliği elde ederek yeşil kimyaya uygun, çevreci, ticarileştirilebilir bir reaksiyon ortamı oluşturmak hedeflenmiştir. Bu amaçla heterojen katalizörler kullanılarak reaksiyon ortamı oluşturulmuş ve bu katalizörler ile çeşitli reaksiyon koşulları denenmiştir.

Literatür çalışması yapıldığında fotokatalizörler ile gliserinden laktik asit üretimi konusunda eksiklik fark edilmiş ve fotokatalitik bir reaksiyon ortamı oluşturulmuştur. Bunun için fotokatalizör olarak çevreci, uygun fiyatlı ve yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip titanyum dioksit destek maddesi seçilmiştir. Ticari olarak temin edilen titanyum dioksit yüzey alanının arttırılması ve nano boyutlara getirebilmek amacıyla hidrotermal yöntem ile hazırlanmıştır. Kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle alüminyum oksit aktif maddesi ağırlıkça %2,5, %5, %7,5, %10 olacak şekilde destek maddesi üzerine yüklenmiştir. Katalizörlerin karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında başarılı bir şekilde hazırlandığı gözlemlenmiştir. Hazırlanan tüm katalizörlerin gliserinden laktik asit üretimine etkisi ve reaksiyon koşullarının etkisi incelenmiştir.

Bu amaçla çalışma da ilk olarak ağırlıkça %5 Al_2O_3/Ti_2O katalizörü ile indirgemenin etkisi incelenmiştir. İndirgemenin laktik asit seçimliliğine etkisini incelemek amacıyla hazırlanan katalizör önce indirgeme işlemi yapılmadan direk reaksiyon ortamına alınmış daha sonra ise 5 gram gliserin ile 0,25 gram katalizör 24 saat boyunca indirgeme yapılarak reaksiyon ortamına alınmıştır. Sonuçlar incelendiğinde indirgeme yapılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonunda laktik asit seçimliliğinin indirgeme yapılmadan gerçekleştirilen reaksiyona göre daha fazla olduğu görülmüştür. İndirgemenin laktik asit seçimliliğini desteklediği sonucuna varılmıştır. Çalışmanın diğer adımlarında indirgeme yapılarak devam edilmesine karar verilmiştir.

Ortamdaki oksijen varlığının etkisini incelemek amacıyla iki farklı reaksiyon düzeneği oluşturulmuştur. Bunlardan ilkine reaksiyon boyunca 100 ml/dk oksijen beslemesi yapılmış diğerinde ise havanın oksijeni kullanılmıştır. Sonuçlar karşılaştırıldığında gliserin dönüşümü havanın oksijeni ile gerçekleşen tepkimede %59,5 iken oksijen beslemesi yapıldığında %89,0 olduğu görülmüştür. Ancak laktik asit seçimliliği oksijenli tepkimede %21,7 iken oksijensiz tepkimede %63,3'e çıktığı görülmüştür. Gliserinin oksidasyonu tepkimesinde ilk adım gliseraldehit oluşumudur. Bu yüzden ortama beslenen oksijen gliserin dönüşümü arttıracak şekilde ilerlemiştir. Buna karşılık katalizördeki destek maddesi Ti_2O güçlü oksitleyici özelliğe sahip olduğunda oksijen beslemesi sonucunda reaksiyon oksalik asit, tartarik asit ve glikolik asit oluşumunu destekleyici yönde ilerlemiş ve laktik asit seçimliliğini azaltmıştır. Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak diğer parametrelerde sadece havanın oksijeninin kullanılmasına karar verilmiştir.

Bir diğer parametre olarak katalizörün indirgendiği ve oksijen beslemesinin yapılmadığı reaksiyon ortamında farklı katalizörlerin etkinliği denenmiştir. Bunun için hazırlanmış olan ağırlıkça %2,5'luk, %5'lik, %7,5'luk ve %10'luk Al_2O_3/ TiO_2 katalizörleri aynı reaksiyon koşulları altında denenmiştir. En iyi laktik asit seçimliliği %97,20 olarak %2,5 Al_2O_3/Ti_2O katalizörü ile elde edilmiştir. Al_2O_3 miktarının artışıyla laktik asit seçimliliği azalma eğilimine giderken gliserin dönüşümünün arttığı görülmüştür.

Laktik asit oluşumu için reaksiyon ortamının bazik olması gerekmektedir. Bu kısma kadar olan tüm parametrelerde literatür bilgisine dayanarak NaOH/gliserin mol oranı 4 olarak seçilmiştir. NaOH/gliserin mol oranının etkisinin incelenmesi amacıyla mol oranı 6, 8, 10 ve 12 olacak şekilde değiştirilmiş ve sonuçları değerlendirilmiştir. En yüksek gliserin dönüşümü NaOH/gliserin mol oranı 10 olduğunda %88,8 olarak elde edilmiştir. Bu değerden sonra baziklik artışı gliserin dönüşümünü olumsuz etkilemiştir. NaOH/gliserin mol oranı 4 olduğunda ise %97,2 olarak en yüksek laktik asit seçimliliği elde edilmiştir. NaOH/gliserol mol oranının artırılmasıyla, laktik asit seçimliliğinin düşmesini diğer laktik asit ürünlerinin oluşumunu veya önceden oluşturulmuş laktik asidin bozunmasını içeren reaksiyonların tercih edildiğini söyleyebiliriz. Bu çalışmada ki asıl amaç laktik asit seçimliliğini arttırmak

olduğundan bir sonraki parametrede NaOH/gliserin mol oranının 4 olması gerektiğine karar verilmiştir.

Son parametre olarak reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. Bunun için 1 ile 8 saat aralığında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Gliserin dönüşümünün 6. saatte en yüksek değere ulaştığı görülmüştür. Bu sonuç literatürle uyumluluk göstermektedir. Düşük reaksiyon sürelerinde OH gruplarının gliserolün hafif koşullarda çıkarılmasının zor olduğunu belirtmektedir.

İlerleyen çalışmalarda reaksiyon ortamının bazik olmasını sağlayacak farklı türde kimyasallar tercih edilerek reaksiyon ortamındaki baz türünün etkisi daha kapsamlı olarak incelenebilir. Reaksiyon farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilerek sıcaklığın etkisi kapsamlı olarak incelenebilir. Bu çalışma da katalizör miktarı 0,25 gram olarak sabit tutulmuştur. Bu miktar değiştirilerek reaksiyon ortamında ki katalizör miktarının etkisi incelenebilir. Ayrıca reaksiyon mekanizmasının net bir şekilde belirlenebilmesi amacıyla laktik asit harici oluşan yan ürünlerin analizinin yapılması ve seçimlilik oranlarının belirlenmesi tavsiye edilmektedir

KAYNAKLAR

Akyavaşoğlu Ö., Gliserolün Fotokatalitik Oksidasyon, Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2018, 516146.

Alve de Oliveira R., Komesu A., Vaz Rossel C., Filho R. Challenges and opportunities in lactic acid bioprocess design-From economic to production aspects, *Biochemical Engineering journal*, 2018, **133**, 219-239.

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

Augugliaro V., El Nazer H., Loddo V., Mele A., Palmisano G., Palmisano L., Yurdakal S., Photocatalytic oxidation of glycerol in TiO_2 water suspensions, *Catalysis Today*, 2010, **151**, 21-28.

Bruno A., Chagas C., Souza M., Manfro R., Lactic Acid Production From Glycerol in Alkaline Medium Using Pt-based Catalyst in Continuıus Flow Reaction System, *Renewable Energy*, 2017, 160-171.

Byranvanda M., Kharat A., Fatholahi L., Malekshahi Beiranvand Z., A review on synthesis of nano TiO_2 via different methods, *Journal of Nanostructures*, 2013, **3,** 1-9.

Castillo Martinez F., Balciunas E., Salgado J., Gonzalez J., Converti A., Souza Olivera R., Lactic acid Preperties, Applications and Production: A review, *Trends in Food Science & Technology*, 2013, **30**, 70-83.

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

Chen L., Ren S., Ye X., 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.

Chozhavendhan S., Karthiga Devi G., Bharathiraja B., Praveen Kumar R., Elavazhagen S., Assessment of crude glycerol utilization for sustainable development of biorefineries, Editörler: Kumar R.P., Raman J.K., Gnansounou E., Baskar G., *Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts: Technology, Advances, Life Cycle Assessment and Economics*, 1, Elsevier BV, 195-212, 2019.

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.

Dodekatos G., Schünemann S., Tüysüz H., Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol, *ACS Catalysis*, 2018, **8**(7), 6301-6333.

Eş İ., Khaneghah A., Barba F., Saravia J., Sant'Ana A., Hashemi S., Recent Advancements in Lactic Acid Production, *Review, Food Research International*, 2018, **107**, 763-770.

Farah S., Anderson D., Langer R., Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications- A Comprehensive Review, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 1-26.

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.

Gao C., Ma C., Xu P., Biotechnological Routes Based on Lactic Acid Production from Biomass, *Biotechnology Advanced*, 2011, **29**, 930-939.

Ghaffar T., Irshad M., Anwar Z., Aqil T., Zulifqar Z., Tariq A., Kamran M., Ehsan N., Mehmood, S., Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2014, ***7***, 222-229.

Güller Ö., Synthesis of TiO_2 Nanorods by Hydrothermal Method and Their Opto-Electronic Device Applications, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2018, 520399.

Hermes A.N., Corsetti A., Lansarin L.A., Comporative Study ofn the Photocatalytic Oxidation of Glycerol Using ZnO and TiO_2, *The Chemical Society of Japan*, 2014, **43**, 143-145.

Hermes A.N., Corsetti A.,Pacheco A.S., Lansarin L.A., Photocatalytic Oxidation of Glycerol over ZnO: Systematic Evaluation of Reaction Parameters, Journal of Advance Oxidation Technologies, 2015, **18**, 315-321.

Highfield, J. Advances and Recent Trends in Heterogeneous Photo(Electro)-Catalysis for Solar Fuels and Chemicals. *Molecules*, 2015, **20**, 6739-6793.

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.

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.

Li K., Li J., Li 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.

Limpachanangkul P., Jedsukontorn T., Zhang G., Liu L., Hunsom M., Chalermsinsuwan B., Comparative photocatalytic behavior of photocatalysts (TiO2, SiC, Bi2O3, ZnO), *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, **36**(9), 1527-1535.

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

Maurino V., Bedini A., Minella M., Rubertelli F., Pelizetti E., Minero C., Glycerol Transformation Through Photocatalysis: A Possible Route to Value Added Chemicals, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2008, **11**, 184-192.

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

Ortiz D., Marquez F., Production of Biodiesel from Vegetable Oils. *Ambientis*, 2014, 14-19.

Pagliaro, M., Properties, applications, History and Market, Editör: Birtcher K., *Glycerol The Renewable Platform Chemicals, 1st ed.*, Elsevier, United State, 1-18, 2017.

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.

Rezania S., Oryani B., Park J., Hashemi B., Yadav K.K., Kwon E.E., Hur J., Cho J., Review on Transesterification of Non-edible Sources for Biodiesel Production, *Energy Conversion and Management*, 2019, **201**, 1-15.

Rodrigues C., Vanddenberghe L., Woiciechowski A., Oliveira J., Letti L., Soccol C. Production and Application of Lactic Acid, Editörler: Pandey A., Negi S., Soccol C., *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products*, 1st ed. Elsevier, 543-556, 2017.

Shen L., Zhou X., Wang A., Yin H., Yin,H., Cui W., Hydrothermal conversion of high-concentrated glycerol to lactic acid catalyzed by bimetallic CuAu(x) (x=0.01-0.04) nanoparticles and their reaction kinetics, *Royal Society of Chemistry*, 2017, **7**, 30725–30739.

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 L., Yu Z., Zhang D., Yin H., Wang C., Wang A., Glycerol Valorization tolactic acid catalyzed by hydroxyapatite-supported palladium particles, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology,* 2018, **94,** 204-215.

Rastegari H., Jazini H., Ghaziaskar H.S., Yalpani M., Applications of Biodiesel By Products, Editörler: Tabatabaei M., Aghbashlo M., *Biodiesel from Production to Combustion*, 8, Springer International Publishing, Switzerland, 2019, 101-126.

Tan H., Abdul Aziz A., Aroua M., Glycerol Production and Its Applications as A Raw Material: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 118-127.

Tan J., Abdel-Rahman M., & Sonomoto K., Biorefinery-Based Lactic Acid Fermentation: Microbial Production of Pure Monomer Product, Editörler: Di Lorenzo M., Androsch R., *Structure and Properties of Poly(lactic acid),* **29,** Switzerland, Springer, 2017.

URL-1:https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/glycerol, (Ziyaret tarihi: 06 Mart 2020)

URL-2:https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lactic-acid, (Ziyaret Tarihi: 12 Şubat 2020)

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 Industriel 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/ZrO_2 and Reaction Kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **288**, 332-343.

Zhang Q., Ma L., Huang J., Ding M., Deng X., Wei X., Xu X., Anodic oxidation Synthesis of One-Dimensional TiO_2 Nanostructures for Photocatalytic and Field Emission Properties, *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1-14.

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

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

Zhang Y., Zhang N., Tang Z., Xu Y., Identification of Bi_2WO_6 as a highly selective Visible-Light Photocatalyst Toward Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone in Water. *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1820-1824.

EKLER

EK-A

Ağırlıkça %X Al_2O_3/TiO_2 Katalizörünün Hazırlanması

Destek maddenin kuru ağırlığı = x gram

Santrifüj sonrası sulu ağırlığı = y gram

Tutulan suyun ağırlığı = x – y = z gram

Su tutma kapasitesi = z*x=a

TiO_2 için su tutma miktarı 1,5 katı olarak belirlenmiştir.

Desteğin su tutma kapasitesi hesaplandıktan sonra deneyde kullanılacak katalizörün aktif kısmı kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle destek üzerine eklenir. %2,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörü için örnek hesap aşağıda verilmiştir.

1 gram %2,5 Al_2O_3/TiO_2 katalizörünün 0,025 gramı Al_2O_3 ve 0,095 gramı TiO_2'dir. 2,5 gram TiO_2 destek malzemesi için 0,064 gram Al_2O_3'e ihtiyacımız vardır. Al_2O_3'i $Al(NO_3)_3$ çözeltisinden elde ettiğimiz için aşağıdaki denkleme göre gerekli olan $Al(NO_3)_3$ miktarı hesaplanır.

$2Al(NO_3).9H_2O \rightarrow Al_2O_3$

Tartmamız gereken $Al(NO_3)_3$ miktarını belirlemek için ihtiyacımız olan Al_2O_3 kütlesini mol sayısına çeviririz. Bunun için ihtiyacımız olan Al_2O_3 kütlesi, molekül ağırlığı olan 101,96 g/mol değerine bölünür. Bulduğumuz mol sayısının iki katı bize gerekli olan $Al(NO_3)_3$ mol sayısını verecektir.

$\frac{0,064}{101,96\ (\frac{g}{mol})}$ = 0,0006 mol Al_2O_3 gereklidir.

0,0006 mol * 2 = 0,0012 mol $Al(NO_3)_3$ eşittir.

$Al(NO_3)_3$ molekül ağırlığı 375,13 g/mol'dür. Bulduğumuz bu değeri molekül ağırlığı ile çarptığımızda tartmamız gereken $Al(NO_3)_3$ miktarına ulaşırız

0,0012 (mol) $Al(NO_3)_3$ * 375,13 (g/mol) $Al(NO_3)_3$ = 0,45 g $Al(NO_3)_3$

Sonuç olarak 0,45 g $Al(NO_3)_3$ ile çözelti hazırlamamız gerekiyor. İhtiyacımız olan su miktarını ise başlangıçta tarttığımız 2,5 gram TiO_2 destek malzemesinin su tutma kapasitesi olan 1,5 ile çarptığımızda elde edebiliriz. Yani ihtiyacımız olan su miktarı 3,75 gram olmaktadır.

EK-B

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.

Reaksiyon öncesinde gliserin ile katalizör indirgemesi yapılırsa, reaksiyon ortam koşullarında bulunması gereken gliserin miktarı hesaplanarak indirgeme için kullanılır.

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

$$\frac{x(g) \times 10}{100} = 0{,}X \text{ g} \qquad \text{(B.1)}$$

0,X g saf gliserin reaksiyona girmelidir. Reaksiyon ortam ağırlığı yaklaşık 50 gram olduğunu düşünürsek ortama giren gliserin miktarı yaklaşık 5 gramdır. İndirgeme öncesinde de 5 gram gliserin tartılarak belirlenen miktardaki katalizör ile indirgemeye bırakılır. Denklem (B.1)'de hesaplanan gliserin miktarı, gliserinin molekül ağırlığı (92,094 g/mol) kullanılarak, Denklem (B.2)'de verilen ifadeyle reaksiyondaki gliserin molüne çevrilir.

$$\frac{0{,}X \text{ g}}{92{,}094 \text{ (g/mol)}} = Y \text{ mol} \qquad \text{(B.2)}$$

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

$$4Y(\text{mol}) \times 39{,}997(\text{g/mol}) = Z \qquad \text{(B.3)}$$

Yukarıdaki hesaplamalara göre;

• X gram reaksiyon ortamı varlığında, %10'luk ağırlıkça gliserin içerir,

• Reaksiyonlardan önce 0, X gram gliserin ile önceden belirlenen miktarda katalizör indirgenir,

• İndirgeme sonrasında, reaksiyon ortamına Z g NaOH ve son ağırlık X'e ulaşacak şekilde saf su eklenir.

EK-C

Farklı NaOH/Gliserin mol oranlarının hesaplanması

Formül (B.2) kullanılarak "Y" mol gliserin hesaplanır. Reaksiyonlarda baziklik oranı olarak 4,6,8,10 ve 12 oranları denenmiştir. Formül (B.3)' te yerine konularak Z/Y oranları 4,6,8,10 ve 12 olacak şekilde hesaplamalar yapılarak NaOH katıları tartılmış ve eklenen su oranı aynı tutularak baziklik oranı değişikliği sağlanmıştır.

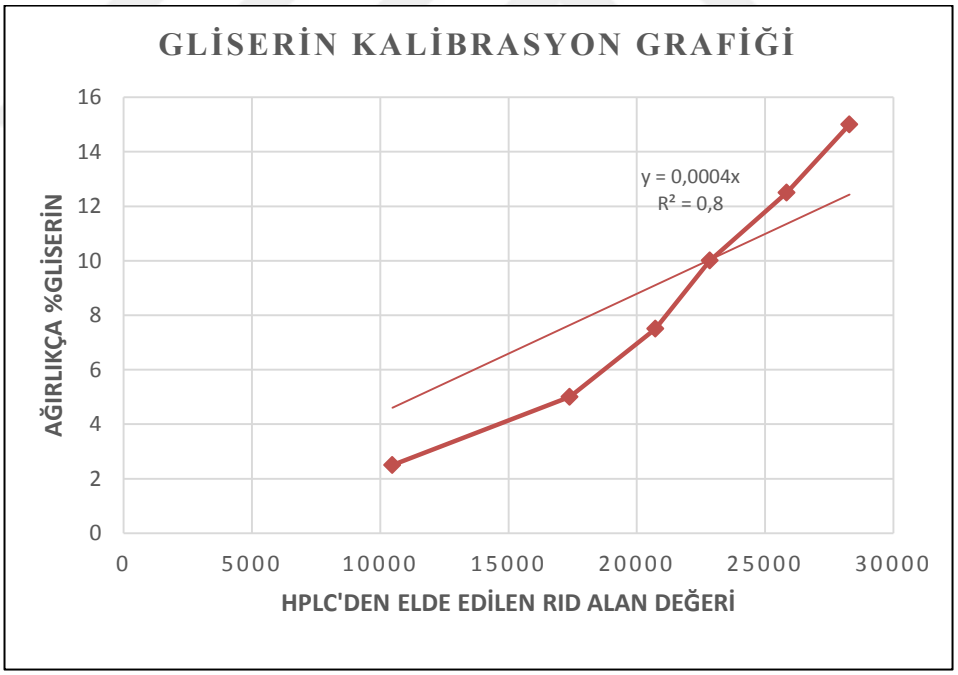
EK-D

HPLC Kalibrasyonun Yapılması ve İlgili Kalibrasyon Grafikleri

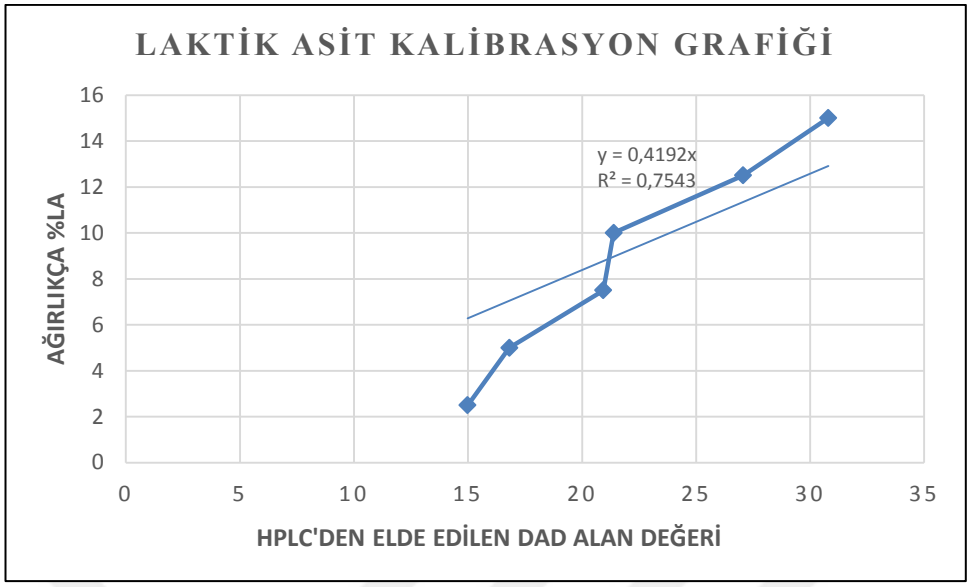
Hem laktik asit hem de gliserin için ağırlıkça %2,5, %5, %7,5, %10, %12,5 ve %15 çözeltiler hazırlanıp HPLC cihazında okutulur. Cihazdan görülen piklerin alan değerleri kaydedilir.

Bu verilerle kalibrasyon grafiği hazırlanır ve 1'e en yakın değeri veren denklemi oluşturacak şekilde düzenlenir. Böylece içeriği bilinmeyen çözeltiler okutulduğunda, elde edilen denklem kullanılarak içerik hesaplanabilecektir.

Daha sonra, içeriği bilinmeyen reaksiyon sonu numuneleri HPLC' de okutulur ve elde edilen alan değerleri, gliserin için Şekil D.1'de ve laktik asit için Şekil D.2'de verilen grafiklerdeki denklemde "x" değeri yerine yazılarak kütlece yüzde değerler hesaplanır.



Şekil D.1. Gliserin kalibrasyon grafiği



Şekil D.2. Laktik asit kalibrasyon grafiği

EK-E

HPLC Verilerinden Gliserin Dönüşümü, Laktik Asit Seçimliliği ve Verimin Hesaplanması

Ek-D'de verilen kalibrasyon grafiklerinden ağırlıkça yüzdesi elde edilen değerler molekül ağırlıklarından mol değerlerine çevrilir. Son olarak Denklem (E.1), (E.2) ve (E.3)'te verilen formüller kullanılarak dönüşüm, seçimlilik ve kazanç hesapları yapılır.

Gliserin dönüşümünün hesaplanması

$$\frac{\text{Dönüşen gliserin mol sayısı}}{\text{Reaksiyona giren gliserin mol sayısı}} x100 \qquad \text{(E.1)}$$

Laktik asit seçimliliğinin hesaplanması

$$\frac{\text{Oluşan laktik asit mol sayısı}}{\text{Dönüşen gliserin mol sayısı}} x100 \qquad \text{(E.2)}$$

Verim

$$\frac{\text{Gliserin dönüşümü x Laktik asit seçimliliği}}{100} \qquad \text{(E.3)}$$

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Aygül S., Kibar M.E.., Yıldız M., Katalizör İndirgeme Parametresinin Gliserinden Laktik Asit Üretimine Etkisi, *Uluslararası Marmara Fen Bilimleri Kongresi (IMASCON),* Kocaeli, Türkiye, 19-20 Haziran 2020.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2011 yılında Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümüne başladı. İngilizce hazırlık ile birlikte beş yıllık eğitimini 2016 yılında tamamladı. 2017 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisansa başladı. 2017 yılı Nisan ayında üniversite-sanayi işbirliği kapsamında Tüpraş ile ortak bir projede iki sene boyunca görev aldı. 2018 yılı Nisan ayında bir ilaç şirketinde kalite güvence departmanında uzman yardımcısı olarak görev aldı. 2019 yılı Haziran ayında evlendi. 2019 yılı Ekim ayında görevini bıraktı ve yüksek lisans eğitimine odaklandı.