T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİŞASTANIN HİDROKSİMETİLFURFURAL'A DÖNÜŞÜM REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Şevval YAKUPOĞLU

DANIŞMAN
Prof. Dr. Solmaz AKMAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, 20.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Solmaz AKMAZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

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

Prof. Dr. Fatma Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Doç. Dr. Neslihan ALEMDAR YAYLA
Marmara Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Nevra ERCAN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

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

ÖNSÖZ

Yüksek lisans programında gerek ders gerekse tez dönemimde, bilgi, tecrübesi ve çabasıyla çalışmalarımda bana yardım eden ve beni destekleyerek motivasyonumu arttıran değerli tez danışmanım Prof. Dr. Solmaz AKMAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecinde gerçekleştirmiş olduğum çalışmalarda bilgi, deneyim ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Serkan Naci KOÇ'a, FTIR analizlerindeki katkılarından dolayı Doç. Dr. Hasan ÖZDEMİR'e ve malzeme desteğinden dolayı Ar. Gör. Oğuz YÜCEL'e teşekkür ederim.

Ve son olarak, benden desteklerini ve sevgisini hiçbir zaman esirgemeyen, bugünlere gelmemi sağlayan ve emeklerinin karşılığını ne yaparsam yapayım ödeyemeyeceğim annem ve babam başta olmak üzere tüm aileme en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Haziran 2022 Şevval YAKUPOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **ii**
İÇİNDEKİLER ..... **iii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vi**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xiv**
SUMMARY ..... **xvi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **2**
2.1.BİYOKÜTLE 2
2.1.1.Lignoselülozik Biyokütle 2
2.1.1.1.Platform Moleküller *3*
2.2.HAMMADDE OLARAK KARBONHİDRATLAR 5
2.2.1.Şekerler 5
2.2.2.Nişasta 5
2.2.3.Selüloz 6
2.2.4.Hemiselüloz 6
2.3.NİŞASTA 6
2.3.1.Nişasta Depolimerizasyonu 8
2.4.HİDROKSİMETİL FURFURAL (HMF) 9
2.4.1.Karbonhidratların Dehidrasyonu 11
2.4.2.Nişastadan HMF Sentezi 12
2.4.3.HMF Üretiminde Yan Ürünler 14
2.5.HMF SENTEZİ İÇİN REAKSİYON SİSTEMLERİ 14
2.5.1.Katalizörler 14
2.5.1.1.Katalitik Olmayan Sistemler *15*
2.5.1.2.Homojen Katalizörler *15*
2.5.1.3.Heterojen Katalizörler *17*
2.5.2.Çözücüler 18
2.5.2.1.Polar Protik Çözücü *19*
2.5.2.2.Polar Aprotik Çözücü *19*

2.5.2.3.İyonik Sıvılar (IS) *19*
2.5.3.Katalizör/Çözücü Geri Dönüşümü ve HMF Ayırma 20
2.6.ZEOLİTLER 20
2.6.1.ZSM-5 (MFI) 24
2.6.2.Beta Zeolit 25
2.6.3.Zeolit Faujasit (FAU) 25
2.6.4.Katı Asit Katalizörü Olarak Zeolitler 25
3. MALZEME VE YÖNTEM 27
3.1.KİMYASAL MADDELER 27
3.2.KATALİZÖRLERİN SENTEZ ÇALIŞMALARI 29
3.2.1.Cr-USY Zeolit Katalizörünün Sentezi 29
3.2.2.Al-USY Zeolit Katalizörünün Sentezi 30
3.2.3.Heteropoliasit Bağlı USY Zeolit Katalizörlerinin Sentezi 30
3.2.4.Zn-USY Zeolit Katalizörünün Sentezi 31
3.3.KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU 31
3.3.1.X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi 32
3.3.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Metod 32
3.3.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) 32
3.3.4. X-Işını Fotoelektron (XPS) Spektroskopisi 32
3.3.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR)-DRIFT Analizi 32
3.4.NİŞASTANIN HMF'YE DÖNÜŞÜM REAKSİYONLARI 32
3.4.1.Homojen Katalizör Kullanarak Nişastanın HMF'ye Dönüşümü 33
3.4.2.Heterojen Katalizörler Kullanılarak Nişastanın HMF'ye Dönüşümü 34
3.4.3.Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (HPLC) Cihazı 35
4. BULGULAR 38
4.1.KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI 38
4.1.1.X-Işını Kırınım (XRD) Analiz Sonuçları 38
4.1.2.BET Yüzey Alanı Analiz Sonuçları 39
4.1.3.İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometre (Inductive Coupling Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS) Analizi 41
4.1.4.X-Işını Fotoelektron (XPS) Analiz Sonuçları 41
4.1.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR)-DRIFT Analiz Sonuçları 46
4.2.HMF SENTEZİNDE KATALİZÖR ETKİNLİKLERİNİN BELİRLENMESİ 47
4.2.1.Homojen Katalizörler İle Yapılan Çalışmalar 47

4.2.2.Heterojen Katalizör İle Yapılan Çalışmalar 48
4.2.2.1.USY H-Zeolit Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar 49
4.2.2.2.Cr-USY Zeolit Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar 55
4.2.2.3.Heteropoliasit Bağlı USY Zeolit Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar ... 56
4.2.2.4.Al-USY Zeolit Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar 60
4.2.2.5.Zn-USY Zeolit Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar 63
4.2.2.6.İyonik Sıvı İle Yapılan Çalışmalar 69
4.2.3.Çift Fazlı Çözücü (THF/Su-NaCI) Ortamında Yapılan Çalışmalar 70
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 76
6. KAYNAKLAR 84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Lignoselülozik Biyokütlenin Şematik Gösterimi. 2

Şekil 2.2: Hemiselüloz ve Selülozdan Platform Moleküllerinin Sentezi. 3

Şekil 2.3: Biyokütleden Elde Edilebilen En İyi Platform Kimyasalları. 4

Şekil 2.4: Yapısal Karbonhidrat Türleri. 5

Şekil 2.5: Nişastanın Çeşitli Endüstriyel Uygulamalarının Özeti. 7

Şekil 2.6: Nişastanın Bileşenleri: Amiloz ve Amilopektin. 7

Şekil 2.7: Nişastanın Glikoza Depolimerizasyonunun Şematik Gösterimi. 9

Şekil 2.8: Selülozun HMF'ye Dönüşümünü ve LA'ya Rehidrasyonunu Gösteren Döngüsel Yol. 11

Şekil 2.9:HMF'nin Karbonhidratlardan Sentezi ve Önemli Kimyasallar Türetilmesi. 12

Şekil 2.10: Glikozun Seçici Dehidrasyonunun Reaksiyon Mekanizması. 13

Şekil 2.11: Polisakkartilerden Değerli Kimyasal ve Biyoyakıt Sentez Aşamaları. 14

Şekil 2.12: Zeolitlerde 3 Tip Şekil Seçiciliğine Örnekler. 23

Şekil 2.13: Eliptik ve Düz Kanalları Gösteren H-ZSM-5 Kanal Yapısı. 24

Şekil 2.14: Al3 + Değişimi İle Bronsted Asit Bölgelerinin (BAS) Oluşumunun Şematik Gösterimi. 26

Şekil 2.15: Lewis Asit Bölgelerinin (LAS) Şematik Gösterimi a) Yüksek Sıcaklıkta Dehidrasyon İle Oluşumu; b) Hafif Buharlama İle Üretilen Ekstra Çerçeve-Al Türleri. 26

Şekil 3.1: Cr-USY Zeolit Katalizörünün Su İle Yıkanması. 29

Şekil 3.2: Cr-USY Zeolit Katalizörü. 30

Şekil 3.3: Al-USY Zeolit Katalizörü. 30

Şekil 3.4: Heteropoliasit Bağlı USY Zeolit Katalizörler. 31

Şekil 3.5: Zn-USY Zeolit Katalizörü. 31

Şekil 3.6: Yağ Banyosu Reaksiyon Düzeneği..... 33

Şekil 3.7: Kullanılan Deney Tüplerine Örnek..... 34

Şekil 3.8:Yüksek Basınç ve Sıcaklığa Dayanıklı Reaktör Sistemi. 34

Şekil 3.9:Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (HPLC) Cihazı..... 35

Şekil 3.10: Glikoz Standart Grafiği..... 36

Şekil 3.11: Fruktoz Standart Grafiği. 36

Şekil 3.12:HMF Standart Grafiği..... 36

Şekil 4.1:USY H-Zeolit, Al-USY Zeolit ve Zn-USY Zeolit Katalizörlerinin X-Işınımı Kırınım (XRD) Desenleri. 38

Şekil 4.2:USY H-Zeolit ve HPW-USY Zeolit Katalizörlerinin X-Işınımı Kırınım (XRD) Desenleri..... 39

Şekil 4.3: Katalizörlerin Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri. 41

Şekil 4.4: Katalizörlerin Gözenek Çapı Dağılımı 41

Şekil 4.5:USY H-Zeolit Katalizörüne Ait Al2p İçin XPS Sonuçları. 42

Şekil 4.6: Al-USY Zeolit Katalizörüne Ait Al2p İçin XPS Sonuçları. 42

Şekil 4.7: Zn-USY Zeolit Katalizörüne Ait Al2p İçin XPS Sonuçları. 43

Şekil 4.8:USY H-Zeolit Katalizörüne Ait Si2p İçin XPS Sonuçları..... 44

Şekil 4.9: Al-USY Zeolit Katalizörüne Ait Si2p İçin XPS Sonuçları. 44

Şekil 4.10: Zn-USY Zeolit Katalizörüne Ait Si2p İçin XPS Sonuçları. 45

Şekil 4.11: Zn-USY Zeolit Katalizörüne Ait Zn2p3/2 İçin XPS Sonuçları. 45

Şekil 4.12: Katalizörlerin DRIFT Sonuçları. 47

Şekil 4.13: Farklı Zeolit Katalizörler İle HMF Verimleri (Reaksiyon Koşulları: 130 °C, 1 saat, Nişasta:0,1 g, Katalizör:0,1 g, BMIMCl:1 g)..... 49

Şekil 4.14:BMIMCl-Su ve BMIMCl-DMSO Karışımları ile Yapılan Denemeler (Reaksiyon Koşulları: 130 °C, 3 saat, Nişasta:0,1 g, USY H zeolit:0,1 g). 50

Şekil 4.15:İyonik Sıvıda Farklı USY H-Zeolit Miktarları (Reaksiyon Koşulları: 130 °C 3 saat, Nişasta:0,1 g, BMIMCl:0,75 g ve Su:0,25 g, USY H-zeolit: 0,075, 0,1, 0,125, 0,15 ve 0,175 g)..... 51

Şekil 4.16:USY H-Zeolit Varlığında İyonik Sıvıda Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri (Reaksiyon Koşulları: 130 °C,140 °C,150 °C, USY H-Zeolit:0,125 g, BMIMCl:0,75 g ve Su:0,25 g, Nişasta:0,1 g). 52

Şekil 4.17:DMSO Çözücüsünde USY H-Zeolit Katalizör Miktar Denemeleri (Reaksiyon Koşulları: 170 °C 2 saat, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g, USY H-zeolit: 0,05, 0,075 ve 0,1 g). 53

Şekil 4.18:USY H-Zeolit Varlığında DMSO Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri (Reaksiyon Koşulları: 160 °C,170 °C,180 °C, Nişasta:0,1 g, USY H-zeolit: 0,075 g, DMSO:1 g). 54

Şekil 4.19 :DMSO Çözücüsünde Cr-USY Zeolit İle USY H-Zeolit Karşılaştırılması (Reaksiyon Koşulları: 170 °C 2 saat, Nişasta:0,1 g, Katalizör:0,05, 0,075 ve 0,1 g, DMSO:1 g). 55

Şekil 4.20 :DMSO'da HPW-USY Zeolit Katalizörünün Farklı Asit Oranlarının Karşılaştırılması (Reaksiyon Koşulları: 170 °C 2 saat, Katalizör:0,075 g, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g). 57

Şekil 4.21:%20 Asit İçeren HPW-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri (Reaksiyon Koşulları: 170 °C 2 saat, %20 HPW-USY zeolit:0,05, 0,075 ve 0,1 g, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g). 58

Şekil 4.22:170 °C'de DMSO'da %20 HPW-USY Zeolit Katalizör İçin Reaksiyon Süre Çalışma Sonuçları (Reaksiyon Koşulları: 170 °C, Nişasta:0,1 g, %20 HPW-USY zeolit:0,05 g ve DMSO:1 g). 59

Şekil 4.23:DMSO'da Al-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri (Reaksiyon Koşulları: 170 °C 2 saat, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g, Al-USY zeolit: 0,05, 0,075 ve 0,1 g). 60

Şekil 4.24: Al-USY Zeolit Katalizörünün DMSO Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri (Reaksiyon Koşulları: 160 °C, 170 °C, 180 °C, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g, Al-USY zeolit:0,075 g). 61

Şekil 4.25:0,075 g Katalizör Miktarında DMSO'da 160 °C, 170 °C ve 180 °C'de Farklı Reaksiyon Sürelerinde Al-USY Zeolit Katalizörü İle USY H-Zeolit Katalizörünün Karşılaştırılması (Reaksiyon Koşulları: 160 °C, 170 °C, 180 °C, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g ve Katalizör: 0,075 g). 63

Şekil 4.26:DMSO'da Zn-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri (Reaksiyon Koşulları: 170 °C 2 saat, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g). 64

Şekil 4.27: Zn-USY Zeolit Katalizörünün DMSO Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri (Reaksiyon Koşulları: 160 °C,170 °C,180 °C, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g, Katalizör:0,0375 g). 66

Şekil 4.28:0,0375 g Katalizör Miktarında DMSO'da 160 °C, 170 °C ve 180 °C'de Farklı Reaksiyon Sürelerinde Zn-USY Zeolit Katalizörü İle USY H-Zeolit Katalizörünün

Karşılaştırılması (Reaksiyon Koşulları: 160°C, 170 °C, 180 °C, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g Zn-USY zeolit:0,0375 g ve USY H-zeolit: 0,075 g). 68

Şekil 4.29: Zn-USY Zeolitin DMSO Ortamında Tekrar Kullanılabilirlik Sonuçları.... 69

Şekil 4.30:İyonik Sıvıda Cr-USY Zeolit, %20 HPW-USY Zeolit, Al-USY Zeolit ve Zn-USY Zeolit Katalizörü İle USY H-Zeolit Katalizörünün Karşılaştırılması (Reaksiyon Koşulları: 130 °C 3 saat, Nişasta:0,1 g, BMIMCl:0,75 g ve Su:0,25 g, Katalizör: 0,1 ve 0,125 g). 70

Şekil 4.31 :THF-Su, NaCI Çözücü Ortamında Farklı Katalizörlerin HMF Verimleri (Reaksiyon Koşulları: 180 °C 1 saat, Nişasta:0,3 g, THF:17,8 g, Su:4 g, NaCI:1,48 g, Katalizör:0,2 g). 71

Şekil 4.32 :THF/Su, NaCI Çözücü Ortamında Zn-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri (Reaksiyon Koşulları: 180 °C 1 saat, Nişasta:0,3 g, THF:17,8 g, Su:4 g, NaCI:1,48 g, Katalizör:0,1, 0,15 ve 0,2 g). 72

Şekil 4.33 :THF/Su, NaCI Çözücü Ortamında USY H-Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri (Reaksiyon Koşulları: 180 °C 1 saat, Nişasta:0,3 g, THF:17,8 g, Su:4 g, NaCI:1,48 g, Katalizör:0,05, 0,1, 0,15 ve 0,2 g). 73

Şekil 4.34 :THF/Su, NaCI Çözücü Ortamında 160 °C, 170 °C ve 180 °C'de Farklı Reaksiyon Sürelerinde Zn-USY Zeolit ve USY H-Zeolit Katalizörleri İle HMF Verim Sonuçları (Reaksiyon Koşulları: 160 °C, 170 °C, 180 °C, Nişasta:0,3 g, THF:17,8 g, Su:4 g, NaCI:1,48 g, Zn-USY Zeolit:0,15 g, USY H-Zeolit:0,1 g).. 74

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Homojen ve Heterojen Katalizörler Arasındaki Farklar. 18

Tablo 2.2: Bazı Yaygın Ticari Zeolitlerin Sınıflandırılması. 22

Tablo 3.1: Kullanılan Kimyasallar Maddeler. 28

Tablo 4.1: Katalizörlerin BET Yüzey Alanı Sonuçları. 39

Tablo 4.2: Homojen Katalizör Kullanılarak 130 ve 150 °C'de 1 Saat Boyunca Farklı Çözücülerde Elde Edilen HMF Verimleri. 47

Tablo 4.3: Farklı Zeolit Katalizörlerin 130 °C'de BMIMCl Ortamındaki HMF Verimleri..... 48

Tablo 4.4:130 °C'de BMIMCl-Su ve BMIMCl-DMSO ile Yapılan Denemeleri. 49

Tablo 4.5:130 °C'de İyonik Sıvıda Farklı USY H-Zeolit Miktarları. 50

Tablo 4.6:USY H-Zeolit Varlığında İyonik Sıvıda Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri..... 52

Tablo 4.7:170 °C'de DMSO Çözücüsünde USY H-Zeolit Katalizör Miktar Denemeleri. 53

Tablo 4.8:USY H-Zeolitin Varlığında DMSO Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri. 54

Tablo 4.9:DMSO Çözücüsünde Cr-USY Zeolit İle USY H-Zeolit Karşılaştırılması. 55

Tablo 4.10 :DMSO'da Farklı Asit Oranlarındaki HPW-USY Zeolit Katalizörlerinin Etkinliklerinin Karşılaştırılması. 56

Tablo 4.11:%20 Asit İçeren HPW-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri. . 57

Tablo 4.12:170 °C'de DMSO'da %20 HPW-USY Zeolit Katalizör İçin Reaksiyon Süre Çalışma Sonuçları..... 58

Tablo 4.13:170 °C 2 Saatte DMSO'da %20 HPW-USY Zeolit Katalizör İle USY H-Zeolit Katalizörün Karşılaştırılması. 59

Tablo 4.14:DMSO'da Al-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri..... 60

Tablo 4.15: Al-USY Zeolit Katalizörünün DMSO Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri. 61

Tablo 4.16:0,075 g Katalizör Miktarında DMSO'da 160, 170 ve 180 °C'de Farklı Reaksiyon Sürelerinde Al-USY Zeolit Katalizörü İle USY H-Zeolit Katalizörünün Karşılaştırılması..... 62

Tablo 4.17:DMSO'da Zn-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri. 64

Tablo 4.18: Zn-USY Zeolit Katalizörünün DMSO Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri. 65

Tablo 4.19:0,0375 g Katalizör Miktarında DMSO'da 160, 170 ve 180 °C'de Farklı Reaksiyon Sürelerinde Zn-USY Zeolit Katalizörü İle USY H-Zeolit Katalizörünün Karşılaştırılması..... 66

Tablo 4.20:İyonik Sıvıda Cr-USY Zeolit, %20 HPW-USY Zeolit, Al-USY Zeolit ve Zn-USY Zeolit Katalizörü İle USY H-Zeolit Katalizörünün Karşılaştırılması..... 69

Tablo 4.21 :THF/Su, NaCI Çözücü Ortamında Farklı Katalizörlerle HMF Verim Sonuçları..... 71

Tablo 4.22 :THF/Su, NaCI Çözücü Ortamında Zn-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri. 72

Tablo 4.23:THF/Su, NaCI Çözücü Ortamında USY H-Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri. 72

Tablo 4.24 : Zn-USY Zeolit Ve USY H-Zeolit Katalizörleri Varlığında THF/Su, NaCI Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri. 74

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

°C : Derece Santigrat
% : Yüzde
α : Alfa
β : Beta
γ : Gama
< : Küçük
< : Büyük
≤ : Küçük Eşit
≥ : Büyük Eşit
dk : Dakika
g : gram
g/cc : gram/santimetre küp
MPa : Megapascal
nm : Nanometre
T : Sıcaklık

Kısaltmalar **Açıklama**

AFM : Atomik Kuvvet Mikroskobu
AM : Amiloz
AP : Amilopektin
BAS : Bronsted Asit Bölgeleri
BEA : Beta Zeolit
BMIMCl : 1-Bütil-3-Metilimidazolyum Klorür
DCM : Diklorometan
Diğ. : Diğerleri
DMA-LiCl : N,N-Dimetil Asetamid-Lityum Klorür
DMF : 2,5-Dimetilfuran
DMSO : Dimetilsülfoksit
EMF : 5-Etoksimetil Furfural
EMIMCl : 1-Etil-3-Metilimidazolyum Klorür

FA : Formik Asit

FAU : Faujasit Zeolit

FDCA : 2,5-Furandikarbaldehit

GVL : γ-Valerolakton

HMF : 5-Hidroksimetil Furfural

HPLC : Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi

IS : İyonik Sıvı

LA : Levulinik Asit

LAS : Lewis Asit Bölgeleri

MFI : ZSM-5 Zeolit

MIBK : Metil İzobütil Keton

OMIMCl : 1-Oktil-3-Metilimidazolyum Klorür

PVP : Poli(1-Vinil-2-Pirolidinon)

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

THF : Tetrahidrofuran

vb. : Ve Benzeri

ÖZET

NİŞASTANIN HİDROKSİMETİLFURFURAL'A DÖNÜŞÜM REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şevval YAKUPOĞLU

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Solmaz AKMAZ

Son yüzyılda petrokimya endüstrisi, çok sayıda platform kimyasallar üzerine çalışmıştır. Biyokütle, çevre dostu prosesler için geliştirilebilen yenilenebilir bir kaynaktır. Biyokütle kaynaklı platform moleküller işlenerek biyoyakıtlara dönüştürülebilir. 5-hidroksimetil furfural (HMF) yakıtlara dönüştürülebilen önemli bir ara üründür. Nişasta önemli karbonhidrat kaynaklarından biridir. Yapılan çalışmada nişastadan HMF sentezi için etkin katalizörlerin hazırlanması ve bu katalizörlerle farklı çözücü ortamlarında yüksek verimli HMF sentezi hedeflenmiştir.

Çalışmada öncelikle homojen katalizör denemeleri yapılmış ve sonrasında zeolit katalizörler ile denemeler yapılmıştır. En yüksek HMF verimi veren USY zeolit katalizörü ile çalışmalara devam edilmiştir. Nişastadan HMF sentezini sağlayacak Cr-USY zeolit, Al-USY zeolit, Zn-USY zeolit ve HPW-USY zeolit katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin BMIMCl iyonik sıvı, Dimetilsülfoksit (DMSO) ve Tetrahidrofuran (THF) çözücüleri ile farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde HMF eldesinde etkinlikleri incelenmiştir. Reaksiyonları analiz etmek için Yüksek Basınçlı Sıvı Kromotografi cihazı kullanılmıştır. En etkin katalizörlerden olan Zn-USY katalizörünün tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu için X Işını Kırınımı (XRD), BET metodu, İndüktiv Kapling Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS), X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre

(FTIR)-DRIFT analizi yapılmıştır. BMIMCl iyonik sıvıda 130 °C 3 saatte 0,125 g katalizör kullanıldığında Zn-USY zeolit ile %24,5, USY zeolit katalizörü ile de %50,3 oranında HMF verimi elde edilmiştir. DMSO'da Zn-USY Zeolit katalizörü ile 160 °C 4 saatte, 170 °C 2 saatte ve 180 °C 1 saatte nişastadan %47 HMF verimine ulaşılmıştır. DMSO çözücüsünde en yüksek verim Zn-USY zeolit ile elde edilmiştir. THF ve H_2O ile çift fazlı reaksiyon ortamında 160 °C 4 saatte HMF verimi maksimum Zn-USY zeolit katalizörü ile %46,8, 170 °C 30 dakikada ise %52,2 ve 180 °C 2 saatte %38,1 olarak elde edilmiştir.

Haziran 2022, 116 sayfa.

Anahtar kelimeler: HMF, Nişasta, Katı Asit Katalizör, Zeolit.

SUMMARY

INVESTIGATION OF CONVERSION REACTIONS OF STARCH TO HYDROXYMETYLFURFURAL

M.Sc. THESIS

Şevval YAKUPOĞLU

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Solmaz AKMAZ

In the last century, the petrochemical industry has worked on numerous platform chemicals. Biomass is a renewable resource that can be developed for environmentally friendly processes. Biomass-derived platform molecules can be processed into biofuels. 5-hydroxymethyl furfural (HMF) is an important intermediate that can be converted into fuels. Starch is one of the important sources of carbohydrates. In this study, it was aimed to prepare effective catalysts for the synthesis of HMF from starch and to synthesize high-efficiency HMF with these catalysts in different solvent environments.

In the study, first homogeneous catalyst trials were carried out and, then trials were carried out with zeolite catalysts. Studies continued with the USY zeolite catalyst, which gives the highest HMF yield. Cr-USY zeolite, Al-USY zeolite, Zn-USY zeolite and, HPW-USY zeolite catalysts were prepared to provide HMF synthesis from starch. The efficiency of the prepared catalysts with BMIMCl ionic liquid, Dimethylsulfoxide (DMSO) and Tetrahydrofuran (THF) solvents in HMF production at different temperatures and reaction times was investigated. High Pressure Liquid Chromatography device was used to analyze the reactions. The reusability of the Zn-USY catalyst which is one of the most efficient catalysts, has been tested. For the

characterization of the catalysts, X-Ray Diffraction (XRD), BET method, Inductive Coupling Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)-DRIFT analysis were performed. When 0.125 g catalyst was used in BMIMCl ionic liquid at 130 °C for 3 hours, 24.5% HMF efficiency was obtained with Zn-USY Zeolite and 50.3% with USY zeolite catalyst. HMF yield of 47% from starch was reached using Zn-USY zeolite catalyst at 160 °C in 4 hours, at 170 °C in 2 hours, and at 180 °C in 1 hour in DMSO. The highest yield in DMSO solvent was obtained with Zn-USY zeolite. In a two-phase reaction medium with THF and H_2O, the HMF yield is maximum 46.8% in 4 hours at 160 °C, with Zn-USY zeolite catalyst, 52.2% in 30 minutes at 170 °C and 38.1% in 2 hours at 180 °C was obtained.

June 2022, 116 pages.

Keywords: HMF, Starch, Solid Acid Catalyst, Zeolite.

1. GİRİŞ

Son yüzyılda petrokimya endüstrisi, benzen, toluen, ksilen, etilen, propilen, 1,3-bütadien ve metanol gibi çok sayıda platform kimyasallar üzerine çalışmıştır. Biyokütle kaynaklı platform moleküllerinin işlenmesiyle oluşan biyo-hammaddelerin yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüşümü sağlanabilmektedir (Serrano-Ruiz ve diğ., 2011). Bunlardan biri de 5-hidroksimetil furfuraldir (HMF). Biyo-bazlı kimyada en önemli platform kimyasallardan biri olan HMF, karbonhidratların termal ayrışması sırasında oluşan organik bir bileşiktir (Bozell ve Petersen, 2010).

Önemli karbonhidratlardan olan nişasta, düz zincirli amiloz ve dallanmış zincirli amilopektinden oluşur. Nişasta %10-20 amiloz ve %80-90 amilopektin içerir. Amiloz doğrusaldır ve yaklaşık %99 α-(1,4) bağ ve %1 α-(1,6) bağ içerirken, amilopektin %95 α-(1,4) bağ ve %5 α-(1,6) bağlarına sahiptir (Tester ve diğ., 2004, Zobel, 1988, Wang ve diğ., 2015).

Karbonhidratların HMF'ye dönüşümü, mikrodalga, yağ banyosu gibi farklı reaksiyon sistemlerinde, homojen ve heterojen katalizörler ve iyonik sıvı, tek fazlı ve iki fazlı çözücülerle gerçekleşir (Moller ve diğ., 2012, Qi ve diğ., 2008b, Zhou ve diğ., 2013, Toor ve diğ., 2011). Karbonhidratların dehidrasyonu için ilk aşama, polimerin depolimerize edilmesidir. İkinci aşama ise, glikozun HMF'ye dönüşmesidir. İyonik sıvı, organik çözücüler ve katalizör olarak metal tuzları ile daha iyi HMF verimleri sağlandığı görülmüştür ve HMF'nin yüksek kaynayan organik çözücülerden (Dimetilsülfoksit) verimli bir şekilde ayrılması ve reaksiyon ortamının geri dönüşümü büyük öneme sahiptir (Hu ve diğ., 2009, James ve diğ., 2010). Heterojen katalizörler, katalizörün reaksiyon ortamından ayrılmasının sağladığı kolaylık ve katalizörün yeniden kullanılabilirliği nedeniyle daha çok tercih edilmektedir (Nikolla ve diğ., 2011). Bu nedenle, katalizör, çözücü, reaksiyon süresi ve sıcaklığın HMF verimi üzerinde etkisi bulunmaktadır. Çalışmamızda karbonhidrat kaynağı olarak nişasta seçilmiş ve zeolit destekli katalizörler hazırlanarak bahsedilen parametrelerin HMF verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.BİYOKÜTLE

Hem hayvansal hem de bitkisel kaynaklı olabilen biyokütle, canlı veya organizmalardan elde edilmektedir. Biyokütle karbon bazlıdır ve genellikle oksijen atomları, azot, alkali, toprak alkali, ağır metaller ve diğer atomlar dahil olmak üzere hidrojen içeren organik moleküllerin bir karışımından oluşmaktadır (Teixeira, 2017). Biyokütleyi fosil yakıtlardan ayıran en önemli özellik, biyokütlenin yakıldıktan sonra geri kazanılabilir olmasıdır (Teixeira, 2017, Tilman ve diğ. 2006).

Biyokütle bitki kaynaklı yapılardan türetilirse, lignoselülozik biyokütle olur. Birçok kaynaktan elde edilebilen lignoselülozik biyokütle, biyoyakıt üretmek için en bol bulunan hammaddedir (Carroll ve Somerville, 2009, Teixeira, 2017).

2.1.1.Lignoselülozik Biyokütle

Umut verici ve ucuz yenilenebilir karbon enerji kaynağı olan lignoselülozik biyokütle, üç ana kısımdan oluşur: Selüloz, hemiselüloz ve lignin (Şekil 2.1) (Alonso ve diğ., 2012, Teixeria, 2017). Selüloz, lignoselülozik biyokütlenin %40-50'sini oluşturan bir homopolimerdir. Glikoz monomerlerine dönüştürülebilen β-glikozid bağları (Şekil 2.1) ile bağlanan β-D-glukopiranoz birimlerinden oluşur. Hemiselüloz, lignoselülozik biyokütlenin %15-30'unu oluşturan dallanmış bir polimerdir (Şekil 2.1). Yapısı lignoselüloz kaynağına göre değişen hemiselüloz; pentozlar, heksozlar ve üronik asitlerden oluşabilir. Lignoselülozik biyokütlenin son %15-30'unu oluşturan ve aromatik işlevselliği iyi olan lignin, üç adet birincil monomerden oluşur (Şekil 2.1) (Alonso ve diğ., 2012, Teixeria, 2017). Bu birimler, birbirine C-C ve C-O-C bağı ile bağlanır. Lignini parçalamak, yüksek çapraz bağlı yapıda olmasından dolayı oldukça zordur (Kobayashi ve diğ., 2012, Alonso ve diğ., 2013, Teixeria, 2017).

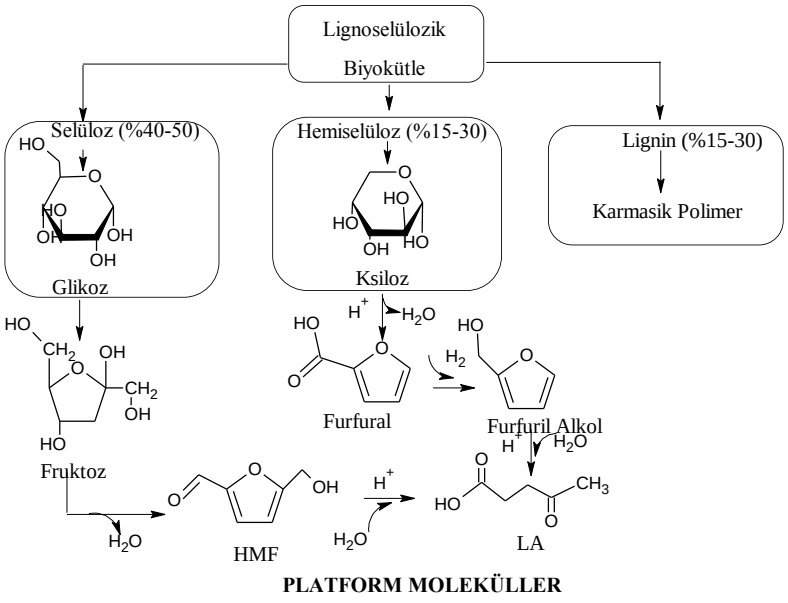


Şekil 2.1: Lignoselülozik Biyokütlenin Şematik Gösterimi.

Lignoselülozik biyokütleyi, verimli bir şekilde işleyebilmek için bileşenlerine ayrırmak gerekir fakat bunu yapabilmek zordur (Regalbuto, 2009). Süreç, ön işlem aşaması ve hidroliz aşamasından oluşmaktadır. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerden oluşan ön işlem aşaması hidroliz aşamalarında kristal selülozun bozulmaya karşı olan duyarlılığını arttırır (Wyman ve diğ., 2005, Teixeria, 2017).

2.1.1.1.Platform Moleküller

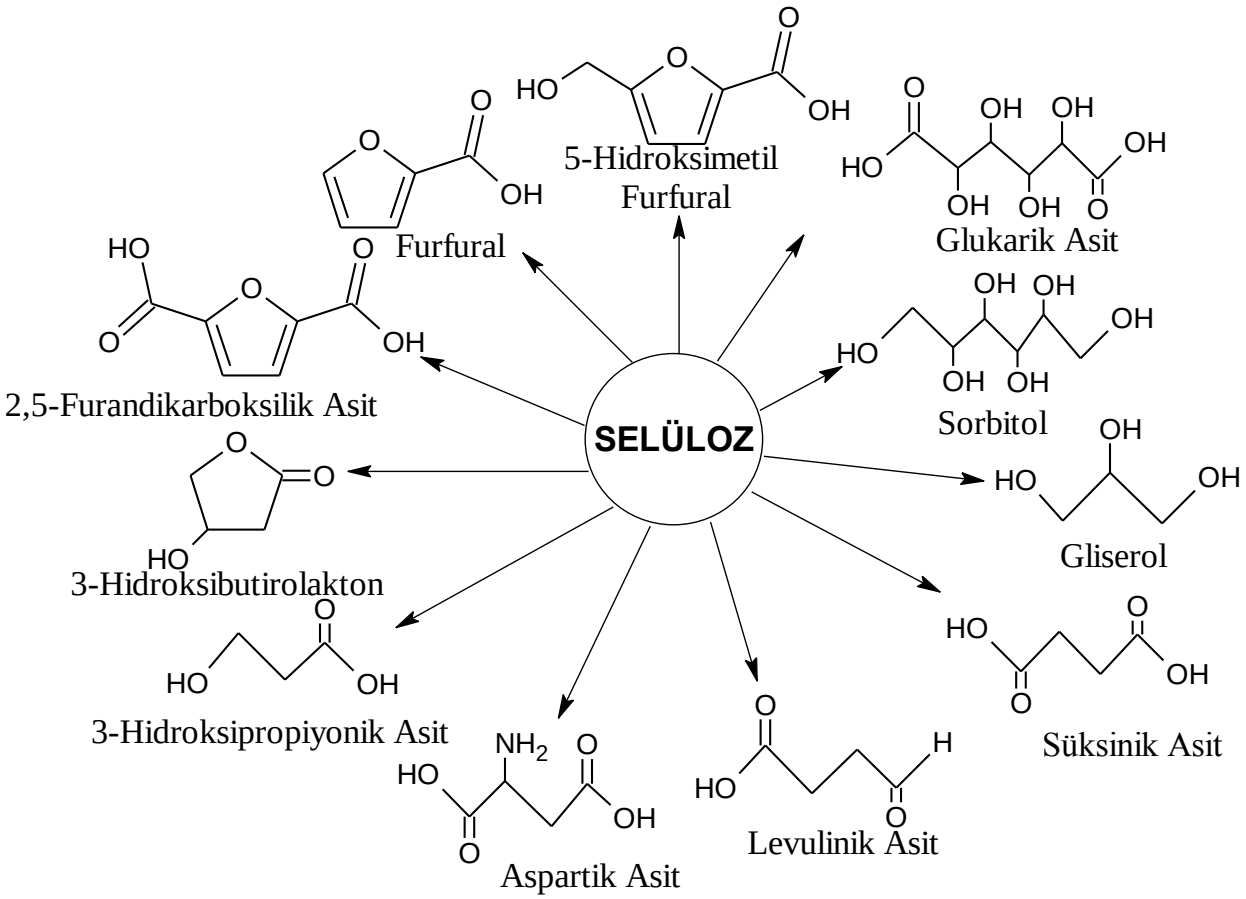
Biyokütle kaynaklı platform moleküller işlenerek oluşan biyo-hammaddelerin yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüşümü sağlanabilmektedir (Serrano-Ruiz ve diğ., 2011). Örneğin; selüloz hidroliz ile glikoza dönüştürülebilmektedir (Rinaldi ve Schüth, 2009). Glikozun 5-(hidroksimetil)furfural (HMF)'ye dönüştürülmesi, glikozun fruktoza izomerizasyonundan sonra dehidrasyon aşamasından oluşmaktadır (Kreissl ve diğ., 2016, Teixeria, 2017). Şekil 2.2'de lignoselülozik biyokütleden HMF sentezi gösterilmiştir (Alonso ve diğ., 2013, Teixeria, 2017).



Şekil 2.2: Hemiselüloz ve Selülozdan Platform Moleküllerinin Sentezi.

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi biyokütle; HMF, levulinik asit (LA), furfural ve furfuril alkol gibi platform kimyasallarına dönüştürülebilir (Serrano-Ruiz ve diğ., 2011, Gallo ve diğ., 2013). Furfural, hemiselülozdan elde edilen ksilozun hidrolizi ve dehidrasyonu ile üretilirken furfuril alkol de, furfuralin hidrojenasyonu ile elde edilebilmektedir (Lange ve diğ., 2012). Bunlar dışında da kimyasallar bulunmakta olup bu yararlı kimyasalları daha verimli bir şekilde elde

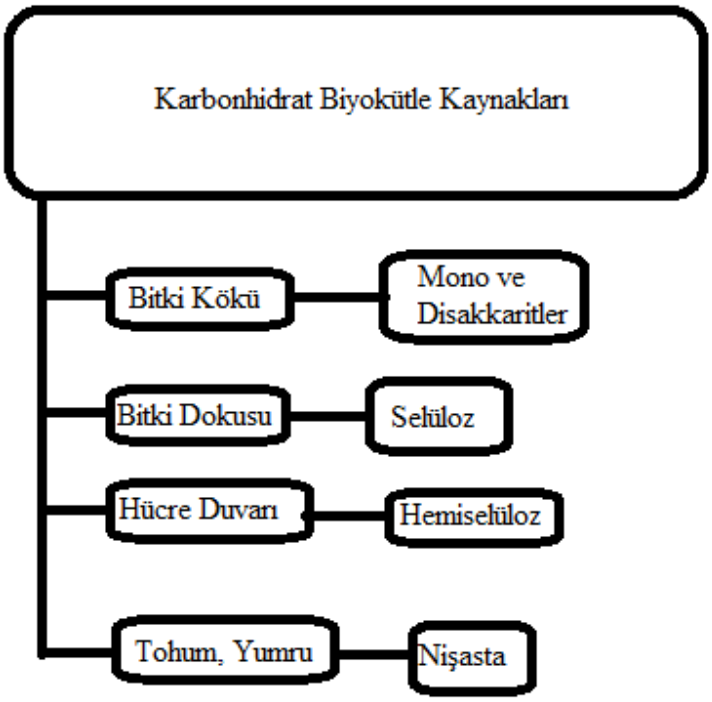
etmek için çalışmalar devam etmektedir (Teixeria, 2017). Şekil 2.3'te biyokütleden elde edilen diğer platform kimyasallar da gösterilmektedir (Alam ve Saha, 2015).



Şekil 2.3: Biyokütleden Elde Edilebilen En İyi Platform Kimyasalları.

2.2.HAMMADDE OLARAK KARBONHİDRATLAR

Bitki biyokütlesinin %75'ni oluşturan karbonhidratlar şeker, nişasta, selüloz ve hemiselüloz olarak dört sınıfa ayrılmaktadır (Şekil 2.4) (Clark ve Deswarte, 2008, Chatterjee ve diğ., 2015).



Şekil 2.4: Yapısal Karbonhidrat Türleri.

2.2.1.Şekerler

D-glikoz ve D-ksiloz en bol bulunan heksoz ve pentoz şekerleridir. Diğerleri ise D-galaktoz, D-mannoz, D-fruktoz ve D-ribozdur. İki monosakkaridin bir glikozid bağ ile birbirine bağlanması ile bir disakkarit, disakkaritlerin glikozid bağlar ile birbirine bağlanması ile ise polisakkaritler oluşmaktadır (Chatterjee ve diğ., 2015).

2.2.2.Nişasta

Düz zincirli amilozdan ve dallanmış zincirli amilopektinden oluşan nişasta %10-20 amiloz ve %80-90 amilopektin içerir. Düşük kristal özelliğine sahip olduğundan, nişasta enzimler tarafından kolayca hidroliz edilerek parçalanabilir (Chatterjee ve diğ., 2015).

2.2.3.Selüloz

Selüloz, karbonhidrat biyokütlesinin ana bileşenlerinden biridir. Dallanmamış β-glikozun doğrusal polimerik iplikleri selülozun temel yapısını oluşturur. Bu glikoz birimleri, β-1,4-glikozid bağları ile birleştirilir. Odunsu biyokütlede, selüloz iplikleri lignin matrisleri ile iç içe geçmiştir. Sonuç olarak, selüloz sert, kristal, suda çözünmez bir yapıdır, bundan dolayı hafif asidik koşullarda değil kuvvetli asidik şartlar altında hidroliz edilip parçalanabilmektedir (Rinaldi ve Schüth, 2009, Chatterjee ve diğ., 2015).

2.2.4.Hemiselüloz

Hemiselüloz, heksozdan ve pentozdan oluşan dallanmış bir polimerdir ve en yaygın monomeri ksilozdur. Selüloz ve lignin bileşenleri arasındaki bağlantıyı oluşturan hemiselüloz, selülozu ligninden izole etmek için hidrolize edilmelidir. Hemiselüloz, monomerlerine kolayca hidrolize edilebilmektedir (Chatterjee ve diğ., 2015).

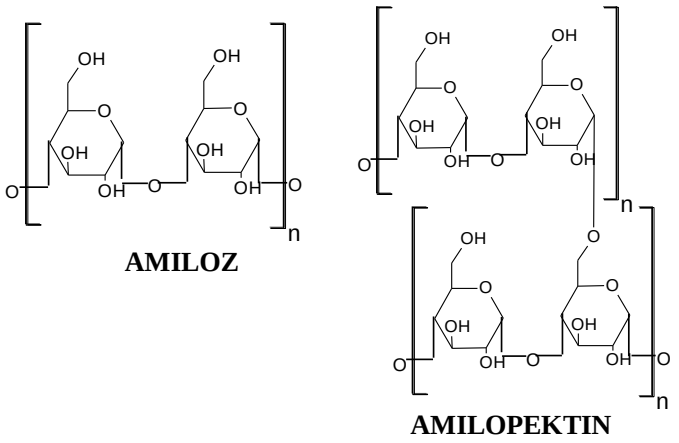
2.3.NİŞASTA

Nişasta; yenilenebilirliği, bol olması, ucuz olması ve biyolojik olarak parçalanabilir olması nedeniyle en çok kullanılan doğal bir biyopolimerdir (Şekil 2.5) (Tetlow, 2011, Ren ve diğ., 2020).



Şekil 2.5: Nişastanın Çeşitli Endüstriyel Uygulamalarının Özeti.

Doğal nişasta esas olarak amiloz ve amilopektinden oluşmakta olup amiloz doğrusaldır ve yaklaşık %99 α-(1,4) bağ ve %1 α-(1,6) bağ içerirken, amilopektin %95 α-(1,4) bağ ve %5 α-(1,6) bağlarına sahiptir (Tester ve diğ., 2004, Zobel, 1988, Wang ve diğ., 2015, Ren ve diğ., 2020). Şekil 2.6'da amiloz ve amilopektinin kimyasal formülleri gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Nişastanın Bileşenleri: Amiloz ve Amilopektin.

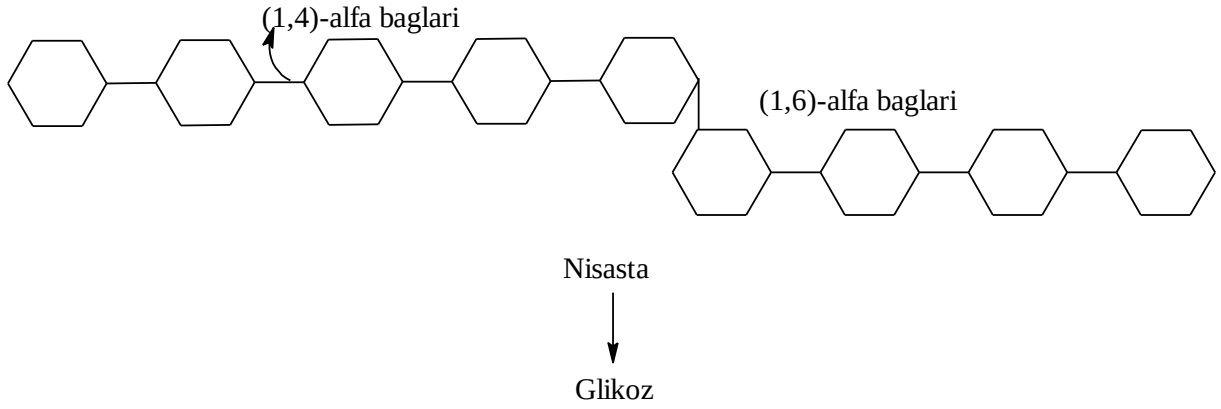
Nişasta, genellikle nem varlığında ısıtmayı ve ardından soğutmayı içeren işlemlerden geçmektedir. Isıl işlem sırasında nişasta granülleri jelatinleşerek kristallik özelliklerini ve yapısal organizasyonlarını kaybederler. Soğutulduğunda ise, ayrıştırılmış nişasta molekülleri öncelikle jel oluşturarak yarı kristalli agregatlara doğru hareket etmektedirler. Doğal nişasta yeterli nem varlığında ısıtıldığında jelatinleşme meydana gelmektedir. Nişasta granülleri suyu emerek şişer ve kristalin yapı geri döndürülemez şekilde bozulur. Isıtma işlemi sırasındaki parametreler ve su miktarı nişastanın nihai özelliklerini belirlemede önemlidir. En önemli yapısal değişiklikler, jelleşme sırasında granüllerin şişmesi ile amiloz ve amilopektinin çözünmesiyle meydana gelmektedir. Nişastaların çoğunun jelatinleşme sıcaklığı 60 ile 80 °C arasında değişmektedir. Genel olarak nişastanın amiloz içeriği ile jelatinleşme sıcaklığı ve pik viskozitesi arasında negatif bir ilişki bulunmaktadır. Nişasta hamuru soğudukça, amiloz ve amilopektin molekülleri arasındaki etkileşimlerle bir arada tutulan jel oluşumu nedeniyle viskozite artmaktadır. Yaklaşık %25 amiloz içeren jellerde, nişasta molekülleri sert bir jel halini alarak ağ oluşturmaktadır (Copeland ve diğ., 2009).

Yerli nişastalar X-ışını difraksiyonu ile yapılan sınıflandırma sonucunda; A tipi, B tipi ve C tipi olarak adlandırılmaktadır. A tipi ve B tipi gerçek kristal modifikasyonlardır, C tipi ise A ve B tipinin karışık bir formudur. A tipi yapı, 23 ila 29 glikoz birimi zincir uzunluklarında amilopektine sahiptir ve genellikle tahıllarda görülmektedir. Çiğ patates ve muzda daha çok görülen B tipi, 30 ila 44 glikoz zincir uzunluklarında amilopektinden meydana gelmektedir. C tipi, A tipi ve B tipinin karması bir yapıdır, bezelye ve fasulyede görülmektedir (Sajilata ve diğ., 2006).

2.3.1.Nişasta Depolimerizasyonu

Nişasta doğada hidrofilik olmasına rağmen suda çözünmediğinden yapısında güçlü hidrojen bağlarının var olduğu anlaşılmaktadır. Asidik hidroliz, nişastanın moleküler boyutunu azaltmak için en sık kullanılan modifikasyondur. Genel olarak nişasta, HCl, HNO_3 gibi monobazik asitlerde, dibazik asit H_2SO_4'te ve tribazik asit H_3PO_4'te moleküler olarak daha iyi bozunmaktadır (Singh ve Ali, 2000). Nişastayı etkili bir şekilde çözdüğü ve depolimerize ettiği bilinen iyonik sıvılar (IS); ihmal edilebilir buhar basıncı, yanmazlık, iyonik iletkenlik, katalitik aktivite, termal, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık ve geri dönüştürülebilirlik gibi önemli özelliklere sahiptir (Hernoux-Villiere ve diğ., 2014). IS, geri kazanılması zor, toksik ve yüksek kaynama noktalı organik çözücüler yerine kullanılabilir (Stevenson ve diğ., 2007). Geleneksel

ısıtma yöntemlerinden olan yağ banyolarının dışında, dielektrik mikrodalga ısıtma da kullanılabilmektedir (Brasoveanu ve Nemtanu, 2014, Goswami ve diğ., 2016). Şekil 2.7'de nişastanın glikoza depolimerizasyonu gösterilmektedir (Goswami ve diğ., 2016).



Şekil 2.7: Nişastanın Glikoza Depolimerizasyonunun Şematik Gösterimi.

2.4.HİDROKSİMETİL FURFURAL (HMF)

5-(hidroksimetil)-2-furankarboksaldehit ve 5-(hidroksimetil)-2-furaldehit olarak da bilinen hidroksimetilfurfural (HMF), araştırmacıların ilgisini çeken bir kimyasal olmakla birlikte karbonhidratların termal ayrışması sırasında oluşan organik bir bileşiktir. (Lewkowski, 2001, Mukherjee ve diğ., 2015). Biyo-bazlı kimyada en önemli platform kimyasallarından biri olan HMF, hidroksil ve aldehit grupları ile birlikte bir furan halkasına sahiptir. (Bozell ve Petersen, 2010). HMF, 28 ila 34°C arasında bir erime noktasına, 114 ila 116°C arasında bir kaynama noktasına ve 1,206 g/mL yoğunluğuna sahip sarı bir katıdır (Van Putten ve diğ., 2013, Kowalski ve diğ., 2013, Williams, 2006). Su, metanol, etanol, benzen, aseton, kloroform, etil asetat ve formaldehit gibi birçok çözücüde çözünmektedir (Williams, 2006, Mukherjee ve diğ., 2015).

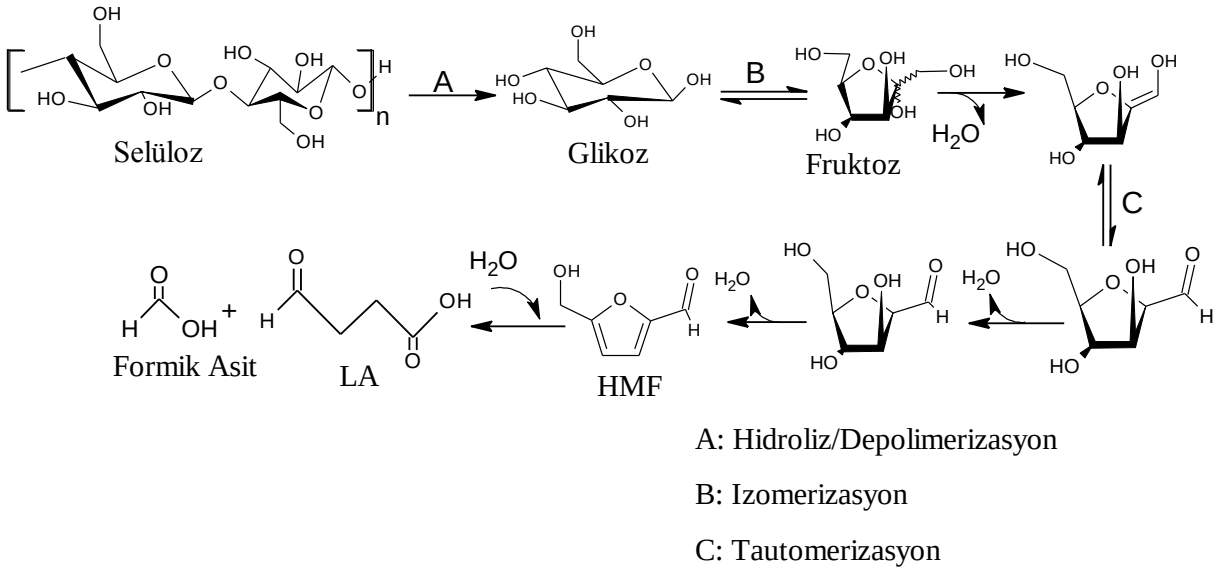
HMF sentezinde kullanılan en yaygın katalizörler mineral asitler, organik asitler, katı asitler, geçiş metal iyonları ve iyon değişim reçineleridir (Schöppe ve diğ., 2020). Hammadde olarak şeker kamışı, şeker pancarı, sorgum, hindiba, kudüs enginar, buğday, mısır ve patates kullanılabilir. Bu hammaddelerden bazıları, fruktoza izomerize edilmelidir (Rapp ve Daub, 1993, Schöppe ve diğ., 2020).

HMF, ince kimyasallar, farmasötikler, yakıtlar ve furan bazlı polimerler için değerli bir ara maddedir. HMF'nin, yakıtların, birçok ısıya dayanıklı polimerin üretimi için en uygun başlangıç malzemesi olduğu bilinmektedir. HMF; hidrojenasyon ile 2,5-dimetilfuran (DMF), esterifikasyon ile 5-etoksimetil furfural (EMF), seçici oksidasyon ile 2,5-furandikarboksilik asit (FDCA)'e dönüştürülebilir. HMF'nin seçici olarak indirgenmesiyle, 2,5-dihidroksimetilfuran ve tetrahidrofuran (THF) üretilebilir (Werpy ve Petersen, 2004, Bozell ve Petersen, 2010, Alam ve Saha, 2015).

HMF üretimi için verimli, uygun maliyetli ve sürdürülebilir ticari yöntemler geliştirmek için yoğun araştırmalar devam etmektedir (Dibenedetto ve diğ., 2016). 2018'te, Atina Ulusal Teknik Üniversitesi'nden araştırmacılar, selülozik bir biyokütleden HMF üretimi için bir süreç geliştirmişlerdir. Hidroliz sulu bir ortamda gerçekleştirilirken, glikoz bir dimetil sülfoksit ($DMSO/H_2O$) karışımı içerisinde dehidre edilmiştir (Kougioumtzis ve diğ., 2018, Schöppe ve diğ., 2020).

HMF sentezi, oligosakkaritlerden ve polisakkaritlerden elde edilen altı karbonlu şekerlerin asit katalizörü ile üçlü dehidrasyonunu içermektedir. Bagas (şekerkamışı atığı) (Dutta ve diğ., 2012), yabani otlar (De ve diğ., 2011), pirinç samanı (Zhang ve Zhao, 2010), çam ağacı (Zhang ve Zhao, 2010) ve mısır samanı (Mascal ve Nikitin, 2010) gibi bol ve düşük maliyetli alternatif substratların dönüştürülmesi, süreci daha uygun maliyetli hale getirebilmektedir. Asit katalizörlü HMF üretimi için genel bir mekanizma Şekil 2.8'de gösterilmiştir (Alam ve Saha, 2015). Üç su molekülünün fruktozdan uzaklaştırılmasıyla oluşan HMF'nin asidik koşullarda su ile rehidrasyonu, LA (levulinik asit) üretmektedir. Fruktoz, glikoza göre HMF için daha reaktif ve seçicidir. Glikozun önce fruktoza izomerize edilmesi gerekmektedir. Dehidrasyon reaksiyonu asit katalizörü varlığında hem sulu hem sulu olmayan ortamlarda oluşabilmektedir fakat susuz ortam, HMF verimini yükseltmektedir. Bitki biyokütlesi de dahil olmak üzere oligosakkaritler ve polisakkaritler de HMF için etkili substratlardır. Dimetilsülfoksit (DMSO), N,N-dimetil asetamid-lityum klorür (DMA-LiCl), izopropanol, alkilfenol, DMF, aseton gibi monofazik çözücüler, HMF sentezi için yaygın olarak kullanılan çözücülerdir. Fruktozun dehidrasyonu katalizör kullanılmadan bile DMSO (Musau ve Munavu, 1987) ve DMA-LiCl (Binder ve Raines, 2009) 'de etkilidir. Yüksek kaynama noktalı bir çözücünün (örneğin DMSO) kullanılması, HMF'nin ayrılması ve saflaştırılmasında zorluk oluşturabilmektedir (Dutta ve diğ., 2012, Bicker ve diğ., 2003). DMA-LiCl ile selülozun HMF'ye dönüşümü ve sonrasında

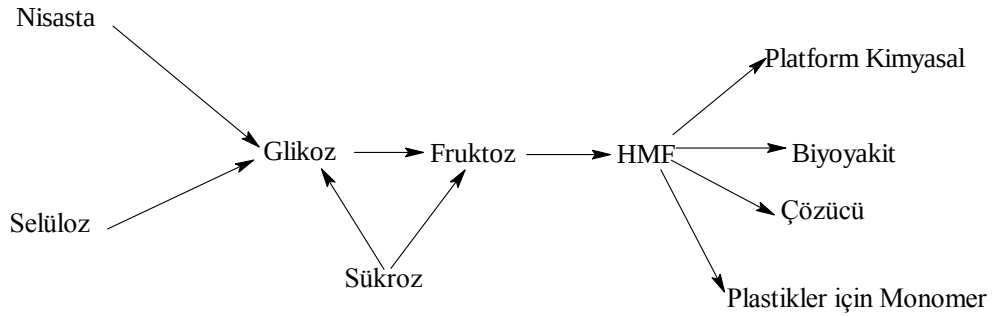
HMF'nin LA'ya rehidrasyonu Şekil 2.8'de gösterilmiştir (Alam ve Saha, 2015). IS, çözücü ve katalizör olarak kullanıldığında kısa bir reaksiyon süresi ve yüksek HMF verimi vermektedir, fakat HMF'nin katalizörden ayrılması ve iyonik sıvının pahalı olmasından dolayı kullanımı tercih edilmemektedir. Son zamanlarda, bu dezavantajları ortadan kaldıran su-THF, su-bütanol, su-metil izobütil keton (MIBK) gibi düşük kaynama noktalı organik çözücüler ve su kullanılan iki fazlı reaksiyon sistemleri geliştirilmiştir (Alam ve Saha, 2015).



Şekil 2.8: Selülozun HMF'ye Dönüşümünü ve LA'ya Rehidrasyonunu Gösteren Döngüsel Yol.

2.4.1.Karbonhidratların Dehidrasyonu

Karbonhidratlar dünyanın yenilenebilir biyokütlesinin %75'ini oluşturur ve selüloz en bol bulunan karbonhidrattır (Corma ve diğ., 2007). Fruktoz ve glikozun dehidrasyonu, biyokütle kaynaklı karbonhidratlar için önemli bir reaksiyondur (Stahlberg ve diğ., 2011). Şekil 2.9'da karbonhidratlardan HMF sentezi ve onun önemli kimyasallara dönüşümü gösterilmektedir (Roman-Leshkov ve diğ., 2007, Stahlberg ve diğ., 2011).

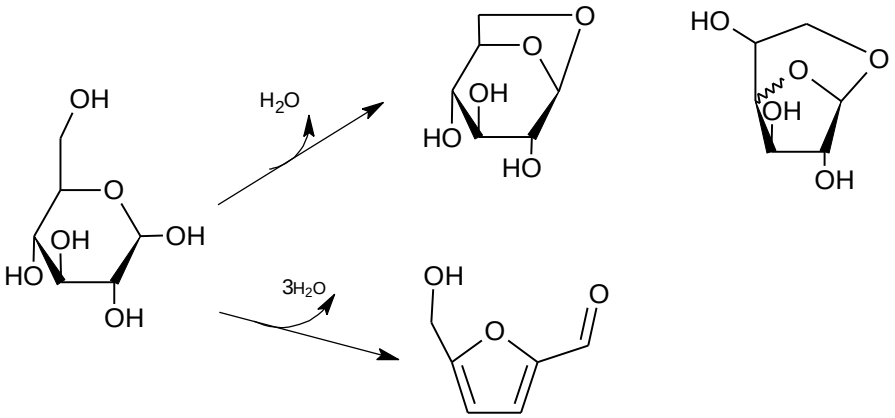


Şekil 2.9:HMF'nin Karbonhidratlardan Sentezi ve Önemli Kimyasallar Türetilmesi.

2.4.2.Nişastadan HMF Sentezi

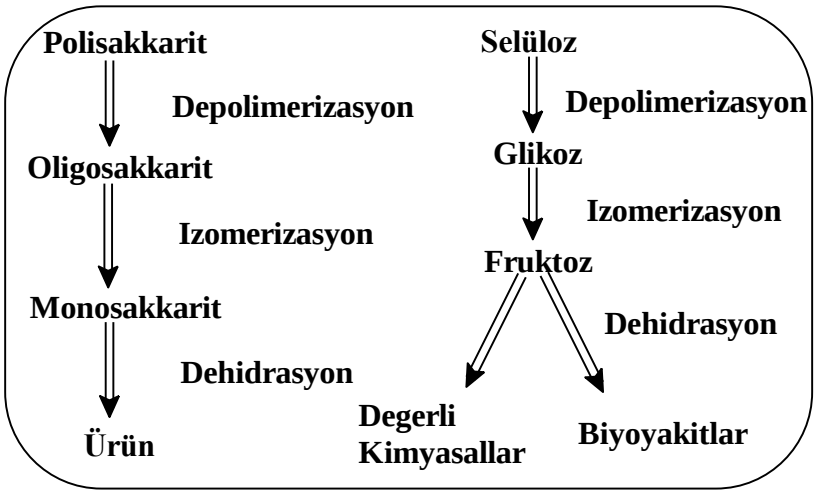
HMF, çok işlevli bir kimyasal ara maddedir (Van Putten ve diğ., 2013). Çeşitli reaksiyon koşullarında farklı karbonhidrat hammaddelerinden (örneğin, selüloz, nişasta, sellobiyoz, fruktoz, glikoz, hemiselüloz, inulin, sükroz ve ksiloz) HMF üretimi için birçok çalışma bulunmaktadır (Hu ve diğ., 2012, Xiao ve diğ., 2014, Fang ve diğ., 2014, Liu ve diğ., 2013). Karbonhidratların HMF'ye dönüşümü, mikrodalga, yağ banyosu gibi farklı reaksiyon sistemlerinde, homojen ve heterojen katalizörler ve tek fazlı, çift fazlı ve iyonik sıvı çözücülerinde gerçekleşmektedir (Moller ve diğ., 2012, Qi ve diğ., 2008b, Zhou ve diğ., 2013, Toor ve diğ., 2011, Goswami ve diğ., 2016).

Nişastanın dehidrasyonu için ilk aşama, polimerin kolayca depolimerize edilmesidir. Bir [BMIM]Cl (1-bütil-3-metilimidazolyum klorür) nişasta çözeltisine bir asit katalizörünün eklenmesi ile hidrolizin arttığı ve depolimerizasyonun daha iyi olduğu tespit edilmiştir (Rinaldi ve diğ., 2008, Rinaldi ve diğ., 2010). Verimli depolimerizasyon, rutenyum ve platin katalizörleri (Ignatyev ve diğ., 2010) ve 1-(4-sülfonik asit)bütil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat içinde $FeCl_2$ ile birlikte hidrojen gazı ile de elde edilmiştir (Tao ve diğ., 2010). Nişastadan HMF elde etmek için ikinci aşama ise, glikozun HMF'ye dönüşmesidir (Stahlberg ve diğ., 2011). 5-HMF üretmek için glikozun seçici dehidrasyonunun reaksiyon mekanizması Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Yang ve diğ., 2011).



Şekil 2.10: Glikozun Seçici Dehidrasyonunun Reaksiyon Mekanizması.

Fruktozdan yüksek HMF verimi elde edilmesine rağmen, yüksek maliyetli olması nedeniyle tercih edilmemektedir. Glikozdan elde edilen HMF'nin verimi, glikozun fruktoza izomerizasyon reaksiyonu gerektirdiğinden düşüktür. Bununla birlikte, reaksiyonlar genellikle aprotik çözücülerde (DMSO gibi) gerçekleştirilmektedir. 150°C civarında bir sıcaklıkta DMSO, glikozun fruktoza izomerizasyonunu hızlandırarak HMF'ye daha hızlı fruktoz dehidrasyonunu destekleyerek istenmeyen yan reaksiyonları azaltmaktadır (Amarasekara ve diğ., 2008). Glikozun, etkili izomerizasyon işlemi nedeniyle IS, organik çözücüler ve katalizör olarak metal tuzları ile daha iyi HMF verimleri sağlandığı görülmüş olmasına rağmen HMF'nin yüksek kaynayan organik çözücülerden (DMSO) verimli bir şekilde ayrılması ve geri kazanılması önemlidir (Hu ve diğ., 2009, James ve diğ., 2010). Bu nedenle heterojen katalizörler katalizörün reaksiyon ortamından kolay ayrılması ve yeniden kullanılabilir olması nedeniyle genellikle iki fazlı reaktörlerde homojen katalizörlere göre daha çok tercih edilmektedir (Nikolla ve diğ., 2011). Bu nedenle, katalizör, çözücü, reaksiyon süresi ve sıcaklığın nişastadan HMF verimi üzerinde etkisi bulunmaktadır (Goswami ve diğ., 2016). Şekil 2.11'de polisakkaritten değerli kimyasal ve biyoyakıt sentezi aşamaları gösterilmiştir (Priyadharshini ve Infee Sherley, 2015).



Şekil 2.11: Polisakkartilerden Değerli Kimyasal ve Biyoyakıt Sentez Aşamaları.

2.4.3.HMF Üretiminde Yan Ürünler

HMF sentezinde en büyük problem, yan reaksiyonların meydana gelmesidir (Kabyemela ve diğ., 1999, Aida ve diğ., 2007, Kabyemela ve diğ., 1997). Fruktoz dianhidritler, aromatikler, organik asitler ve huminler (çözünmeyen polimer) dahil olmak üzere çapraz polimerik malzemeler HMF sentezi esnasında oluşan yan ürünlerdir. Buna ek olarak, retroaldol ürünlerinin oluşumu, örneğin eritroz, piruvaldehit, gliseraldehit, dihidroksiaseton, laktik asit ve glikolaldehit de olası yan ürünler olabilmektedir. Huminlerin, HMF'nin şekerlerle polimerik yoğunlaşmasından oluştuğu kabul edilmiştir (Zeitsch, 2000, Alam ve Saha, 2015).

2.5.HMF SENTEZİ İÇİN REAKSİYON SİSTEMLERİ

Birçok farklı hammadde kullanılarak HMF sentezlemek için çok sayıda reaksiyon sistemi araştırılmıştır. Reaksiyon sistemleri arasındaki temel farklardan biri katalizör olup bazılarında katalitik olmayan sistemler kullanılırken, bazılarında ise sıvı veya katı katalizörler kullanılmaktadır. Bir diğer fark ise kullanılan çözücüdür, çeşitli protik ve aprotik çözücüler kullanılmaktadır. Isıtma sistemleri de ayrı ele alınmalıdır (Mukherjee ve diğ., 2015).

2.5.1.Katalizörler

Katalizör, reaksiyonun en uygun termodinamik süreç altında yürümesini sağlamakla birlikte düşük sıcaklık ve basınçta reaksiyonun hızlanmasını sağlamaktadır. Bu nedenle katalizörler, bir kimyasal prosesin yatırım ve işletme maliyetlerini düşürmek için önemli bir faktördür.

Katalizör ile yapılan reaksiyonlar aynı zamanda yan ürün ve diğer atıkların azalmasına ve ortadan kalkmasına yardımcı olmaktadır (Gupta ve Paul, 2014).

HMF sentezi için farklı katalitik sistemler araştırılmıştır ve bu sistemler organik asit, mineral asit, tuz, lewis asidi ve katı katalizörler olmak üzere beş kategoriye ayrılmaktadır (Rosatella ve diğ., 2011). İlk dört kategori homojen katalizörler olarak bilinirken, katı katalizörler heterojen katalizörler olarak bilinir. Homojen katalizör kullanmak, hızlı reaksiyon vermesi nedeniyle karbonhidratların asit dehidrasyonu için elverişli olmakla birlikte HMF'nin yüksek verim ve seçicilikte üretilmesine olanak sağlamaktadır. Heterojen katalizörün en büyük avantajı, tek bir katı katalizör sistemi geliştirme olasılığıdır. Heterojen katalizörler geri dönüştürülebilir, korozyonu ve çevresel zararı azaltabilmektedir. Katı asit katalizörlerinin diğer avantajları ise ürün ayırma ve saflaştırma kolaylığı ve katalizörlerin yeniden kullanılabilirliğidir. Bu avantajlara rağmen, heterojen katalizörlerin genellikle deaktivasyon, üretim kontaminasyonu ve yüksek sıcaklık gereksiniminden dolayı üzerinde çalışılması gerekmektedir (Atanda, 2016).

2.5.1.1.Katalitik Olmayan Sistemler

HMF üretimi ile ilgili çalışmaların çoğu, dönüşüm ve seçicilik katalitik olmayan sistemlerde çok düşük olduğundan katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve uzun reaksiyon sürelerinde veya yüksek sıcaklıklarda, formik asit veya LA (Hansen ve diğ., 2009) gibi bazı yan ürünlerin oluşumu nedeniyle otokataliz meydana gelebilmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınç koşulları da katalitik olmayan üretim için gerekli olabilmektedir. Örneğin, Jing ve Lu (2008), 220°C'lik bir sıcaklıkta ve 10 MPa'lık bir basınçta sudaki glikozdan %32'ye kadar molar verimde HMF üretimi sağladığını belirtmiştir. Ayrıca, bazen çözücü sistemi tek başına da katalizör görevi görmektedir. Örneğin, Chheda ve diğ. (2007) reaksiyon çözücüsü su:dimetil sülfoksit (DMSO) ile iki fazlı bir sistem oluşturmak için ekstraksiyon çözücüsü olarak diklorometan (DCM) kullanmışlardır. Bu çözücü koşulları, fruktoz ve inülinin sırasıyla %87 ve %70'lik bir HMF seçiciliği ile tamamen dönüştürülmesine izin vermiştir. Ayrıca, aynı koşullar altında, glikoz, sükroz, nişasta ve sellobiyoz hammadde olarak ve katalizör olarak hidroklorik asit (HCl) kullanıldığında yüksek dönüşümler elde edilmiştir (Chheda ve diğ., 2007, Mukherjee ve diğ., 2015).

2.5.1.2.Homojen Katalizörler

HCl, H_2SO_4, HNO_3, vb. homojen katalizörler, heterojen katalizörlere göre daha hızlı reaksiyon verdikleri ve daha düşük miktarlarda kullanıldıkları için popüler yöntemlerdi (Ganado ve

Franco, 2019). Karbonhidratların dehidrasyonu, Brønsted asitleri ve Lewis asitleri tarafından katalize edilebilmektedir. Hidroklorik, sülfürik ve fosforik asitler gibi mineral asitler kolayca bulundukları için en sık kullanılan katalizörlerdir. Antal ve diğ. (1990), 250°C'de katalizör olarak H_2SO_4 ile fruktozdan %53'lük bir HMF verimi elde ettiler. Bicker ve diğ. (2003) ayrıca hammadde olarak fruktoz ve H_2SO_4'ü 180°C'de altkritik su-aseton çözücüsünde bir katalizör olarak kullanarak %48 HMF verimi elde etmişlerdir. Hansen ve diğ. (2009) konsantre sulu fruktozun HMF'ye mikrodalga destekli dehidrasyonu için katalizör olarak HCl kullanmıştır ve geleneksel yağ banyosu ısıtmayı mikrodalga ısıtma ile karşılaştırdıklarında, düşük HMF verimi verdiğini tespit etmişlerdir. Roman-Leshkov ve diğ. (2006) iki fazlı bir reaktör sisteminde fruktozun HMF'ye dönüşümünü incelediler ve bu iki fazlı sistemde, fruktoz HCl katalizörü ile dehidre edilerek elde edilen HMF, 2-bütanol ile modifiye edilmiş bir organik metilizobütilketon (MIBK) fazına sürekli olarak ekstrakte edilmiş ve içerisine istenmeyen yan reaksiyonları bastırmak için dimetilsülfoksit (DMSO) ve poli(1-vinil-2-pirolidinon) (PVP) ilave edilmiştir. Bu yöntemle, yüksek HMF seçiciliği (%80) ve yüksek fruktoz dönüşümü (%90) elde edilmiştir. Daha sonrasında, bu sistemi polisakkaritlere (sakkaroz, nişasta, inulin, sellobiyoz) uygulamışlardır (Roman-Leshkow ve diğ., 2007). Zhao ve diğ. (2007) glikozdan HMF üretiminde iyonik sıvı [EMIM]Cl (1-etil-3-metilimidazolyum klorür)'de katalizör olarak krom klorür ($CrCl_2$) kullanmıştır ve %70 HMF verimi elde etmişlerdir. Sonrasında selülozun, $CrCl_3$ ile iyonik sıvı olarak [BMIM]Cl kullanıldığında mikrodalga ısıtma ile %61'lik bir verim ile HMF'ye depolimerize olabileceği bulunmuştur (Li ve diğ., 2009, Zhang ve Zhao, 2010). Raines ve Binder (2009) ayrıca $CrCl_3$ ve $CrCl_2$'yi N,N-dimetilasetamid (DMA)-LiCl ve [EMIM]Cl'den oluşan bir çözücü karışımında kullanmıştır fakat bunların toksisitesi ve çevreyi kirletmesi nedeniyle, iyonik sıvılarda selülozun HMF'ye dönüşümünü katalize etmek için zirkonyum (IV) klorür (Liu ve diğ., 2013) ve indiyum (III) klorür (Li ve diğ., 2013) gibi düşük toksisiteye sahip Lewis asitleri de kullanılmıştır. Son zamanlarda, selülozun DMSO çözücüsünde HMF'ye dönüştürülmesi için alüminyum klorür ($AlCl_3$) katalizörü kullanılabileceği bildirilmiştir (Xiao ve diğ., 2014, Fakhri, 2015).

De ve diğ. (2011) yaptıkları çalışmada, çözücü olarak DMSO ve alüminyum klorür katalizör kullanarak mikrodalga ışınlama altında 140 °C'de 5 dakikada nişastadan %30,6 verimle HMF elde etmişlerdir. Saha ve diğ. (2013) nişastadan HMF elde etmek için $Zr(O)CI_2$ katalizörü kullanmışlardır ve mikrodalga ışıma altında su ile 120 °C'de 5 dakika içerisinde %17 HMF verimi elde etmişlerdir. Aynı reaksiyon koşullarında fakat çözücü olarak su ve metil izobütil

keton karışımı kullanıldığında HMF verimi %19'a yükselmiştir. Chun ve diğ. (2010) 'da nişastadan HMF eldesi için $CrCI_2$ ve HCl karışımı katalizör ve [OMIM]Cl-Etilasetat çözücü karışımı kullanarak 120 °C, 1 saatte reaksiyon gerçekleştirmişlerdir ve %73 oranında bir verim elde etmişlerdir.

Bu yapılan çalışmalara rağmen homojen katalizörlerin aşındırıcı reaksiyon koşullarına sahip olması ve çevresel sorunlara neden olabilmesi gerekçesiyle heterojen asit katalizörlerine yönelinmiştir (Chen ve diğ., 2017, Ya'aini ve diğ., 2012, Ganado ve Franco, 2019).

2.5.1.3.Heterojen Katalizörler

Son yıllarda, zararlı maddelerin ve toksik atıkların azaltılmasını sağlamak için heterojen katalizörler ile yapılan çalışmalara önem verilmiştir. Homojen katalizörler substrat ile aynı fazda bulunduğu için ürün ayırımını zorlaştırmakta ve atık oluşumuna sebep olmaktadır. Heterojen katalizörler kolayca geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilirdir (Fakhri, 2015). Katı asitler; zeolitleri (Lima ve diğ., 2016), iyon değişim reçinelerini (Rinaldi ve diğ., 2008), metal oksitleri (Gliozzi ve diğ., 2014), işlevselleştirilmiş silikaları (Takagaki ve diğ., 2011), karbonlu katı asitleri (Hu ve diğ., 2015), vb. içermektedir (Ganado ve Franco, 2019).

Karbonhidratların dehidrasyonunda, HMF üretimi için iyon değişim reçineleri, heteropoliasitler, metal oksitler, zeolitler ve asit destekli katalizörler gibi çeşitli katı asitler incelenmiştir. Örneğin, Qi ve diğ. (2008a), katalizör olarak iyon değişim reçinesi DOWEX 50WX8-100 kullanarak fruktozun HMF'ye mikrodalga destekli dehidrasyonunu araştırmıştırlar. İlk çalışmada çözücü olarak saf su ve aseton kullanılmıştır ve 150 ºC 10 dakikada %72,3'lük HMF verimi elde edilmiştir. Fruktozun HMF'ye dönüşümünde, iyonik sıvılarda ($[BMIM]BF_4$) Amberlyst-15 katalizörü kullanılarak 3 saatte %50'lik bir HMF verimi elde edilmiştir (Lansalot-Matras ve Moreau, 2003). Ancak, iyon değiştirici reçinelerde, reçineye bağlı sülfonik asit gruplarının bölünmeye neden olması önemli bir problemdir (Qi ve diğ., 2008b-c). Metal oksitler de HMF sentezi için katalizör olarak yaygın kullanılmaktadır. Watanabe ve diğ. (2005, 2008), mikrodalga ışınlama altında TiO_2 ve ZrO_2 tarafından katalize edilen fruktozdan HMF sentezini incelemişler ve TiO_2 katalizörü ile mikrodalgada 200 °C'de 5 dakika sonra %83,6 fruktoz dönüşümü ve %38 HMF verimi bulmuşlardır. Yine aynı koşullarda, ZrO_2 katalizörü varlığında %30,5 HMF verimi ve %65 fruktoz dönüşümü elde edilmiştir. Moreau ve diğ. (1996, 1994) 165 °C'de su ve MIBK'dan oluşan bir çözücü karışımında katalizör olarak H-form zeolitleri kullanarak fruktozdan yüksek seçicilikle (>%90) HMF elde

etmişlerdir. Crisci ve diğ. (2011), iki fazlı bir sistemde fruktozun dehidrasyonu için katalizör olarak SBA-15 silika destekli sülfonik asit grubunun kullanımını bildirerek %52-59 HMF verimi elde etmişlerdir (Fakhri, 2015).

Lourvanij ve Rorrer (1993), düşük sıcaklıkta Y-form zeolit katalizörü kullanarak glikozun dehidrasyonunu incelemiş ve 8 saat boyunca 160 ℃de %100 dönüşüm gözlemlemişlerdir (Yang ve diğ., 2011). Wang ve diğ. (2012) yaptıkları çalışmada Sn-Mont katalizör ile THF-Su iki fazlı reaksiyon sistemi ve tuz kullanmışlar, 160 °C'de 3 saat içerisinde %44,4 oranında nişastadan HMF elde etmişlerdir. Nikolla ve diğ. (2011) nişastadan HMF eldesinde Sn-Beta, HCl karışımı katalizör ile iki fazlı sistemde THF-Su ve tuz kullanarak 180 °C'de 1 saat 40 dakika içerisinde %69 HMF seçimliliği ortaya koymuşlardır. Bhaumik ve Dhepe (2013) çalışmalarında su ve metil izobütil keton iki fazlı reaksiyon sisteminde SAPO-44 katalizörü kullanmışlardır ve reaksiyonu 175 °C 6 saatte gerçekleştirerek yaptıkları çalışmalar sonucunda nişastadan %68 HMF verimi elde etmişlerdir. Hu ve diğ. (2014)'te nişastadan HMF sentezinde Hβ-zeolit katalizör ve iyonik sıvı olarak [BMIM]Cl kullanarak 150 °C'de 50 dakikada %45,4'lük bir verim elde etmişlerdir. Tablo 2.1'de homojen ve heterojen katalizörler arasındaki farklar belirtilmiştir (Priyadharshini ve Infee sherley, 2015).

Tablo 2.1: Homojen ve Heterojen Katalizörler Arasındaki Farklar.

Homojen Katalizörler	**Heterojen Katalizörler**
Yüksek Toksisite	Daha Düşük Toksisite
Yüksek Korozyon	Düşük Korozif Özellik
Yüksek Katalizör İsrafı	Katalizör Geri Dönüşümü
Reaktanlardan Zor Ayrılma	Reaktanlardan Kolay Ayrılma
Yüksek Katalizör İhtiyacı	Daha Yüksek Seçimlilik

2.5.2.Çözücüler

Çözücüler substrat dönüşümü, ürün seçiciliği ve verim üzerindeki önemli etkilere sahiptir. Kullanılan çözücüler; polar aprotik çözücü, polar protik çözücü, iyonik sıvı olmak üzere üç gruba ayrılabilmektedir (Atanda, 2016).

2.5.2.1.Polar Protik Çözücü

Su, polar protik çözücünün bir örneğidir (Yu ve Tsang, 2017). Su fruktozun HMF'ye dehidrasyonu için en ideal çözücüdür fakat, fruktozun dehidrasyonu saf suda seçici olmadığı için levulinik asit (LA), formik asit (FA) ve huminler gibi yan ürünlerin oluşumuna neden olarak düşük HMF verimine sebep olmaktadır (Hu ve diğ., 2015). Aynı zamanda HMF suda yüksek çözünürlüğe sahip olduğu için düşük HMF seçiciliğine ve HMF izolasyonunun zor olmasına yol açmaktadır (Yang ve diğ., 2013, Ganado ve Franco, 2019).

2.5.2.2.Polar Aprotik Çözücü

Dimetil sülfoksit (DMSO), tetrahidrofuran (THF), metil izobütil keton (MIBK), N,N-dimetilasetamid (DMA) ve γ-Valerolakton (GVL) gibi diğer biyokütle türevli çözücüler polar aprotik çözücülere örnektir (Gliozzi ve diğ., 2014, Ganado ve Franco, 2019). Karbonhidratlar, DMSO ve DMF gibi polar çözücüler hariç, organik çözücülerde çok düşük çözünürlüğe sahiptir. DMSO, karbonhidratların yüksek çözünürlüğü ve HMF'nin yüksek kararlılığı sebebiyle HMF sentezi için en çok kullanılan çözücüdür (Atanda, 2016).

DMSO, humin oluşumunu engellediği gibi HMF'nin levulinik ve formik asitlere ayrışmasına da engel olmaktadır (Bozell ve Petersen, 2010, Yang ve diğ., 2013). DMSO, yüksek kaynama noktasına sahip olduğundan dolayı HMF'den ayrılması güç olmasına rağmen avantajlı özelliklerinden dolayı tercih edilen çözücüler arasındadır (Zhou ve Zhang, 2016, Atanda, 2016).

Yüksek kaynama noktalı aprotik çözücülere alternatif olarak alkoller kullanılmaktadır (Moreau ve diğ., 2004). Alkoller, biyokütleden sentezlenebilir ve şekerler için iyi çözünürlüğe sahiptirler, ayrıca çevre dostu, uygun maliyetli ve kullanımı da kolaydır. HMF, asidik koşullar altında alkollerle kolayca reaksiyona girebilmektedir (Teong ve diğ., 2014, Atanda, 2016).

2.5.2.3.İyonik Sıvılar (IS)

İyonik sıvılar, HMF sentezinde hem çözücü hem de katalizör görevi görmektedir (Gliozzi ve diğ., 2014). IS'ler, uçucu organik çözücülerden daha çevre dostudur ve düşük buhar basıncı, yanmazlık ve termal kararlılığa sahip olmaları da önemli özelliklerindendir. İyonik sıvılar, reaksiyon karışımından kolayca ayrılarak yeniden kullanılabilir, yüksek aktiflik gösterir ve iyonik sıvılarla düşük reaksiyon sıcaklıklarında (<100°C) çalışılabilmektedir (Rackemann ve Doherty, 2011). İyonik sıvılar, pahalı olmaları nedeniyle iyonik sıvılara organik çözücülerin eklenmesi maliyeti azaltılabilmektedir (Guo ve diğ., 2012, Ganado ve Franco, 2019).

2.5.3.Katalizör/Çözücü Geri Dönüşümü ve HMF Ayırma

Katı katalizörler, su ve organik çözücü ile filtre edilerek ve yıkanarak kolayca geri dönüştürülüp tekrar kullanılabilmektedir (Zhang ve diğ., 2015). HMF'nin çözücülerden ayrılması ve saflaştırılması, çözücünün kaynama noktasına ve çözücünün HMF'ye olan afinitesine bağlıdır. Dietil eter ve THF gibi düşük kaynama noktalı çözücüler vakum damıtma ve flaş ayırma yöntemleri ile ayrılabilmektedir (Cai ve diğ., 2013, 2014). MIBK ve DMSO dahil olmak üzere orta ve yüksek kaynama noktalı çözücüler daha fazla işlem gerektirmektedir (Mushrif ve diğ., 2012, Saha ve Abu-Omar, 2014). Bu nedenle daha uygun maliyetli yöntemlerin araştırılması gerekmektedir (Yu ve Tsang, 2017).

2.6.ZEOLİTLER

Biyokütle ve türevlerini değerli kimyasallara dönüştürmek, oksijen içeriği yüksek olduğundan ve karmaşık yapısından dolayı düşük çözünürlüğe sahip olduğu için zordur. Genel olarak, biyokütle türevli moleküllerden oksijeni çıkarmak için, hidrojenasyon veya Brønsted asit bölgeleri tarafından dehidrasyon gerekmektedir ve en yaygın kullanılan katı asit katalizörü, zeolitlerdir (Teixeria, 2017). İlk zeolitler 1756 yılında İsveçli mineralog Frederik Cronstedt tarafından keşfedilmiştir (Fuoco, 2012, McGlone, 2016).

Zeolitler benzersiz bir alüminosilikat sınıfıdır ve mikro gözeneklerden oluşan bir ağ ile kristal bir yapıya bağlı SiO_4 ve AlO_4'ün tetrahedral bölgeleri tarafından oluşturulurlar. Mikro gözenekler moleküler boyutta olduğu için zeolitler çok büyük olmayan molekülleri daha küçük moleküllerden ayırmak için moleküler elekler olarak kullanılabilmektedir (Teixeira, 2017, Corma, 1997). Ayrıca, tetravalent silikonun çerçevedeki üç değerlikli alüminyum ile değiştirilmesi, katyonlarla telafi edilen net bir negatif yüke yol açar ve bu katyonlar H^+ ile değiştirilirse, zeolitlerin katı asit katalizörü olarak kullanılmasını sağlayan Brønsted asit bölgeleri (BAS) oluşur (Corma ve diğ., 1995, 1997, 2010, Pérez- Ramírez ve diğ., 2009, Verboekend, 2012, Teixeria, 2017).

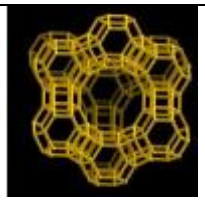
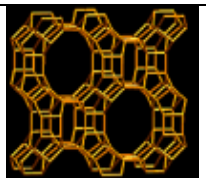
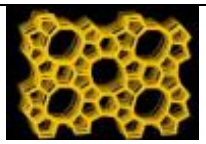
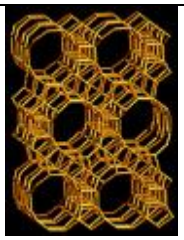
Zeolitler, 2.1 denkleminde görülen genel formüle sahip mikro gözenekli (gözenek çapı ≤ 2 nm) alüminosilikat bileşikleridir:

$$(M_{2/n}O)_X : Al_2O_3(SiO_2)_y : (H_2O)_z \quad (2.1)$$

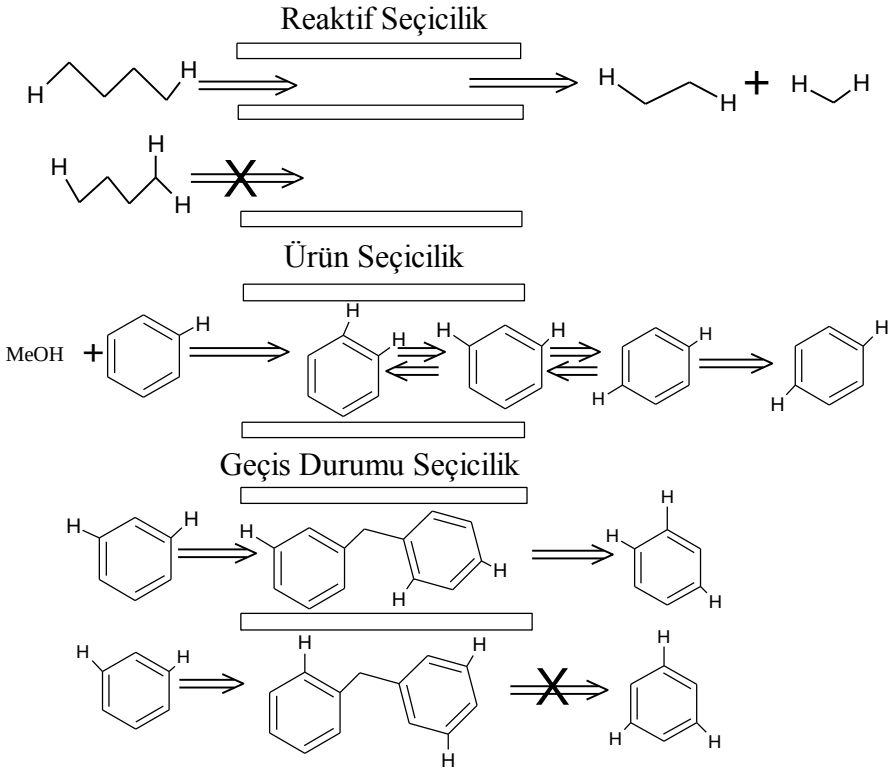
M, tek değerlikli bir metali, iki değerlikli bir metali veya hidrojeni temsil ettiğinde; n, M'nin değerliğini temsil ederken z, birim hücre başına su moleküllerinin miktarını temsil etmektedir (İzci ve İzci, 2007, McGlone, 2016).

Bileşimdeki farklılıklara (çoğunlukla Si/Al oranı) veya kristal morfolojisine dayanarak çeşitli zeolitler sentezlenebilmektedir ve zeolitler tipik olarak gözenek boyutlarına ve bileşimlerine göre sınıflandırılmaktadır. Tablo 2.2, en yaygın ticari zeolitleri göstermektedir (Teixeria, 2017). Gözeneklerin büyüklüğü Si veya Al atomlarının sayısı olarak ifade edilir (Verboekend, 2012, Willhammar ve diğ., 2012, Corma ve diğ., 1998, Sartbaeva ve diğ., 2006, Teixeria, 2017).

Tablo 2.2: Bazı Yaygın Ticari Zeolitlerin Sınıflandırılması.

Zeolit	Yapı Tipi	Gözenek Boyutu (MR)	Yapı Görseli
A	LTA=Linde A Tipi	8	 [100]
X (USY)	FAU (Al Zengin)	12	
Y (USY)	FAU (Si Zengin	12	[111]
Mordenit	MOR	12 8	 [001]
ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-type 5)	MFI (Mobil-type Five)	10	 [010]
Beta	BEA	12	 [100]

Şekil seçiciliği ilk kez Frilette ve Weisz tarafından tanımlanmıştır (Goldemberg, 2007). Şekil seçiciliği, Şekil 2.12'de gösterildiği gibi üç ana kategoriye ayrılabilmektedir (McGlone, 2016).



Şekil 2.12: Zeolitlerde 3 Tip Şekil Seçiciliğine Örnekler.

(1) Reaktif şekli seçiciliği, sadece katalizör gözeneği ile benzer gözenek boyutuna sahip reaktif moleküller yapı boyunca yayılabilirken, daha büyük gözenek boyutlarına sahip moleküllerin yayılması engellendiğinde ortaya çıkmaktadır (McGlone, 2016).

(2) Ürün şekli seçiciliği, oluşan ürünler katalizör gözeneğinden yayılmak için çok büyük olduğunda ortaya çıkmaktadır. Daha az hacimli ürünlere dönüştürülürler veya katalizör gözeneğini bloke ederek deaktivasyona neden olurlar (toluenin metanol ile para-seçici alkilasyonu) (McGlone, 2016).

(3) Sınırlı geçiş durumu şekil seçiciliği, paralel veya ardışık gibi bazı spesifik reaksiyonlar engellendiğinde ortaya çıkmaktadır (meta-ksilen transalkilasyonu) (McGlone, 2016).

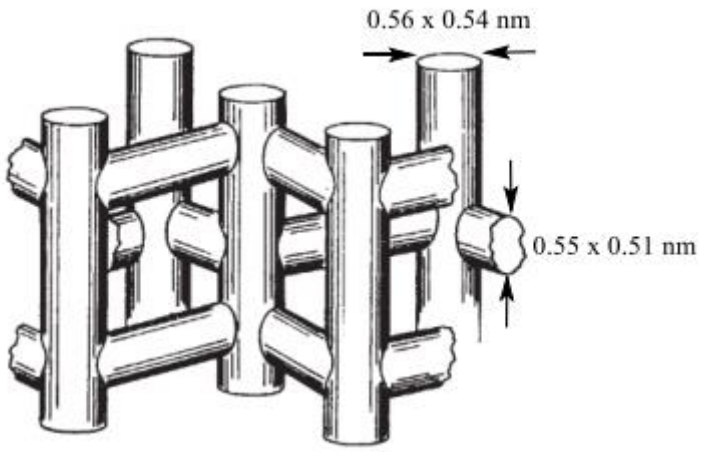
Zeolitler, şekil seçiciliği özelliği sayesinde katı asit katalizörü olarak kullanılmaktadır (Farneth ve Gorte, 1995, Tanabe ve Holderich, 1999, ve Sachtler, 1998, West ve diğ., 2010). Başlangıç malzemesi olarak kullanılan heksoz ne olursa olsun, asidik sütunlu montmorillonitler ve

faujasit, HMF'ye karşı zayıf seçicilik göstererek ana ürün olarak levulinik ve formik asit üretmiştir (Lourvanij ve Rorrer, 1994, Jow ve diğ., 1987, Lourvanij ve Rorrer, 1993, Bhanja ve Bhaumik, 2016).

Zeolitler birçok avantaja sahip olmasına rağmen tek başına mikro gözeneklerin varlığı dezavantajlara sebep olmaktadır. Moleküler boyutları, difüzyon kısıtlamalarına sebep olmakta ve mikro gözenekli yapı istenen ürünlerin seçiciliğini azaltmaktadır ve ayrıca mikro gözenekli ağ, zeolitlerin koklaşmasına sebep olarak düşük ürün dönüşümüne ve istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır (Zampieri ve diğ., 2004, Corma ve diğ., 2007, Perez-Ramirez ve diğ., 2008). Bu nedenle, zeolitler üzerinde daha fazla araştırma yaygın olarak yapılmaktadır (Jia, 2018).

2.6.1.ZSM-5 (MFI)

Zeolit ZSM-5 (MFI) ilk olarak 1960'larda Mobil şirketi tarafından sentezlenerek 1972'de patentlenmiştir. MFI zeolit, zeolit Y'den sonra en yaygın kullanılan zeolit katalizörüdür. MFI, halkalardan 8'i 5 üyeli diğerleri ise 10 üyeli bir halkaya sahip olmakla birlikte eliptik şekilli düz bir kanal (0.54 x 0.56 nm) ve neredeyse oval şekilli bir sinüzoidal kanal (0.51 x 0.55 nm) olmak üzere 2 farklı 10 halka kanalından oluşmaktadır[100] (Şekil 2.13) (McGlone, 2016).



Şekil 2.13: Eliptik ve Düz Kanalları Gösteren H-ZSM-5 Kanal Yapısı.

MFI iki farklı yapıya ayrılabilmektedir. Bunlardan biri, tamamen silisli olan veya ihmal edilebilir miktarda alüminyuma sahip olan ve bu nedenle Brønsted asit alanları olmayan silisalit-1dir. Diğeri ise, yüksek miktarda alüminyuma sahip olan ve Brønsted asit alanları

bulunan Zeolit Socony Mobil-5 (ZSM-5) tir. ZSM-5 zeolitleri genellikle Si / Al oranı 10'dan büyüktür (McGlone, 2016).

2.6.2.Beta Zeolit

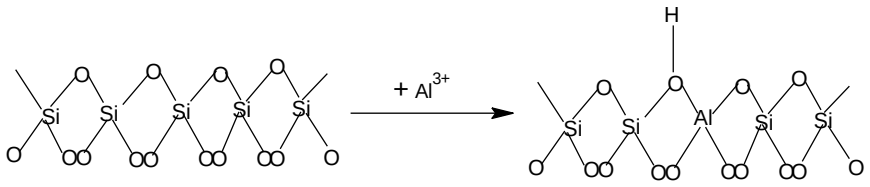
Beta (BEA tipi) zeolit, 12 üyeli halkalardan oluşmakta olup A ve B yönlerinde iki karşılaştırılabilir düz kanal (0.76 x 0.64 nm) ve C yönünde bir sinüzoidal kanal (0.55 x 0.55 nm) bulunmaktadır ve bu kanalların birbirine bağlanması ile üç boyutlu gözenek yapısı oluşmaktadır. Beta zeolit yapısal ve kimyasal özelliklerinden dolayı asit katalizörü olarak kullanılabilmektedir. İlk olarak 1967'de Wadlinger ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır. Beta zeolit'in, Si / Al oranı 12 ila 30 arasındadır (Lucas, 2015). Beta zeolit, endüstride hidrokraking gibi hidrokarbonları içeren işlemler için yaygın olarak kullanılmaktadır (McGlone, 2016).

2.6.3.Zeolit Faujasit (FAU)

Ticari zeolit Y'nin 1959'de alüminyumca zengin faujasit malzeme X'in patentlemesinden sonra 1964'de Breck tarafından keşfedildiği iddia edilmektedir. X, Y ve USY zeolitleri, yapısal tipi faujasit (FAU) ait olan fakat özellikleri bakımından birbirinden farklı olan zeolitlerdir. Zeolit X yaklaşık 1,25 Si/Al oranı, zeolit Y 2,3 Si/Al oranı ve USY zeolit 5,6 Si/Al oranı ile sentezlenmektedir. Bu katalizörler endüstride çok önemlidir (McGlone, 2016).

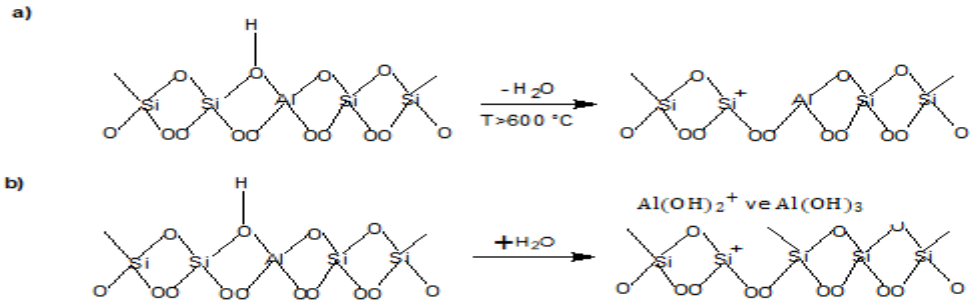
2.6.4.Katı Asit Katalizörü Olarak Zeolitler

Zeolitler güçlü asitlik özelliğine ve mikro gözenekli yapıya sahip olduğundan katalizör reaksiyonlarında kullanılmaktadır (Corma, 1997, Perez-Ramirez, 2009, Corma, 1995, Corma ve diğ., 2010, Verboekend, 2012). Asidik özelliklerine Brønsted (BAS) ve Lewis asit siteleri (LAS) sebep olmaktadır. Tetravalent Si^{4+}, üç değerlikli Al^{3+} ile değiştirildiğinde, yük dengesizliği meydana gelmektedir. Hidrojen atomu, bir BAS oluşturmak için değiştirilmiş Al atomuna yakın hareket ederek her bir Al bölgesine bağlanmış dört oksijen atomundan herhangi birine bağlanabilmektedir (Şekil 2.14) (Teixeira, 2017).



Şekil 2.14:Al^{3+} Değişimi İle Bronsted Asit Bölgelerinin (BAS) Oluşumunun Şematik Gösterimi.

Lewis asit bölgeleri (LAS), BAS'ın yüksek sıcaklıkta dehidrasyonu (Şekil 2.15 a) ve zeolitlerin hafif buharlaşması ile LAS olan Al üreten ekstra Al türlerinin yerinden çıkmasına neden olmaktadır (Şekil 2.15 b) (Teixeira, 2017).



Şekil 2.15: Lewis Asit Bölgelerinin (LAS) Şematik Gösterimi a) Yüksek Sıcaklıkta Dehidrasyon İle Oluşumu; b) Hafif Buharlama İle Üretilen Ekstra Çerçeve-Al Türleri.

Zeolit katalizörleri, kontrol edilebilir gözenek yapısı ve Lewis/Brønsted asit sitelerinin var olmasından dolayı biyokütle kaynaklı hammaddelerden HMF sentezlemek için uygun katalizörlerdir (Bornholdt ve Lechert, 1995, Teixeria, 2017).

3. MALZEME VE YÖNTEM

Yapılan çalışmada, nişastanın farklı çözücülerde zeolit katalizörler varlığında 5-hidroksimetil furfurale (HMF) dönüşüm reaksiyonları ve bu reaksiyonlardan elde edilen verimler incelenmiştir. Tez çalışmasında ayrıca zeolitlere farklı metal yapıların yüklenmesiyle elde edilen katalizörlerin HMF etkinliğini incelemek için çalışmalar yapılmıştır. Reaksiyonlar yağ banyosu düzeneğinde ve reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon analizleri, Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (HPLC) cihazı ile yapılmıştır. Kullanılan kimyasal maddeler, reaksiyon düzenekleri ve sentezlenen katalizörler aşağıda özetlenmiştir.

3.1.KİMYASAL MADDELER

Nişastanın zeolit katalizörlerle HMF'ye dönüşümünün incelendiği tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan Kimyasallar Maddeler.

Kimyasal Madde	Kullanım Amacı	Saflık (%)	Marka
Glikoz	HPLC analizlerinde standart	-	Sigma-Aldrich
Fruktoz	HPLC analizlerinde standart	-	Sigma-Aldrich
5-Hidroksimetil Furfural (HMF)	HPLC analizlerinde standart	≥ 99	Sigma-Aldrich
Nişasta	Substrat	-	Riedel-de Haen
Dimetil Sülfoksit (DMSO)	Çözücü	≥ 99	Merck
1-Butil-3-Metilimidazolium Klorür (BMIM[Cl])	Çözücü	-	Sigma-Aldrich
Metanol	Referans Madde	HPLC saflıkta	Sigma-Aldrich
Etanol	Katalizör Hazırlama	HPLC saflıkta	Merck
SülfürikAsit (H_2SO_4)	Mobil Faz	96,6	Merck
Tetra Hidrofuran (THF)	Çözücü	HPLC Saflıkta	Merck
Sodyum Klorür	-	99,5	Merck
$CrCI_3.6H_2O$	Homojen Katalizör	≥ 98	Sigma-Aldrich
USY H Zeolit	Destek Maddesi	-	TOSOH
BETA H Zeolit	Destek Maddesi	-	TOSOH
$AICI_3$	Katalizör	≥ 99	Sigma-Aldrich
Fosfotungstik Asit Hidrat	Katalizör	-	Fluka
$N_2O_6Zn.6H_2O$	Katalizör	99	Alfa Aesar

3.2.KATALİZÖRLERİN SENTEZ ÇALIŞMALARI

Nişastanın HMF'ye dönüşümü için, bu çalışmada katı asit katalizörler kullanılmıştır. Çalışmada başlangıçta zeolit katalizörler kullanılmış bununla birlikte zeolit kalsine edilerek de denemeler yapılmıştır. Ayrıca zeolit destek maddesi üzerine krom, alüminyum, fosfotungstik asit ve çinko yüklenerek de katalizörler sentezlenmiştir. Katalizörlerin sentez aşamaları aşağıda anlatılmıştır.

3.2.1.Cr-USY Zeolit Katalizörünün Sentezi

Destek maddesi olarak kullanılan USY H ($SiO_2/Al_2O_3 = 6$) zeolite nişastanın HMF'ye dönüşümünün daha etkin olabilmesi için krom yüklemesi yapılmıştır. Zeolite krom yüklemesi yapmak için 4 g $CrCl_3.6H_2O$ ile 150 mL'lik sulu çözelti hazırlanmış ve üzerine 5 g USY H zeolit eklenerek 24 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Karıştırma sonrası süzme işlemi yapılmış klorür iyonlarını uzaklaştırmak için berraklaşana kadar yıkanmıştır. Katalizör 80 °C'de gece boyunca etüvde kurutulduktan sonra 500 °C'de 4 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra katalizör soğutularak nem almaması için destikatöre alınmıştır. Sonrasında öğütülerek şişelenmiştir (Zhang ve diğ., 2011, Fang, 2014). Şekil 3.1'de Cr-USY zeolit katalizörünün yıkanması ve Şekil 3.2'de kalsine edilmiş Cr-USY zeolit katalizörü gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Cr-USY Zeolit Katalizörünün Su İle Yıkanması.



Şekil 3.2: Cr-USY Zeolit Katalizörü.

3.2.2.Al-USY Zeolit Katalizörünün Sentezi

Destek maddesi olarak kullanılan USY H ($SiO_2/Al_2O_3 = 6$) zeolite nişastanın HMF'ye dönüşümünün daha etkin olabilmesi için alüminyum yüklemesi yapılmıştır. Zeolite alüminyum yüklemesi yapmak için 0,6766 g $AlCI_3$ ile 50 mL'lik sulu çözelti hazırlanarak üzerine 2 g USY H-zeolit eklenerek 24 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Karıştırma sonrası süzme işlemi yapılmış klorür iyonlarını uzaklaştırmak için berraklaşana kadar yıkanmıştır. Katalizör 80 °C'de gece boyunca etüvde kurutulduktan sonra 500 °C'de 4 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra katalizör soğutularak nem almaması için destikatöre alınmıştır. Sonrasında öğütülerek şişelenmiştir (Zhang ve diğ., 2011, Fang, 2014). Şekil 3.3'te Al-USY zeolit katalizörü gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Al-USY Zeolit Katalizörü.

3.2.3.Heteropoliasit Bağlı USY Zeolit Katalizörlerinin Sentezi

2,5 g USY H ($SiO_2/Al_2O_3 = 6$) zeolite; zeolitin gramına bağlı olarak %10, %20 ve %30 oranlarında fosfotungstik asit hidrat içeren 25 mL mutlak etil alkol çözeltisi eklenmiştir. Farklı asit oranlarındaki üç çözelti 60 °C'de alkol uçana kadar karıştırılmaya bırakılmıştır ve su ile yıkanmıştır. Sonrasında 10 saat boyunca 120 °C'de kurutulmuştur ve 220 °C'de 4 saat kalsine edilmiştir. Katalizörlerin nem almaması için destikatörde bekletilmiş ve sonrasında katalizörler

öğütülerek şişelenmiştir (Kong ve diğ., 2014). Şekil 3.4'te farklı miktarda asit içeren heteropoliasit bağlı zeolit katalizörler gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Heteropoliasit Bağlı USY Zeolit Katalizörler.

3.2.4.Zn-USY Zeolit Katalizörünün Sentezi

Zn-USY zeolit katalizörü, ıslak emprenye yöntemi ile hazırlanmıştır. 0,1 M çinko nitrat hekzahidrat çözeltisi hazırlanarak ağırlıkça çözelti/zeolit oranı 40 olacak şekilde zeolit çözeltiye eklenmiştir. Elde edilen karışım 80 °C'de 6 saat karıştırılmıştır. Sonrasında katalizör süzülmüştür ve su ile yıkanmıştır. Gün boyunca 100 °C'de kurutularak 550 °C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Sonrasında katalizör destikatörde nem almaması için bekletilmiştir ve öğütülerek şişelenmiştir (Niu ve diğ., 2014). Şekil 3.5'te Zn-USY zeolit katalizör gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Zn-USY Zeolit Katalizörü.

3.3.KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU

Reaksiyonda kullanılan katalizörlerin karakterize edilmesi amacıyla X-ray Kırınımı (XRD), BET metodu, İndüktiv Kapling Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS), X-Ray Fotoelektron Spektroskopi (XPS), katalizörün asiditesini belirlemek amacıyla FTIR-DRIFT cihazı kullanılmıştır.

3.3.1.X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-Işını Kırınım (XRD) desenleri Rigaku D/Max-2200/PC XRD cihazında çekilmiştir. Ölçümler, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Proje Teknoloji Ofisi Merkez Laboratuvarı (MERLAB)'da bulunan cihazdaki Cu-Kα ışınımı (1.54056 Á) ile yapılmıştır.

3.3.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Metod

Katalizör numunelerinin yüzey alanlarının ölçümü, çok noktalı BET metodu ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkez Laboratuvarında Quantachrome Corporation, Autosorb-6 cihazında gerçekleştirilmiştir. Numuneler, ölçümden önce vakum altında 300 °C'de 3 saat tutulmuştur.

3.3.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)

Katalizörün elemental içeriğinin tespiti İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Proje Teknoloji Ofisi Merkez Laboratuvarı (MERLAB)'da Thermo Elemental X serisi 2 indüktiv Kapling Plazma-Kütle Spektrometri (ICP-MS) cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. X-Işını Fotoelektron (XPS) Spektroskopisi

Katalizörlerin yüzeyindeki elementlerin elektron yük durumlarının incelenmesi Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler AR-GE Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Scientific K-Alpha X-Ray Fotoelektron Spektroskopi (XPS) cihazında yaptırılmıştır.

3.3.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR)-DRIFT Analizi

Katalizörlerin yüzey asidite tayini İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliğinde bulunan ve DRIFT aksesuarı ile MCT dedektörüne sahip Perkin Elmer FTIR cihazı ile yapılmıştır. Analizler KBr ölçümü referans alınarak alüminyum krozede kalsinasyon işlemi ile N_2 geçirilerek safsızlıklarının gideriminin ardından piridin buharı katalizöre gönderilerek gerçekleştirilmiştir.

3.4.NİŞASTANIN HMF'YE DÖNÜŞÜM REAKSİYONLARI

Tez çalışmasının amacı; nişastanın HMF'ye dönüşümünde etkinliği arttıracak katı asit katalizörlerin geliştirilmesidir. Bu nedenle reaksiyonlarda karşılaştırma yapabilmek amacıyla

hem homojen katalizör hem de katı asit katalizörlerinin nişastanın HMF'ye dönüşüm reaksiyonlarındaki etkinliği incelenmiştir.

3.4.1.Homojen Katalizör Kullanarak Nişastanın HMF'ye Dönüşümü

$CrCl_3.6H_2O$, homojen katalizör olarak kullanılmış ve nişastanın HMF'ye dönüşümündeki etkinliği incelenmiştir. $CrCl_3.6H_2O$ katalizörü varlığında 1 saatte iyonik sıvı ve DMSO ile farklı sıcaklıklarda denemeler yapılmış ve katalizörün etkinliği incelenmiştir.

Reaksiyon Düzeneği:

Reaksiyonun ısıtma ortamı olarak 150 mL'lik bir beher içerisinde parafin banyosu kullanılmıştır. Manyetik karıştırmalı ve kontrol ediciye sahip IKA marka ısıtıcı kullanılmıştır. Beherin dışarı ile ısı alışverişini önlemek için beherin etrafı cam yünü ile sarılmıştır. Şekil 3.6'da yağ banyosu düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Yağ Banyosu Reaksiyon Düzeneği.

Reaksiyonlar için vida kapaklı deney tüpleri kullanılmıştır. Reaksiyon esnasında nişastanın çözücü ortamında çözünmesi ve karıştırmanın homojen olması için magnetik balık kullanılmıştır. Öncelikle nişasta çözücü ile yağ banyosunda magnetik balık yardımı ile çözündürülür, sonrasında katalizör de deney tüpüne eklenerek yağ banyosu istenen sıcaklığa ulaştığında deney tüpü yağ banyosuna daldırılır ve belirlenen sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilir. Şekil 3.7'de yağ banyosunda reaksiyon gerçekleştirmek için kullanılan tüplere örnek verilmiştir.



Şekil 3.7: Kullanılan Deney Tüplerine Örnek.

3.4.2.Heterojen Katalizörler Kullanılarak Nişastanın HMF'ye Dönüşümü

Heterojen katalizörlerinin etkinliğini belirlemek için nişasta DMSO ve iyonik sıvı çözücü ortamında çözülerek kullanılan her bir katalizör için reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Heterojen katalizör olarak USY H zeolit, BETA H zeolit, Cr-USY zeolit, Al-USY zeolit, HPW-USY zeolit ve Zn-USY zeolit kullanılmıştır. Belirlenen sıcaklık ve sürelerde farklı katalizör miktarları ile denemeler yapılmıştır. Etkinliği yüksek olan miktarlardaki katalizörlerle farklı sıcaklık ve süre denemeleri yapılmış ve HPLC cihazında analiz edilmiştir. Reaksiyonlar yağ banyosu ve yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle deney tüplerine nişasta ve çözücü eklenerek yağ banyosunda çözündürülmüş ve sonrasında katalizör de eklenerek belirlenen sıcaklığa ulaşmış olan yağ banyosuna tüpler daldırılmıştır. Belirlenen sıcaklık ve sürede gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında tüpler soğuk su altında soğutulmuş ve böylece reaksiyonun durması sağlanmıştır. Reaksiyon sonunda karışım su ile seyreltilerek süzülmüştür. Elde edilen süzüntünün analiz için çözeltisi hazırlanmıştır ve HPLC cihazında analiz edilerek HMF verimi hesaplanmıştır.



Şekil 3.8:Yüksek Basınç ve Sıcaklığa Dayanıklı Reaktör Sistemi.

Nişastanın HMF'ye dönüşüm reaksiyonlarında iki fazlı sistemler için 100 mL hacimli Parr 4598 model yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı reaktör sistemi (Şekil 3.8) kullanılmıştır. Reaktöre nişasta, katalizör, sodyum klorür, su ve çözücü koyulduktan sonra reaktör bölmeye yerleştirilip kapatılmıştır. Reaksiyon öncesi sisteme birkaç defa 5 bar azot gazı verilerek içerideki hava dışarı atılmıştır ve en son reaktöre 2 bar azot gazı verilmiştir. Deneyler oda sıcaklığından istenilen sıcaklığa yükseltilmiştir. Deney süresi reaktör istenilen sıcaklığa ulaştığında başlatılmıştır ve 470-490 rpm hız aralığında karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon bittikten sonra reaktör su ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Reaktör kapağı açılarak elde edilen madde hassas terazi de tartılmıştır. Sonrasında reaktöre az miktarda su ilave edilerek kalan madde alınmış ve tekrar hassas terazi yardımı ile tartımı alınmıştır. Reaksiyon karışımı ayırma hunisine alınarak faz ayrımı gözlenmiş, organik faz ve su fazı HPLC cihazında analiz edilmiştir.

3.4.3.Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (HPLC) Cihazı

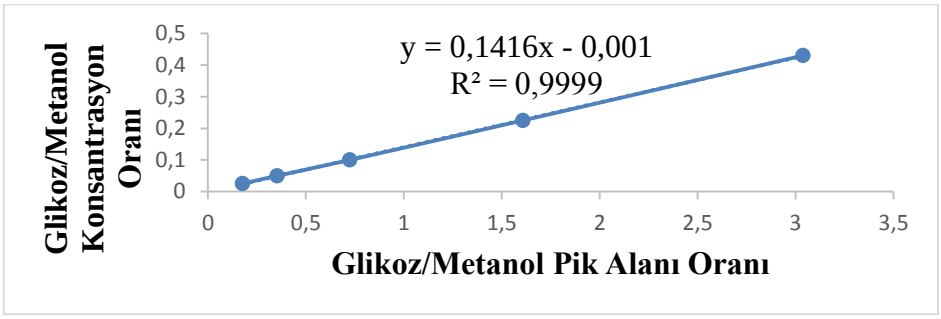
Yüksek basınçlı sıvı kromatografi cihazı (HPLC) sıvı karışımların analizinde kullanılmaktadır. HPLC cihazı olarak, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Anabilim Dalı Araştırma Laboratuvarı 1'de bulunan Agilent Technologies 1200 Series marka HPLC cihazı kullanılmıştır. Analizlerde HPLC kolon sıcaklığı 35 °C, mobil faz olarak kullanılan 0,005 M H_2SO_4 çözeltisinin toplam akış hızı 0,6 mL/dk olarak ayarlanmıştır. RID dedektörde tanımlamalar yapılmıştır. Şekil 3.9'da HPLC cihazı gösterilmiştir.



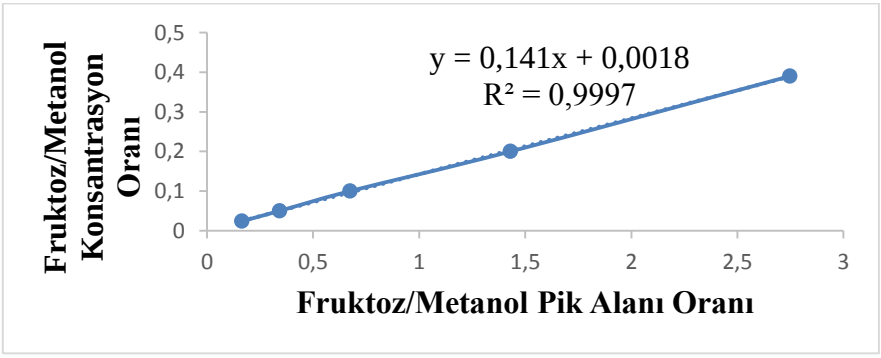
Şekil 3.9:Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografi (HPLC) Cihazı.

Standart Grafiklerinin Oluşturulması:

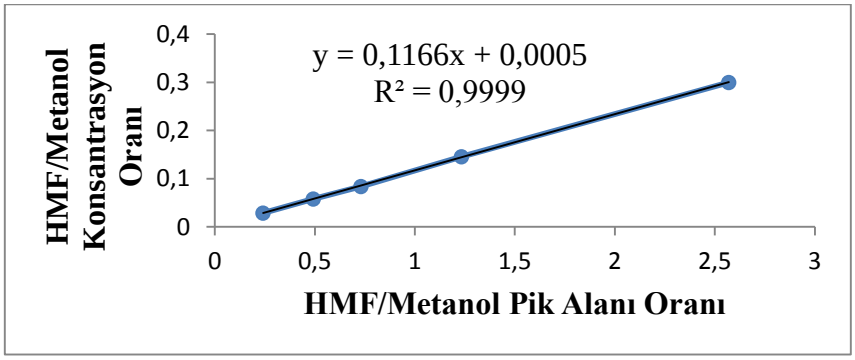
Reaksiyon sonunda glikoz, fruktoz ve HMF ürünlerinin konsantrasyonlarını tespit etmek amacıyla öncelikle standart grafikleri oluşturulmuştur ve HMF verim hesabı yapılırken standart grafikler kullanılmıştır. Şekil 3.10, 3.11 ve 3.12'de çizilen standart grafikleri verilmiştir.



Şekil 3.10: Glikoz Standart Grafiği.



Şekil 3.11: Fruktoz Standart Grafiği.



Şekil 3.12:HMF Standart Grafiği.

HPLC analiz metodu kullanılarak glikoz, fruktoz ve HMF'nin farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir çözeltiye referans madde olarak belirli miktarda metanol ilave edilmiştir. Konsantrasyonları bilinen madde/metanol çözeltilerinin pik alanları HPLC cihazına enjekte edilmiş ve tespit edilmiştir.

Nişasta kullanılarak elde edilen HMF molce % verimleri 3.1 formülü ile hesaplanmıştır:

$$\text{HMF Verimi (\%)} = \frac{\text{Üretilen HMF Ağırlığı}}{\text{Beslenen Nişasta Ağırlığı}} * \frac{162}{126} * 100 \qquad (3.1)$$

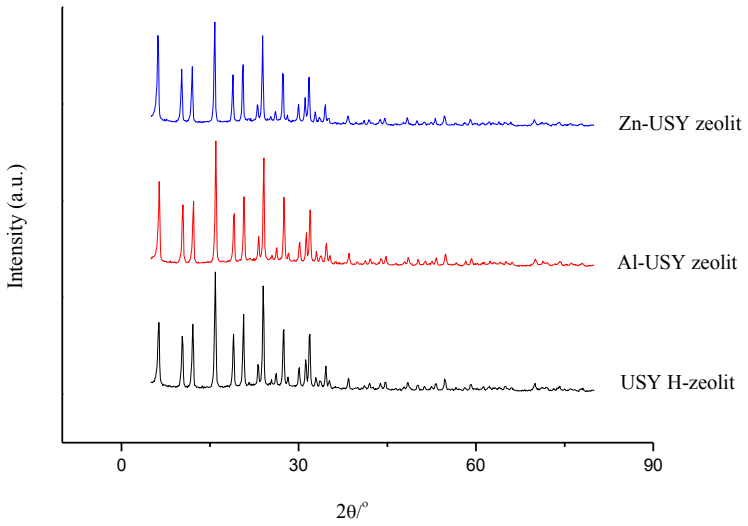
4. BULGULAR

Bu bölümünde ilk olarak sentezlenen ve kullanılan katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarına yer verilmiştir. Sonrasında nişastadan HMF sentezinde katalizör etkinliklerinin belirlenebilmesi için homojen ve heterojen katalizörler ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Çalışmada öncelikle homojen katalizör olarak krom klorür tuzu kullanılmış olup sonrasında heterojen katalizör olarak katı asit katalizörlerden zeolitler ve zeolit ile modifiye edilerek hazırlanmış katalizörler kullanılmıştır. Reaksiyonlar gerçekleştirildikten sonra HMF verimleri hesaplanmış ve katalizör etkinlikleri ortaya konulmuştur.

4.1.KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

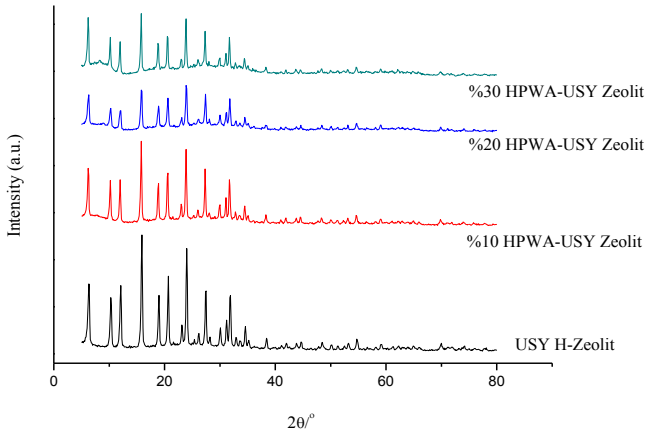
4.1.1.X-Işını Kırınım (XRD) Analiz Sonuçları

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de USY H-zeolit, Al-USY zeolit, Zn-USY zeolit ve farklı asit yüzdeliklerinde HPW-USY zeolitin XRD desenleri görülmektedir. Şekil 4.1'de USY H-zeolit başlıca 6,2°, 10,2°, 12°, 15,8°, 18,9°, 20,6°, 24,1°, 27,3°, 32° piklerini sergilediği görülmektedir. Al-USY zeolit ve Zn-USY zeolit katalizörleri de benzer pikler göstermiştir. Bu durum alüminyum ve çinko yapılarının zeolit yapısı içerisinde homojen dağıldığını göstermektedir (Banu ve diğ., 2014).



Şekil 4.1:USY H-Zeolit, Al-USY Zeolit ve Zn-USY Zeolit Katalizörlerinin X-Işınımı Kırınım (XRD) Desenleri.

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi; HPW-USY zeolit ile USY H-zeolit benzer karakteristik kristal kırınım piklerini göstermektedir ve bu, zeolitin yapısının korunduğunu açıklamaktadır. Bununla birlikte, XRD'deki tepe yoğunluğu aynı zamanda zeolitin kristal özelliğini de göstermektedir. USY H-zeolit ile karşılaştırıldığında HPW-USY zeolitin zirve yoğunluğu azalmaktadır. Bunun nedeninin, HPW-USY zeolit katalizörünün sentezinde kullanılan güçlü asidin, alüminyum türlerini çözündürerek yapının çökmesine ve kristal özelliğinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Yang ve diğ., 2021).



Şekil 4.2:USY H-Zeolit ve HPW-USY Zeolit Katalizörlerinin X-Işınımı Kırınım (XRD) Desenleri.

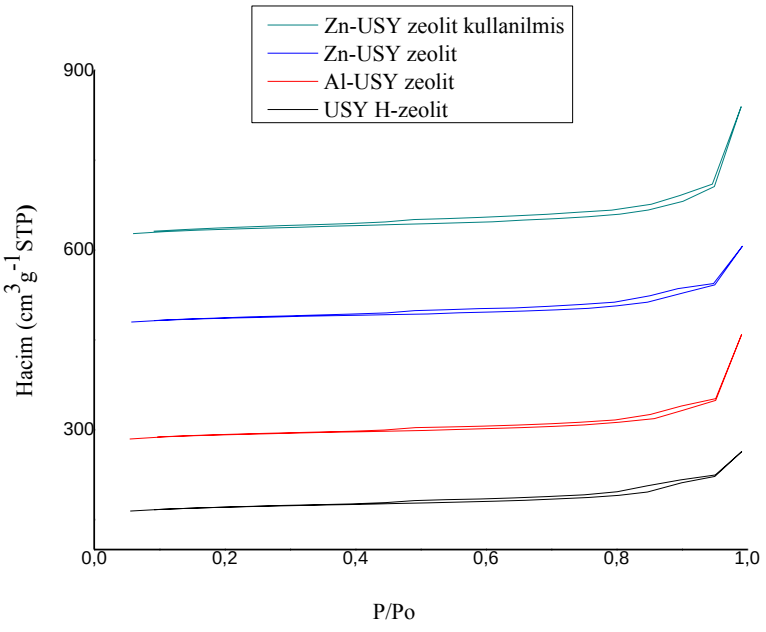
4.1.2.BET Yüzey Alanı Analiz Sonuçları

Nişastadan HMF sentezi için kullanılan USY zeolit destekli katalizörlerin BET yüzey alanı, BJH metoduna göre hesaplanan gözenek çapı ve gözenek hacmi ve ayrıca Zn-USY zeolit katalizörünün de reaksiyonlarda 5 kez kullanım sonrası ölçülen BET analiz sonuçları da Tablo 4.1'de verilmiştir.

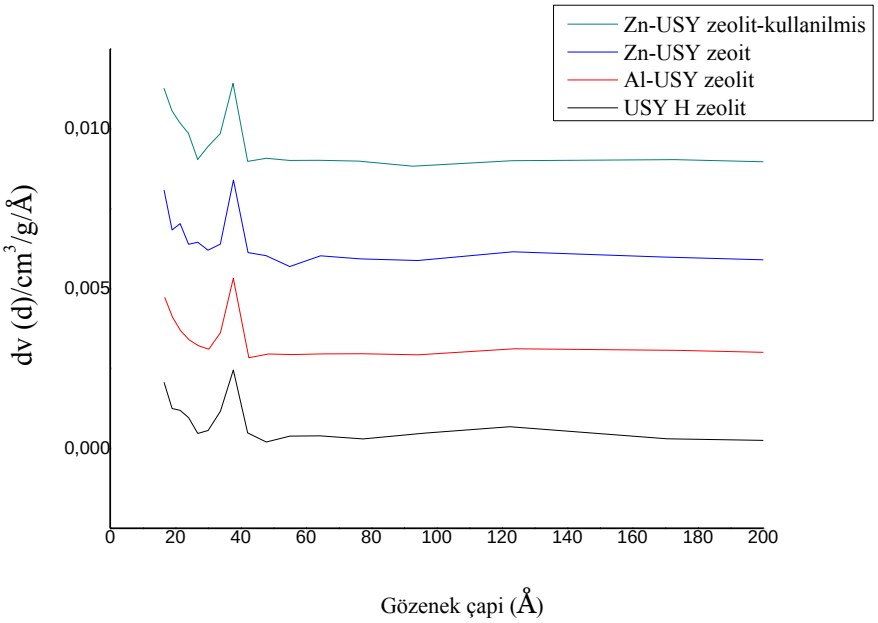
Tablo 4.1: Katalizörlerin BET Yüzey Alanı Sonuçları.

Katalizör	Yüzey alanı (m^2/g)	Gözenek hacmi (cm^3/g)	Gözenek çapı (Å)
USY H-zeolit	569,5	0,175	37,72
Al-USY zeolit	605,1	0,29	37,69
Zn-USY zeolit	578,2	0,22	37,77
Zn-USY zeolit (Kullanılmış)	574,2	0,355	37,62

USY H-zeolit katalizörünün yüzey alanı, zeolitin yapısına Al ve Zn yerleştirildikten sonra artmıştır (Wang ve diğ., 2018). Zn-USY zeolit katalizörü reaksiyon öncesi yüzey alanı 578,2 m^2/g iken, 5 kez reaksiyonlarda kullanımının ardından yüzey alanının 574,2 m^2/g'a düştüğü görülmüştür. Yüzey alanındaki bu azalmanın nedeninin, katalizörün kalsinasyon ile daha fazla kristalleşmeye uğraması olduğu düşünülmektedir. USY H-zeolit katalizörünün gözenek hacmi 0,175 cm^3/g iken, zeolite Al ve Zn elementlerinin yüklenmesiyle gözenek hacminde artış görülmüştür. USY H-zeolit katalizörünün gözenek çapı ise 37,72 Å iken, Al elementinin zeolite yüklenmesiyle düşüş göstermiş, fakat Zn elementinin yüklenmesiyle artış göstermiştir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4.'te USY H-zeolit, Al-USY zeolit, Zn-USY zeolit ve kullanılmış Zn-USY zeolit katalizörlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri ve gözenek çap dağılımları gösterilmiştir. USY zeolitin BET izoterminde 0,25-0,99 p/p_0 basınçları arasında kapiler yoğunlaşmadan kaynaklı histeresis döngüsü görülmekte iken Al-USY zeolit ve Zn-USY zeolit için 0,20-0,99 p/p_0 basınçları arasında, reaksiyonlarda kullanılmış Zn-USY zeolit için ise 0,1-0,99 p/p_0 basınçları arasında görülmektedir. Histeresis döngüsü, katalizörlerin mezo-gözenekli yapıların sergilendiği IV. Tip izoterme uygunluk göstermektedir. Gözenek çap dağılım grafikleri de homojen mezo-gözenek dağılımı ile izoterm grafiklerini desteklemektedir (Banu ve diğ, 2014, Tang ve diğ., 2021). Tüm katalizörlerın gözenekleri 16-300 Å civarında dağılım gösterse de 37 Å civarında boyut yoğunluğu görülmektedir.



Şekil 4.3: Katalizörlerin Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri.



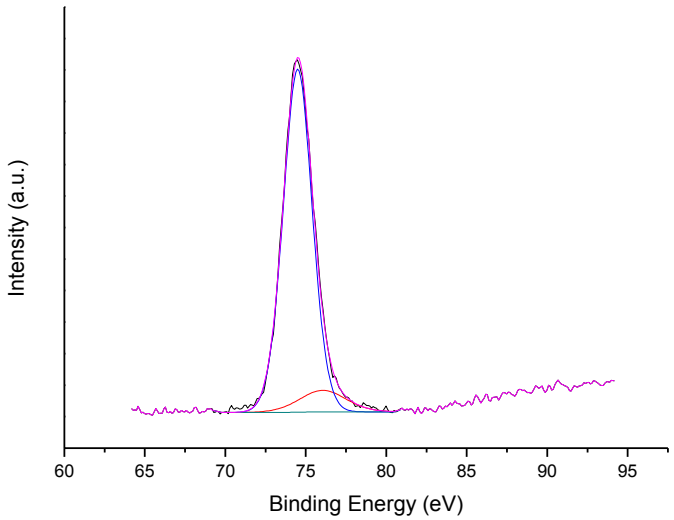
Şekil 4.4: Katalizörlerin Gözenek Çapı Dağılımı

4.1.3.İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometre (Inductive Coupling Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS) Analizi

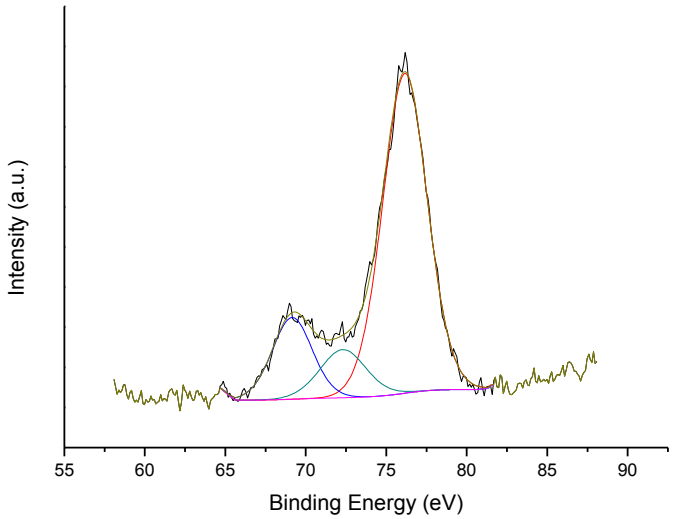
USY H-zeolitin ICP-MS cihazı ile yapılan analiz sonuçlarına göre içeriğindeki % Al miktarı 2,46 iken, zeolitin üzerine Al yüklemesi sonrası elde edilen Al-USY zeolitin % Al miktarı 5,18'e yükselmiştir. Zn-USY zeolitin % Zn içeriği ise 1,19 olarak saptanmıştır.

4.1.4.X-Işını Fotoelektron (XPS) Analiz Sonuçları

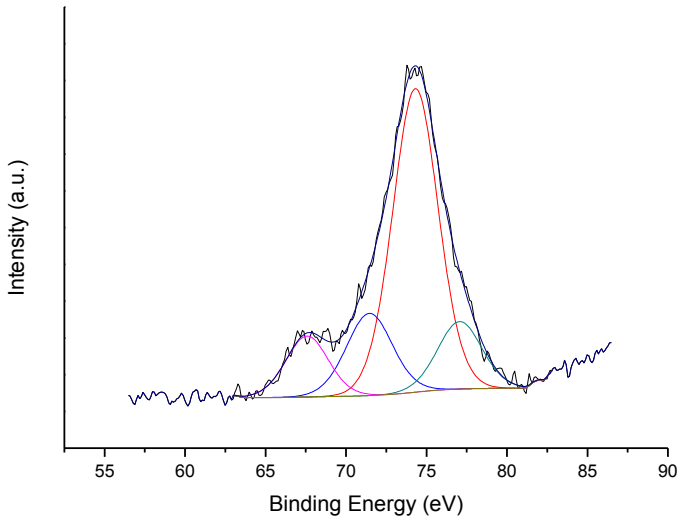
XPS analizi, katalizörlerin yüzeyindeki Al, Si ve Zn elementlerinin elektronik durumlarını incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. USY H-zeolit, Al-USY zeolit ve Zn-USY zeolit katalizörlerinin Al2p için XPS analiz sonuçları Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5:USY H-Zeolit Katalizörüne Ait Al2p İçin XPS Sonuçları.



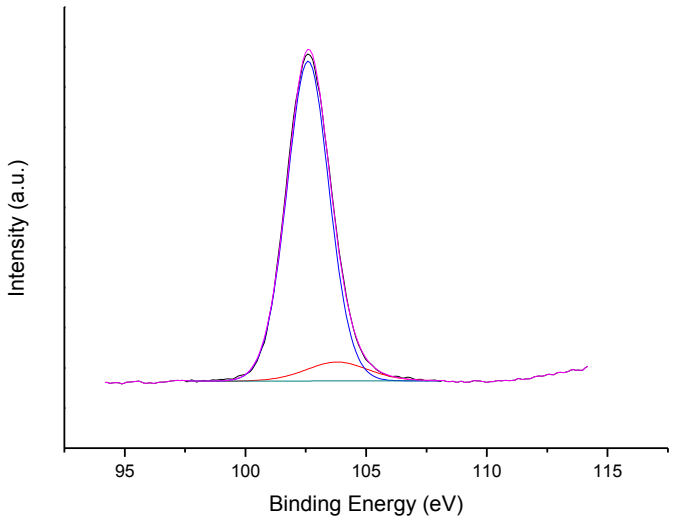
Şekil 4.6: Al-USY Zeolit Katalizörüne Ait Al2p İçin XPS Sonuçları.



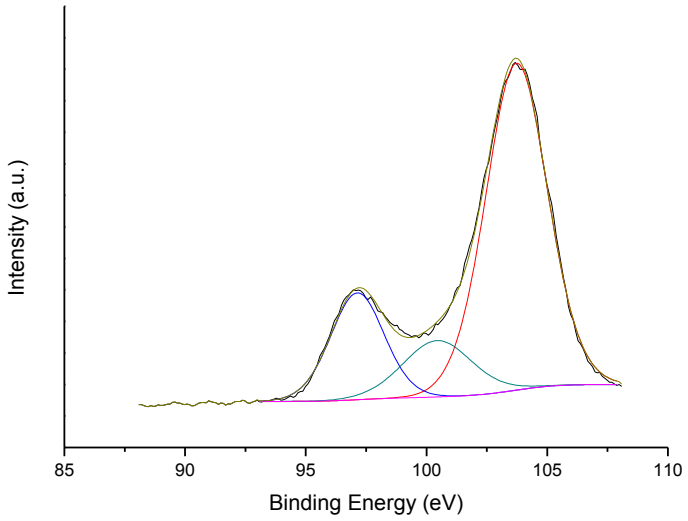
Şekil 4.7: Zn-USY Zeolit Katalizörüne Ait Al2p İçin XPS Sonuçları.

USY H-zeolit spektrumundaki 74,5 eV bağlanma enerjisinin Al_2O_3 yapısından, 76,0 eV bağlanma enerjisinin de AlO(OH) yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir (Feliu ve Barranco, 2003, Kharitonov ve diğ. 2020). Al-USY zeolit katalizörüne ait spektrumda 76,1 eV bağlanma enerjisine karşılık gelen AlO(OH) pikinin daha baskın olduğu görülmektedir. Zn-USY zeolit katalizörüne ait spektrumda da Al_2O_3 yapısını temsil eden 74,3 eV bağlanma enerjisinin baskın olduğu görülmektedir.

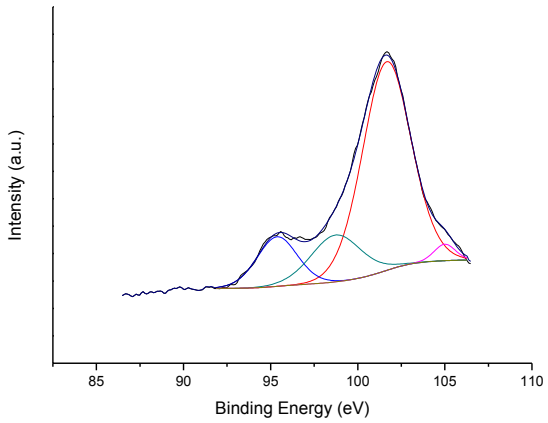
USY H-zeolit, Al-USY zeolit ve Zn-USY zeolit katalizörlerinin Si2p için XPS analiz sonuçları Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir. USY H-zeolit katalizörünün spektrumunda görülen en yoğun 102,6 eV piki ve 103,8 eV bağlanma enerjilerinin Si^{+3} ve Si^{+4} yapılarını temsil ettiği düşünülmektedir (Koshizaki ve diğ., 1998, Ma ve diğ., 2015, Ahmed ve Yamani, 2021), Al-USY zeolit katalizöründe de 103,8 eV pikinin daha baskın olduğu görülmektedir. Zn-USY katalizörünün spektrumunda ise yoğunluğu en yüksek pikin 101,7 eV bağlanma enerjisine kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.8:USY H-Zeolit Katalizörüne Ait Si2p İçin XPS Sonuçları.

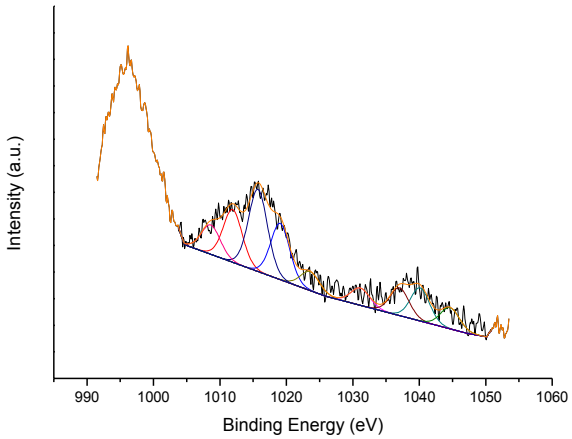


Şekil 4.9: Al-USY Zeolit Katalizörüne Ait Si2p İçin XPS Sonuçları.



Şekil 4.10: Zn-USY Zeolit Katalizörüne Ait Si2p İçin XPS Sonuçları.

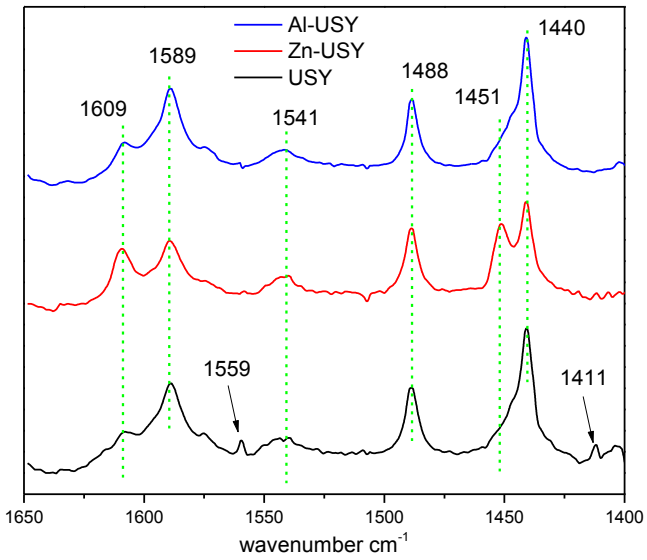
Zn-USY zeolit katalizörünün $Zn2p_{3/2}$ için XPS analiz sonucu ise Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Zn-USY zeolite katalizörünün $Zn2p_{3/2}$ Spektrumun 1019 eV'de görülen tepe noktasının, $[Zn(OH)]^{+}$'dan kaynaklı olabileceği ya da Krstulovic ve diğ (2018)'in yaptıkları çalışmada önerdikleri gibi 1019 eV pikinin Zn-Al bağından kaynaklı olabileceği, 1023,3 eV'lik daha yüksek bağlanma enerjisinin ise zeolit oksijenine bağlı Zn^{2+} türlerinin daha güçlü bağlanmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Biscardi ve diğ, 1998, Tu ve diğ.. 2022, Gabrienko ve diğ., 2017). Ayrıca, $Zn2p_{3/2}$ ve $Zn2p_{1/2}$ arasında yaklaşık 23 eV'lik spin-yöründe bölünmesi (ΔE) de tespit edilmiştir (Fatimah ve diğ., 2021).



Şekil 4.11: Zn-USY Zeolit Katalizörüne Ait $Zn2p_{3/2}$ İçin XPS Sonuçları.

4.1.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR)-DRIFT Analiz Sonuçları

Şekil 4.12'de USY H-zeolit, Al-USY zeolit ve Zn-USY zeolitin FTIR-DRIFT sonuçları görülmektedir. 1609 cm^{-1} piki kuvvetli Lewis asit merkezlerini göstermektedir (Huang ve diğ., 2011, Fu ve diğ., 2021, Li ve diğ., 2018). Bu pik tek başına USY ve Al-USY katalizörlerine kıyasla Zn-USY katalizöründe daha belirgindir. 1588 cm^{-1} ise fiziksel adsorbe piridin pikidir. Yani Lewis asit sitelerinde protonize olmuş piridin pikidir (Li ve diğ., 2018, He ve diğ., 2019). Bu pik şiddetinin Zn-USY katalizöründe daha az olduğu görülmektedir. 1541 cm^{-1} piki karakteristik Brösted asit merkezlerine aittir (Huang ve diğ., 2011, Fu ve diğ., 2021, Li ve diğ., 2018, Penga ve diğ., 2019). Her üç katalizör de benzer pik şiddetine sahiptirler. 1488 cm^{-1} piki ise hem Brönsted hem de Lewis asit sitelerine bağlı koordinatif piridin ve piridinyum iyonu pikini temsil etmektedir (Huang ve diğ., 2011, Fu ve diğ., 2021, Li ve diğ., 2018, Penga ve diğ., 2019). 1451 cm^{-1} piki Lewis asit sitelerine bağlı protonize piridin pikleridir (Huang ve diğ., 2011, Fu ve diğ., 2021, Li ve diğ., 2018, Penga ve diğ., 2019). Bu pikin diğer iki katalizörden farklı olarak Zn-USY katalizöründe olduğu görülmektedir. Bu pikin yüzeye bağlı Zn^{+2} katyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Sibi ve diğ., 2022, Biscardi ve diğ., 1998). 1440 cm^{-1} piki ise karakteristik Lewis asit sitelerini temsil etmektedir (Huang ve diğ., 2011, Fu ve diğ., 2021, Li ve diğ., 2018, Penga ve diğ., 2019, He ve diğ., 2019). 1559 ve 1411 cm^{-1} de USY'de görülen küçük pikler Al-USY ve Zn-USY'de görülmemektedir. Bu piklerin zayıf asidik Si-OH, yani silanol gruplarına bağlı piridin pikleri olduğu düşünülmektedir (Hernández-Giménez ve diğ., 2017). Bu durum Zn ve Al iyonlarının Si-OH gruplarına bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.12: Katalizörlerin DRIFT Sonuçları.

4.2.HMF SENTEZİNDE KATALİZÖR ETKİNLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Nişastadan HMF sentezi için reaksiyonlar gerçekleştirilerek yapılan analizler sonucunda HMF verimleri elde edilmiştir. Hesaplanan verimler sonucunda katalizör etkinlikleri ortaya konulmuştur.

4.2.1.Homojen Katalizörler İle Yapılan Çalışmalar

Yapılan çalışmada nişastadan HMF sentezi için homojen katalizör olarak $CrCl_3.6H_2O$ kullanılmış ve HMF verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de listelenmiştir. Tablo 4.2'de 0,1 g homojen katalizör ve nişasta varlığında 1 g DMSO (dimetil sülfoksit) ve BMIMCl iyonik sıvı çözücüleri kullanılarak 130 ve 150 °C sıcaklıklarında 1 saat sonunda elde edilen HMF verimleri görülmektedir.

Tablo 4.2: Homojen Katalizör Kullanılarak 130 ve 150 °C'de 1 Saat Boyunca Farklı Çözücülerde Elde Edilen HMF Verimleri.

Kullanılan Katalizör	Çözücü	Sıcaklık (°C)	HMF Verimi (%)
$CrCl_3.6H_2O$	DMSO	130	-
$CrCl_3.6H_2O$	DMSO	150	3
$CrCl_3.6H_2O$	BMIMCl	130	34,4

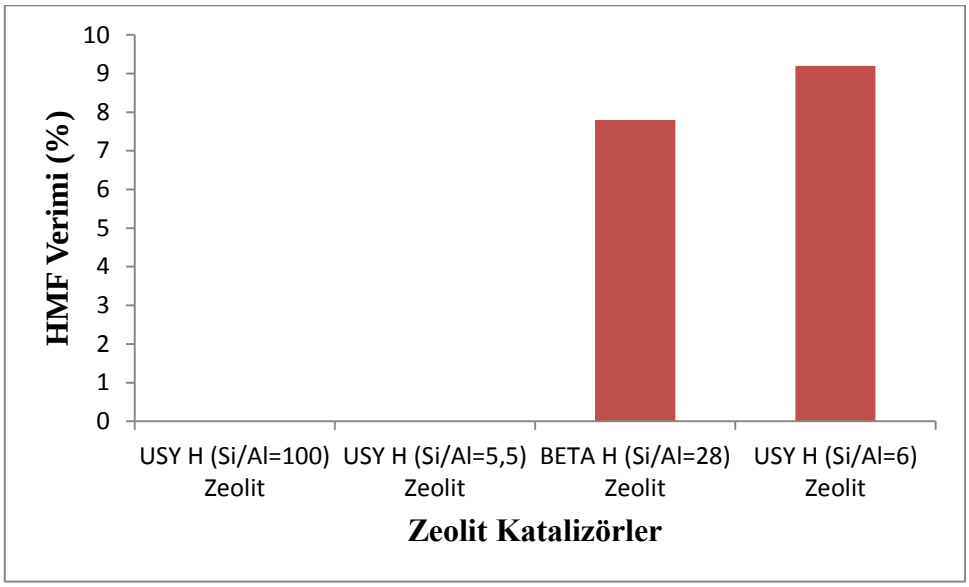
Sonuçlara bakıldığında $CrCl_3.6H_2O$ katalizörü ile 130 °C'de BMIMCl iyonik sıvıda en yüksek HMF verimi (%34,4) elde edilmiştir. Homojen katalizör iyonik sıvıda DMSO çözücüsüne göre daha yüksek HMF verimi sağlamıştır.

4.2.2.Heterojen Katalizör İle Yapılan Çalışmalar

Çalışmamızda heterojen katalizörü olarak farklı özelliklere sahip zeolitler kullanılmıştır. Öncelikle zeolit katalizörlerin etkinliklerini belirlemek için 1 g BMIMCl iyonik sıvıda 130 °C'de 1 saat boyunca 0,1 g katalizör ve nişasta kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.3'te elde edilen sonuçlar listelenmiş ve Şekil 4.13'te sonuçlar sütun grafiği ile gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Farklı Zeolit Katalizörlerin 130 °C'de BMIMCl Ortamındaki HMF Verimleri.

Kullanılan Katalizör	Çözücü	HMF Verimi (%)
USY H ($SiO_2/Al_2O_3 = 100$) Zeolit	BMIMCl	-
USY H ($SiO_2/Al_2O_3 = 15$) Zeolit	BMIMCl	-
BETA H ($SiO_2/Al_2O_3 = 28$) Zeolit	BMIMCl	7,8
USY H ($SiO_2/Al_2O_3 = 6$) Zeolit	BMIMCl	9,2



Şekil 4.13: Farklı Zeolit Katalizörler İle HMF Verimleri (Reaksiyon Koşulları: 130 °C, 1 saat, Nişasta:0,1 g, Katalizör:0,1 g, BMIMCl:1 g).

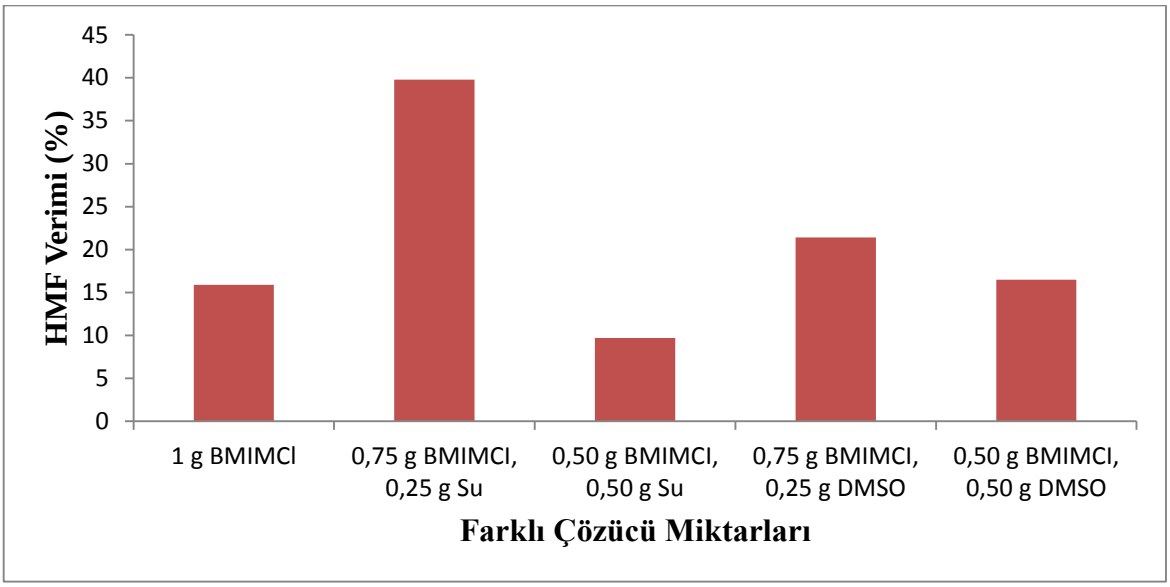
Tablo 4.3'e ve Şekil 4.13'e bakıldığında en yüksek HMF verimini %9,2 ile USY H ($SiO_2/Al_2O_3 = 6$) zeolit vermiştir. Bu nedenle çalışmalara USY H ($SiO_2/Al_2O_3 = 6$) zeolit ile devam edilmiştir.

4.2.2.1.USY H-Zeolit Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar

Zeolit katalizörler arasında en yüksek verimi USY ($SiO_2/Al_2O_3 = 6$) H-Zeolit katalizör verdiğinden reaksiyonlar üzerine çözücü, katalizör miktarı, sıcaklık ve süre etkilerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen reaksiyonlarda USY H-zeolit katalizörü kullanılmıştır. Öncelikle farklı oranlarda BMIMCI-su, BMIMCI-DMSO karışımları ile denemeler yapılmış olup etkili oranda kullanılacak iyonik sıvı miktarı belirlenmiştir. Tablo 4.4 ve Şekil 4.14'te 0,1 g USY H-zeolit ve nişasta kullanılarak 130 °C, 3 saatte gerçekleştirilen denemeler sonucunda elde edilen HMF verimleri gösterilmektedir.

Tablo 4.4:130 °C'de BMIMCl-Su ve BMIMCl-DMSO ile Yapılan Denemeleri.

Kullanılan Katalizör	Çözücü	HMF Verimi (%)
USY H-zeolit	1 g BMIMCl	15,9
USY H-zeolit	0,75 g BMIMCl-0,25 g su	39,8
USY H-zeolit	0,5 g BMIMCl-0,5 g su	9,7
USY H-zeolit	0,75 g BMIMCl-0,25 g DMSO	21,4
USY H-zeolit	0,5 g BMIMCl-0,5 g DMSO	16,5



Şekil 4.14:BMIMCl-Su ve BMIMCl-DMSO Karışımları ile Yapılan Denemeler (Reaksiyon Koşulları: 130 °C, 3 saat, Nişasta:0,1 g, USY H zeolit:0,1 g).

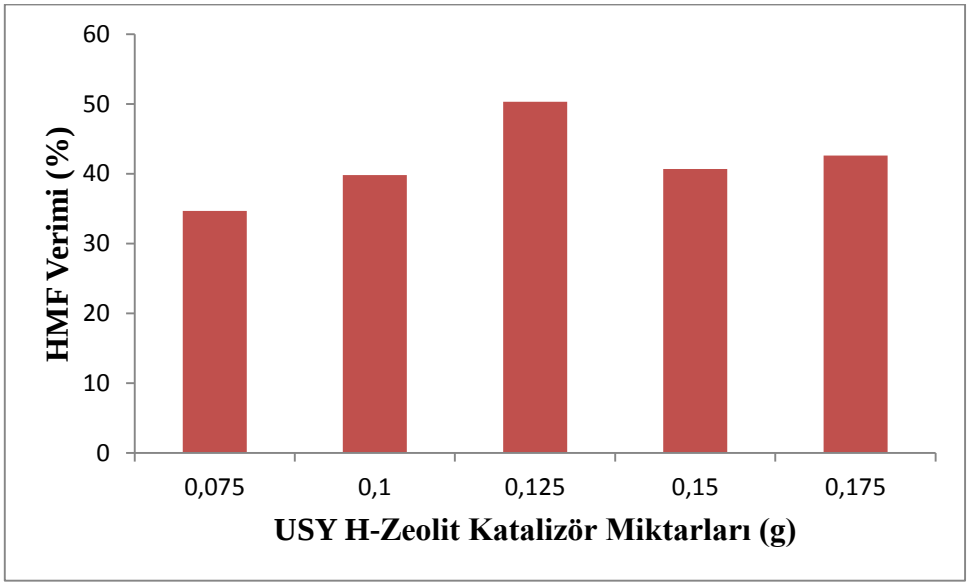
Sadece iyonik sıvı kullanıldığında elde edilen HMF veriminin, iyonik sıvıya 3:1 oranında su ilave edildiğinde %15,9'dan %39,8'e, DMSO eklendiğinde %21,4'e yükseldiği, iyonik sıvı miktarı düşürülüp su ve DMSO miktarı arttırıldığında ise HMF veriminin azaldığı görülmüştür. Çözücü denemeleri sonucunda en iyi verimi (%39,8) 0,75 g BMIMCl iyonik sıvı ve 0,25 g su kullanılarak elde edilmiştir. Bundan sonra iyonik sıvı ile yapılan bütün reaksiyonlarda bu oran kullanılmıştır.

İyonik Sıvı İle Yapılan Çalışmaların Sonuçları:

Reaksiyonda kullanılacak çözücü ve çözücü miktarları belirlendikten sonra etkin oranda kullanılacak katalizör miktar denemeleri yapılmıştır. Farklı miktarlarda USY H-zeolit, 0,1 g nişasta, 0,75 g BMIMCl ve 0,25 g su kullanılarak 130 °C'de 3 saat boyunca reaksiyona tabi tutulmuştur. Sonuçlar Tablo 4.5 ve Şekil 4.15'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5:130 °C'de İyonik Sıvıda Farklı USY H-Zeolit Miktarları.

USY H-Zeolit Miktarı (g)	HMF Verimi (%)
0,075	34,7
0,1	39,8
0,125	50,3
0,15	40,7
0,175	42,6



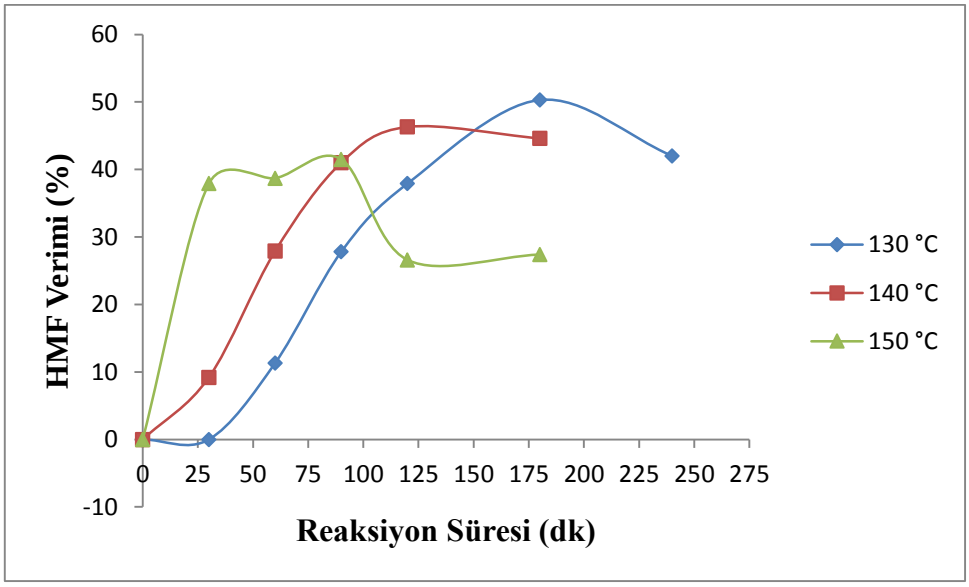
Şekil 4.15:İyonik Sıvıda Farklı USY H-Zeolit Miktarları (Reaksiyon Koşulları: 130 °C 3 saat, Nişasta:0,1 g, BMIMCl:0,75 g ve Su:0,25 g, USY H-zeolit: 0,075, 0,1, 0,125, 0,15 ve 0,175 g).

Başlangıçta zeolit miktarı arttıkça HMF verimi de artmıştır. Fakat katalizör miktarı 0,125 g olduğunda verim en yüksek değerine ulaşmış ve katalizör miktarı arttıkça verim azalmaya başlamıştır. Yapılan katalizör miktar denemeleri sonucunda, reaksiyonlarda 0,125 g USY H-zeolit kullanılacağı anlaşılmıştır. Çünkü 0,125 g katalizör, 0,75 g BMIMCl ve 0,25 g su çözücüsünde 130 °C 'de 3 saatte %50,3 oranında HMF verimi sağlamıştır. Bu elde edilen sonuçtan dolayı sonraki reaksiyonlarda 0,75 g BMIMCl ve 0,25 g su çözücü olarak kullanılacağı gibi aynı zamanda katalizör miktarı da 0,125 g olarak belirlenmiştir.

Katalizör ve çözücü miktarları belirlendikten sonra 130, 140, 150 °C sıcaklıklarda ve 30-240 dakika arasında değişen sürelerde reaksiyonlar yapılmış olup HMF verimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.6'da listelenmiş ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Sunulan sonuçlar 0,125 g katalizör, 0,75 g BMIMCl ve 0,25 g su, 0,1 g nişasta kullanılarak elde edilmiştir.

Tablo 4.6:USY H-Zeolit Varlığında İyonik Sıvıda Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri.

Reaksiyon Süresi (dk)	**HMF Verimi (%)**		
	Sıcaklık		
	130 °C	**140 °C**	**150 °C**
0	-	-	-
30	-	9,2	37,9
60	11,3	27,9	38,7
90	27,8	41	41,5
120	37,9	46,3	26,6
180	50,3	44,6	27,4
240	42,0		



Şekil 4.16:USY H-Zeolit Varlığında İyonik Sıvıda Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri (Reaksiyon Koşulları: 130 °C,140 °C,150 °C, USY H-Zeolit:0,125 g, BMIMCl:0,75 g ve Su:0,25 g, Nişasta:0,1 g).

Sıcaklık ve reaksiyon süresi arttıkça HMF verimi de artmıştır ancak tepe noktasına ulaştıktan sonra verim azalmaya başlamıştır. Örneğin, 150 °C'de 90 dakikada HMF en yüksek verime ulaşmış olmasına rağmen 120 dakikada verim, hızla azalmıştır. Tablo 4.6 ve Şekil 4.16'ya bakıldığında; 130 °C'de en yüksek verim (%50,3) 180 dakikada, 140 °C'de en yüksek verim (%46,3) 120 dakikada, 150 °C'de ise en yüksek verim (%41,5) 90 dakikada elde edilmiştir.

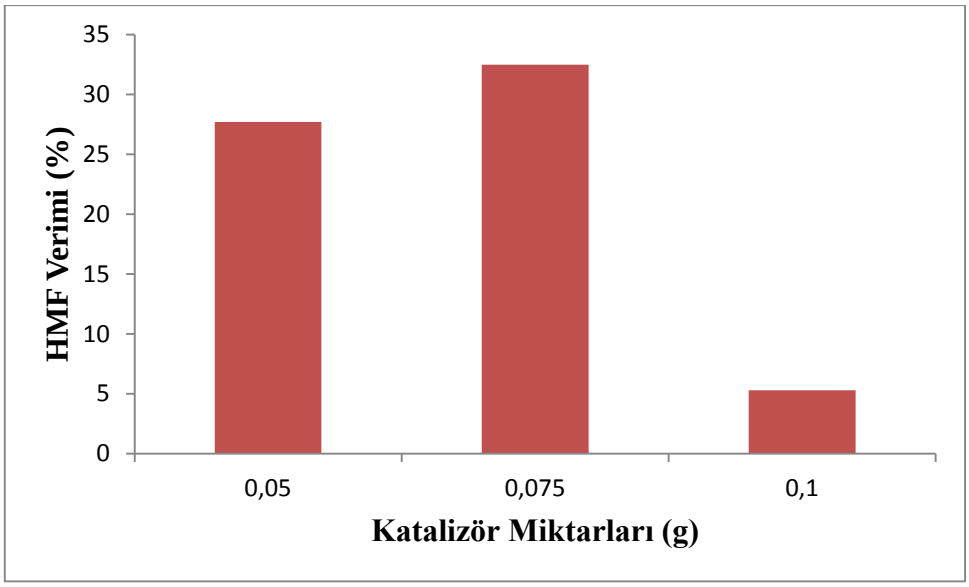
Sonuçlara göre en yüksek HMF verimine 130 °C'de ulaşılmış ve sıcaklık yükseldikçe en yüksek HMF verimine ulaşılma süresi de azalmıştır.

DMSO İle Yapılan Çalışmaların Sonuçları:

USY H-zeolit katalizörü BMIMCl iyonik sıvı ortamında denendikten sonra dimetil sülfoksit (DMSO) çözücü ortamında da nişastanın HMF'ye dönüşümü incelenmiştir. Çünkü iyonik sıvılar pahalı ve ortamdan uzaklaştırılması zor çözücülerdir. İyonik sıvıda olduğu gibi DMSO çözücüsü için de katalizör miktar denemesi yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.7'de gösterilmiştir. Miktar denemeleri 0,1 g nişasta, 1 g DMSO kullanılarak 170 °C 2 saatte gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara ait sütun grafiğine de Şekil 4.17'de yer verilmiştir.

Tablo 4.7:170 °C'de DMSO Çözücüsünde USY H-Zeolit Katalizör Miktar Denemeleri.

USY H-Zeolit Miktarı (g)	HMF Verimi (%)
0,05	27,7
0,075	32,5
0,1	5,3



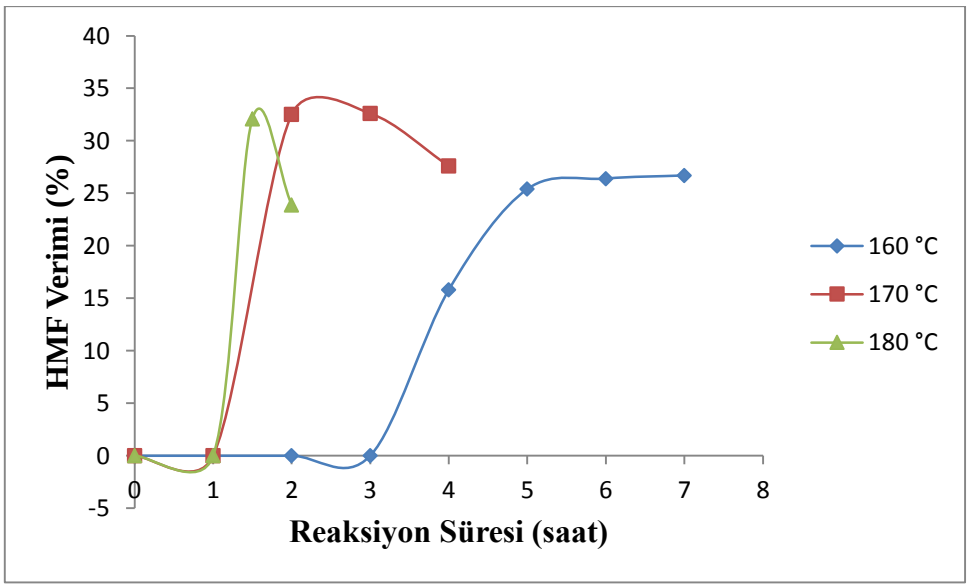
Şekil 4.17:DMSO Çözücüsünde USY H-Zeolit Katalizör Miktar Denemeleri (Reaksiyon Koşulları: 170 °C 2 saat, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g, USY H-zeolit: 0,05, 0,075 ve 0,1 g).

Yapılan katalizör miktar denemelerinde nişastadan HMF sentezinde en etkin verim 0,075 g USY H-zeolit ile elde edilmiştir ve DMSO ile yapılan bütün çalışmalarda bu miktar

kullanılmıştır. Katalizör miktarı belirlendikten sonra 160, 170, 180 °C sıcaklık ve 1-7 saat arasında değişen sürelerde HMF verimleri incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.8'de sunulmuş olup Şekil 4.18'de dağılım grafiği ile de gösterilmiştir.

Tablo 4.8:USY H-Zeolitin Varlığında DMSO Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri.

Reaksiyon Süresi (Saat)	Sıcaklık (°C)		
	160 °C	**170 °C**	**180 °C**
0	-	-	-
1	-	-	-
1,5	-	-	32,1
2	-	32,5	23,9
3	-	32,6	
4	15,8	27,6	
5	25,4		
6	26,4		
7	26,7		



Şekil 4.18:USY H-Zeolit Varlığında DMSO Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri (Reaksiyon Koşulları: 160 °C,170 °C,180 °C, Nişasta:0,1 g, USY H-zeolit: 0,075 g, DMSO:1 g).

Tablo 4.8 ve Şekil 4.18'e göre sıcaklık ve reaksiyon süresi arttıkça verimler de artmıştır ama tepe noktasına ulaştıktan sonra verimler azalmaya başlamıştır. 160 °C'de HMF verimi 6 ve 7

saatlerde sabitlenmiştir. 170 °C'de 3 saatte en yüksek verim (%32,6) elde edilmiştir ve 3 saatten sonra düşmeye başlamıştır. 180 °C'de en yüksek verim (%32,1) 2 saatte elde edilmiştir. 2 saatten sonra HMF verimi %23,9 a kadar düşmüştür.

4.2.2.2.Cr-USY Zeolit Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar

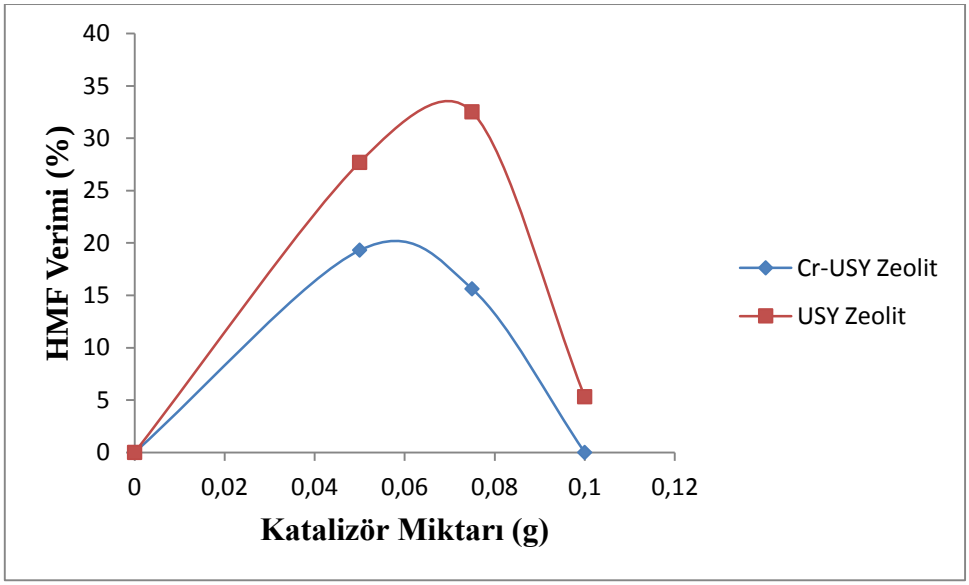
HMF sentez çalışmaları incelendiğinde Cr-zeolit katalizörünün etkin sonuçlar verdiği görülmüş bu nedenle krom ile USY H-Zeolit modifiye edilerek Cr-USY zeolit katalizörü hazırlanmış ve yapılan çalışmalarda kullanılmıştır (Zhang ve diğ., 2011, Fang, 2014, Sezgin ve diğ., 2019).

DMSO İle Yapılan Çalışmaların Sonuçları:

Cr-USY zeolit katalizörü ile öncelikle DMSO çözücüsünde çalışmalar yapılmıştır. Tablo 4.9 ve Şekil 4.19'da 170 °C'de 2 saatte DMSO ile yapılan çalışmaların sonuçlarına yer verilmiştir.

Tablo 4.9:DMSO Çözücüsünde Cr-USY Zeolit İle USY H-Zeolit Karşılaştırılması.

	Cr-USY Zeolit	**USY H-Zeolit**
Katalizör Miktarı (g)	**HMF Verimi (%)**	**HMF Verimi (%)**
0,05	19,3	27,7
0,075	15,6	32,5
0,1	-	5,3



Şekil 4.19 :DMSO Çözücüsünde Cr-USY Zeolit İle USY H-Zeolit Karşılaştırılması (Reaksiyon Koşulları: 170 °C 2 saat, Nişasta:0,1 g, Katalizör:0,05, 0,075 ve 0,1 g, DMSO:1 g).

Tablo 4.9 ve Şekil 4.19'da 0,1 g nişasta, 0,05, 0,075 ve 0,1 g katalizör, 1 g DMSO çözücü kullanıldığında 170 °C 2 saatte Cr-USY zeolit ve USY H-zeolit ile elde edilen HMF verimleri verilmiştir. 0,05 g katalizör kullanıldığında Cr-USY zeolit %19,3, USY H-zeolit %27,7; 0,075 g katalizör kullanıldığında Cr-USY zeolit %15,6, USY H-zeolit %32,5; 0,1 g katalizör kullanıldığında Cr-USY zeolit herhangi bir sonuç vermezken, USY H-zeolit %5,3 oranında HMF verimi sağlamıştır. Sonuçlara bakıldığında DMSO çözücüsünde USY H-zeolit daha etkin sonuçlar vermiştir fakat katalizör miktarı arttıkça her iki katalizör için de verimlerde düşüş görülmüştür. Cr-USY zeolit katalizörü için en optimum katalizör miktarı 0,05 g, USY H-zeolit katalizörü için ise 0,075 g olarak görülmektedir.

4.2.2.3.Heteropoliasit Bağlı USY Zeolit Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar

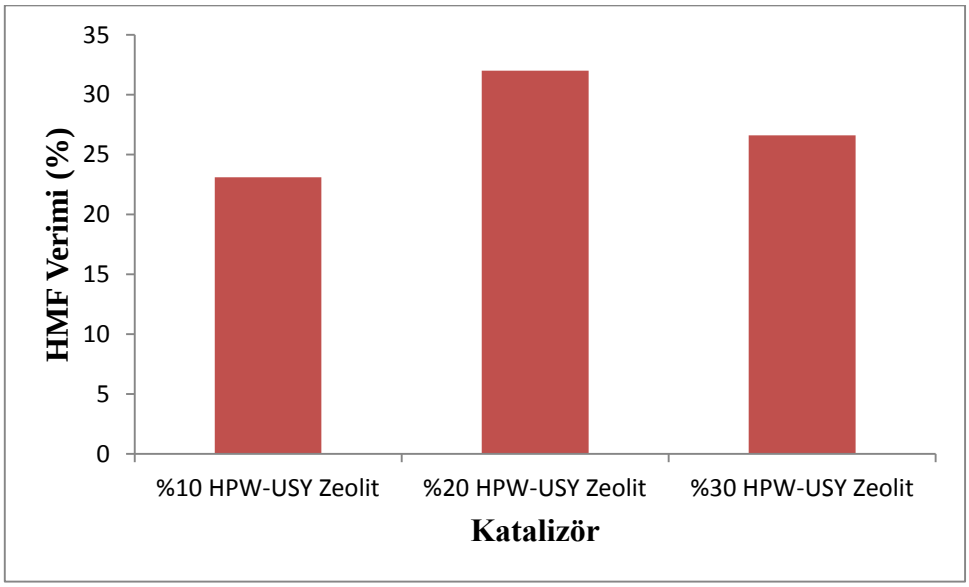
%10, %20 ve %30 oranında Heteropoliasit içeren 3 adet HPW-USY zeolit katalizörü hazırlanmıştır ve bu katalizörlerin etkinlikleri incelenerek en etkin olan katalizör ile çalışmalara devam edilmiştir.

DMSO İle Yapılan Çalışmaların Sonuçları:

Öncelikle en yüksek verimi veren asit oranı belirlenmiştir. Tablo 4.10'da DMSO çözücüsünde farklı oranlarda asit içeren HPW-USY zeolit katalizörlerinin HMF verim sonuçları listelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.20'de de sütun grafiği ile incelenmiştir.

Tablo 4.10 :DMSO'da Farklı Asit Oranlarındaki HPW-USY Zeolit Katalizörlerinin Etkinliklerinin Karşılaştırılması.

Kullanılan Katalizör Miktarı (g)	Kullanılan Katalizör	HMF Verimi (%)
0,075	%10 HPW-USY Zeolit	23,1
0,075	%20 HPW-USY Zeolit	32
0,075	%30 HPW-USY Zeolit	26,6



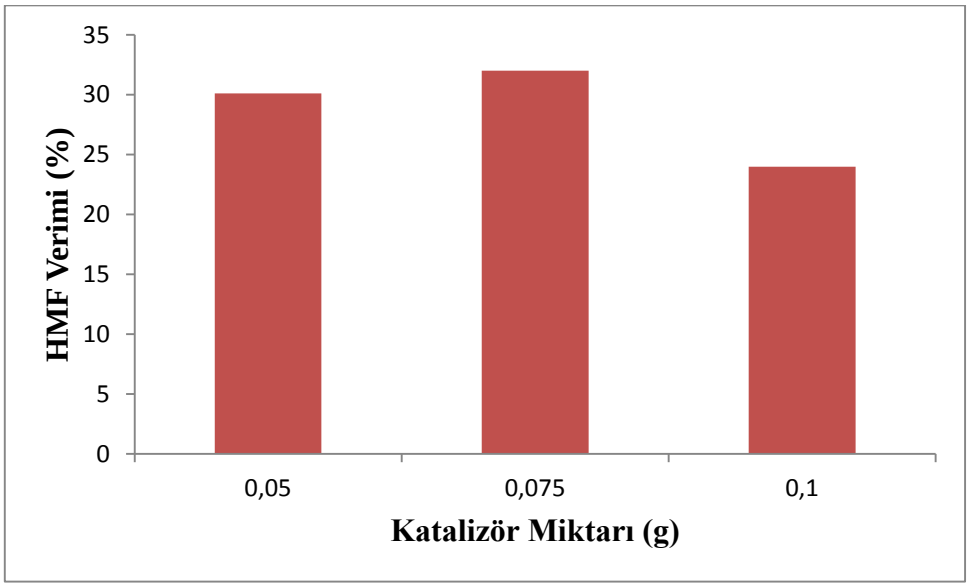
Şekil 4.20 :DMSO'da HPW-USY Zeolit Katalizörünün Farklı Asit Oranlarının Karşılaştırılması (Reaksiyon Koşulları: 170 °C 2 saat, Katalizör:0,075 g, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g).

Reaksiyon 0,075 g katalizör, 0,1 g nişasta, 1 g DMSO çözücüsünde 170 °C'de 2 saat içerisinde gerçekleştirilmiştir. %10 asit içeren katalizör ile %23,1, %20 asit içeren katalizör ile %32 ve %30 asit içeren katalizör ile %26,6 oranında HMF verimi elde edilmiştir. En yüksek verimi (%32) % 20 fosfotungstik asit hidrat içeren HPW-USY zeolit katalizörü sağlamıştır. En iyi HMF verimi vermesi nedeni ile bundan sonraki yapılan çalışmalarda %20'lik HPW-USY zeolit kullanılmıştır.

Kullanılacak katalizör belirlendikten sonra aynı reaksiyon koşullarında katalizör miktar denemeleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.11'de gösterildiği gibi Şekil 4.21'de sütun grafiği ile de ele alınmıştır.

Tablo 4.11:%20 Asit İçeren HPW-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri.

Kullanılan Katalizör Miktarı (g)	Çözücü	HMF Verimi (%)
0,05	DMSO	30,1
0,075	DMSO	32
0,1	DMSO	24

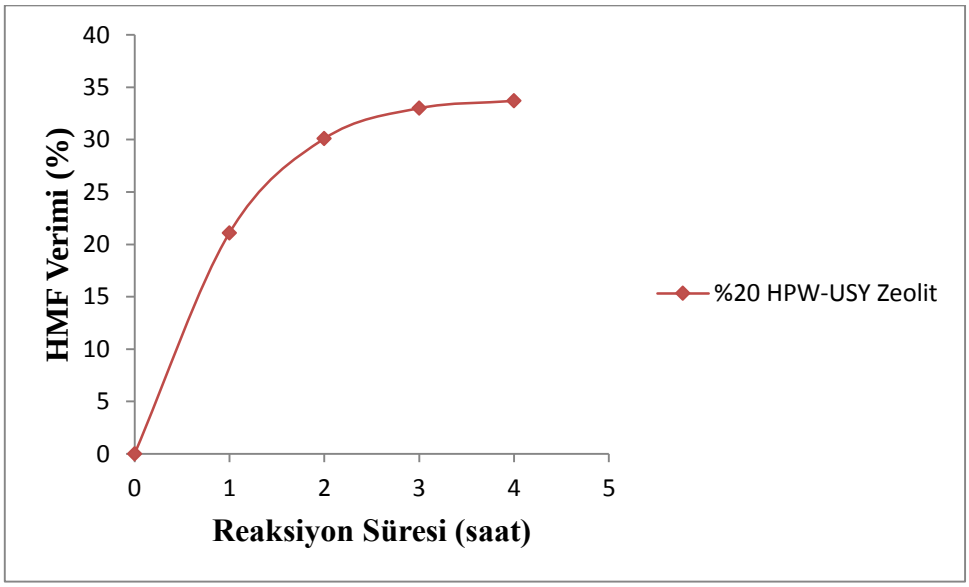


Şekil 4.21:%20 Asit İçeren HPW-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri (Reaksiyon Koşulları: 170 °C 2 saat, %20 HPW-USY zeolit:0,05, 0,075 ve 0,1 g, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g).

Tablo 4.11 ve Şekil 4.21'e bakıldığında DMSO'da 0,05 g katalizör kullanıldığında %30,1, 0,075 g katalizör kullanıldığında %32 ve 0,1 g katalizör kullanıldığında %24 HMF verimi elde edilmiştir. En yüksek verim 0,075 g katalizör varlığında elde edilmiş olmasına rağmen, HMF verimlerinde %2'lik ufak bir fark olmasından dolayı yapılan çalışmalarda 0,05 g katalizör miktarı kullanılmıştır. Böylece daha az katalizör kullanılarak katalizörden kazanç sağlanmıştır. HPW-USY zeolit katalizörle 170 °C 2 saatte iyi verimler elde edildiğinden 170 °C'de süre çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.12'de listelenmiş ve Şekil 4.22'de dağılım grafiği ile gösterilmiştir. Reaksiyonlar 0,1 g nişasta, 0,05 g katalizör ve 1 g DMSO çözücüsü kullanılarak 170 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.12:170 °C'de DMSO'da %20 HPW-USY Zeolit Katalizör İçin Reaksiyon Süre Çalışma Sonuçları.

Reaksiyon Süresi (Saat)	HMF Verimi (%)
0	-
1	21,1
2	30,1
3	33,0
4	33,7



Şekil 4.22:170 °C'de DMSO'da %20 HPW-USY Zeolit Katalizör İçin Reaksiyon Süre Çalışma Sonuçları (Reaksiyon Koşulları: 170 °C, Nişasta:0,1 g, %20 HPW-USY zeolit:0,05 g ve DMSO:1 g).

Tablo 4.12 ve Şekil 4.22'ye göre, sabit sıcaklık ve sabit katalizör miktarında reaksiyon süresi arttıkça HMF verimi de artmıştır. 170 °C'de 1 saatte %21,1, 2 saatte %30,1, 3 saatte %33 ve 4 saatte %33,7 verim elde edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında 3 saatten sonra verim sabitlenmiştir. Tablo 4.13'te aynı sıcaklık, reaksiyon süresi ve katalizör miktarında %20 HPW-USY zeolit katalizörü ile USY H-zeolit katalizörünün karşılaştırılması verilmiştir. Reaksiyonlar; 0,1 g nişasta, 1 g DMSO, 0,05 g katalizör 170 °C 2 saatte gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.13:170 °C 2 Saatte DMSO'da %20 HPW-USY Zeolit Katalizör İle USY H-Zeolit Katalizörün Karşılaştırılması.

		%20 HPW-USY Zeolit	**USY H-Zeolit**
Katalizör Miktarı (g)	**Çözücü**	**HMF Verimi (%)**	**HMF Verimi (%)**
0,05	DMSO	30,1	27,7

Tablo 4.13'e göre; sabit katalizör miktarı, sabit sıcaklık ve sabit reaksiyon süresinde %20 HPW-USY zeolit ile %30,1 verim elde edilmişken, USY H-zeolit ile %27,7 oranında verim sağlanmıştır. Bu sonuca göre %20 HPW-USY zeolit katalizörü USY H-zeolit katalizöründen daha etkindir.

4.2.2.4.Al-USY Zeolit Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar

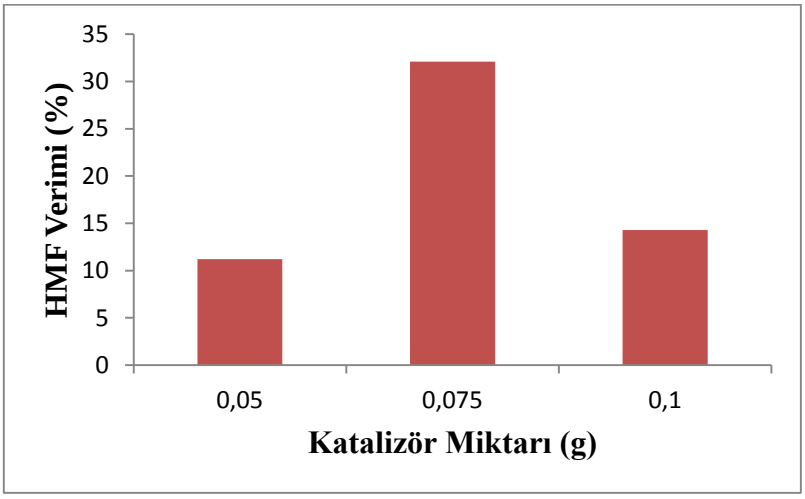
Alüminyum iyonunun zeolit katalizörü üzerindeki etkinliğini incelemek amacıyla literatürden farklı olarak Al-USY zeolit katalizörü hazırlanmış ve reaksiyonlar yapılarak sonuçlarına çalışmada yer verilmiştir.

DMSO İle Yapılan Çalışmaların Sonuçları:

DMSO çözücüsü ile yapılan çalışmalarda öncelikle Al-USY zeolit katalizörü için miktar denemesi yapılmıştır ve en yüksek HMF verimi veren katalizör miktarı ile sıcaklık ve reaksiyon süresi çalışmalarına devam edilmiştir. Tablo 4.14 ve Şekil 4.23'te Al-USY zeolit katalizörü için DMSO'da yapılan miktar denemelerinin sonuçları gösterilmiştir. Reaksiyonlar 0,1 g nişasta, 1 g DMSO ve farklı katalizör miktarları ile 170 °C'de 2 saatte gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.14:DMSO'da Al-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri.

Kullanılan Katalizör Miktarı (g)	Çözücü	HMF Verimi (%)
0,05	DMSO	11,2
0,075	DMSO	32,1
0,1	DMSO	14,3



Şekil 4.23:DMSO'da Al-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri (Reaksiyon Koşulları: 170 °C 2 saat, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g, Al-USY zeolit: 0,05, 0,075 ve 0,1 g).

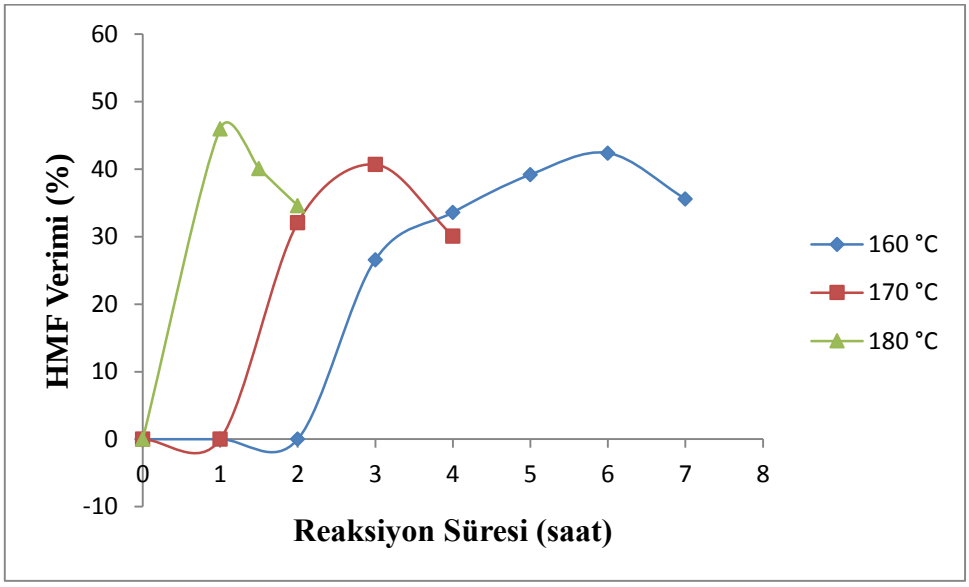
Tablo 4.14 ve Şekil 4.23'te görüldüğü üzere; katalizör miktarı 0,05 g iken verim %11,2, 0,075 g iken %32,1 ve 0,1 g iken ise %14,3 olarak bulunmuştur. Yani en yüksek HMF verimi katalizör miktarı 0,075 g iken elde edilmiştir. Sonrasında katalizör miktarı arttığında verimde düşüş

gözlenmiştir. Bu nedenle DMSO'da Al-USY zeolit katalizörü ile yapılan sıcaklık ve süre çalışmalarında 0,075 g katalizör miktarı kullanılmıştır.

Kullanılacak katalizör miktarı belirlendikten sonra farklı sıcaklık ve reaksiyon süreleri üzerinde çalışılmış ve sonuçlar Tablo 4.15'te sunulmuş olup Şekil 4.24'te dağılım grafiği ile de incelenmiştir.

Tablo 4.15: Al-USY Zeolit Katalizörünün DMSO Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri.

Reaksiyon Süresi (Saat)	**Sıcaklık (°C)**		
	160 °C	**170 °C**	**180 °C**
0	-	-	-
1	-	-	46
1,5	-	-	40,1
2	-	32,1	34,6
3	26,6	40,7	
4	33,6	30,1	
5	39,2		
6	42,4		
7	35,6		



Şekil 4.24: Al-USY Zeolit Katalizörünün DMSO Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri (Reaksiyon Koşulları: 160 °C, 170 °C, 180 °C, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g, Al-USY zeolit:0,075 g).

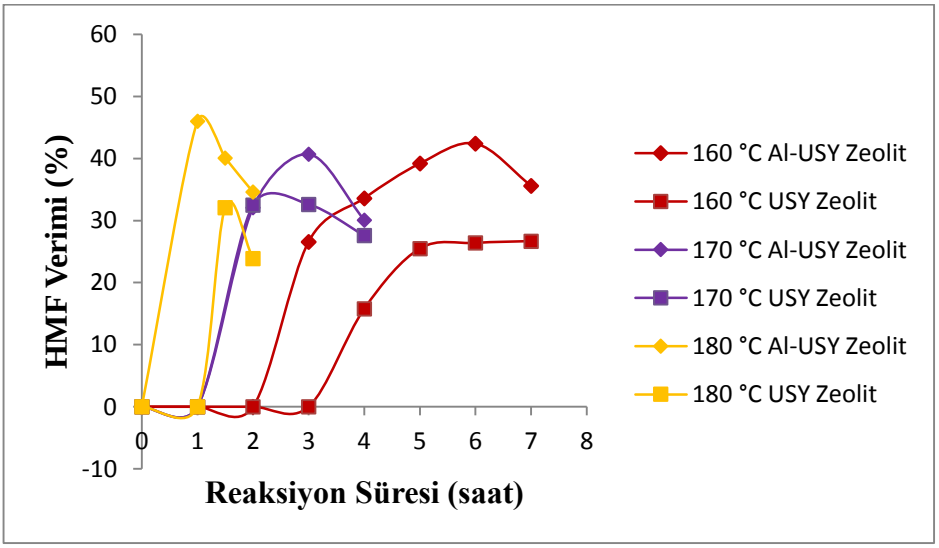
Tablo 4.15 ve Şekil 4.24'e göre sıcaklık ve reaksiyon süresi arttıkça verimler de artmıştır ama tepe noktasına ulaştıktan sonra verimler azalmaya başlamıştır. 160 °C'de HMF verimi 6 saatten sonra düşmeye başlamıştır ve en yüksek verim %42,4 oranında 6 saatte elde edilmiştir. 170 °C'de en yüksek verime (%40,7) 3 saatte ulaşılmıştır ve 4 saatte verim %30,1'e düşmüştür. 180 °C'de en yüksek verim (%40,1) 1,5 saatte elde edilmiştir. 1,5 saatten sonra HMF verimi %34,6'ya kadar düşmüştür. Aynı reaksiyon koşullarında Tablo 4.16'da farklı sıcaklıklarda 0,075 g katalizör miktarında Al-USY zeolit katalizörü ile USY H-zeolit katalizörünün karşılaştırma sonuçlarına yer verilmiştir.

Tablo 4.16:0,075 g Katalizör Miktarında DMSO'da 160, 170 ve 180 °C'de Farklı Reaksiyon Sürelerinde Al-USY Zeolit Katalizörü İle USY H-Zeolit Katalizörünün Karşılaştırılması.

	HMF Verimi (%)					
Reaksiyon Süresi (Saat)	**160 °C**		**170 °C**		**180 °C**	
	Al-USY Zeolit	**USY H-Zeolit**	**Al-USY Zeolit**	**USY H-Zeolit**	**Al-USY Zeolit**	**USY H-Zeolit**
1	-	-	-	-	46	-
1,5	-	-	-	-	40,1	32,1
2	-	-	32,1	32,5	34,6	23,9
3	26,6	-	40,7	32,6		
4	33,6	15,8	30,1	27,6		
5	39,2	25,5				
6	42,4	26,4				
7	35,6	26,7				

Tablo 4.16'ya bakıldığında, 160 °C'de 1 ve 2 saatlerde her iki katalizör kullanımında da HMF elde edilememiştir. 3 saatte Al-USY zeolit katalizörü %26,6, USY H-zeolit katalizörü ise verim vermemiştir. 4 saatte Al-USY zeolit katalizörü %33,6, USY H-zeolit katalizörü ise %15,8 oranında verim vermiştir. 5 saatte Al-USY zeolit katalizörü %39,2, USY H-zeolit katalizörü ise %25,5 verim vermiştir. 6 saatte Al-USY zeolit katalizörü ile %42,4, USY H-zeolit katalizörü ile ise %26,4'lük bir verim elde edilmiştir. Son olarak 7 saatte ise Al-USY zeolit katalizörü ile %35,6, USY H-zeolit katalizörü ile %26,7 oranında verim sağlanmıştır. Sonuçlara göre, Al-USY zeolit 3 saatte HMF vermiş olmasına rağmen USY H-zeolit reaksiyon vermemiştir. Reaksiyon süresi arttıkça da Al-USY zeolit katalizörü daha yüksek verimler vermiştir. Bu

durumda Al-USY zeolit katalizörü DMSO çözücüsünde USY H-zeolit katalizörüne göre daha etkin bir katalizördür. 170 °C'de 1 saatte her iki katalizör ile de sonuç alınamamıştır. 2 saatte Al-USY zeolit katalizörü %32,1, USY H-zeolit katalizörü ise %32,5 oranında verim vermiştir. 3 saatte Al-USY zeolit katalizörü %40,7, USY H-zeolit katalizörü ise %32,6 verim vermiştir. 4 saatte Al-USY zeolit katalizörü %30,1, USY H-zeolit katalizörü ise %27,6 oranında verim vermiştir. Sonuçlara göre, Al-USY zeolit 3 ve 4 saatte USY H-zeolit katalizörüne göre daha yüksek verim vermiştir. Al-USY zeolit katalizörü 170 °C'de de daha etkin bir katalizördür. 180 °C'de 1 saatte Al-USY zeolit katalizörü %46 verim vermişken, USY H-zeolit katalizörü ile sonuç alınamamıştır. 1,5 saatte Al-USY zeolit katalizörü %40,1, USY H-zeolit katalizörü ise %32,1 oranında verim vermiştir. 2 saatte Al-USY zeolit katalizörü %34,6, USY H-zeolit katalizörü ise %23,9 verim vermiştir. Sonuçlara bakıldığında, Al-USY zeolit katalizör 180 °C'de 1 saatte en yüksek verimi (%46) verirken USY H-Zeolit katalizörü ile HMF elde edilememiştir. Al-USY zeolit katalizöründe HMF verimi 1 saatten sonra düşmeye başlamış olsa da Al-USY zeolit katalizörünün 180 °C'de USY H-zeolit katalizöründen daha etkin bir katalizör olduğu görülmektedir. Şekil 4.25'te Tablo 4.16'da verilen veriler dağılım grafiği ile özetlenmiştir.



Şekil 4.25:0,075 g Katalizör Miktarında DMSO'da 160 °C, 170 °C ve 180 °C'de Farklı Reaksiyon Sürelerinde Al-USY Zeolit Katalizörü İle USY H-Zeolit Katalizörünün Karşılaştırılması (Reaksiyon Koşulları: 160 °C, 170 °C, 180 °C, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g ve Katalizör: 0,075 g).

4.2.2.5.Zn-USY Zeolit Katalizörü İle Yapılan Çalışmalar

Çinko iyonunun USY H-zeolit katalizörünün üzerindeki etkiyi incelemek amacıyla Zn bağlı USY zeolit katalizörü hazırlanmıştır ve hazırlanan katalizörle farklı sıcaklık ve reaksiyon

sürelerindeki reaksiyonlar gerçekleştirilerek yapılan analizler sonucunda HMF verimleri ortaya konulmuştur.

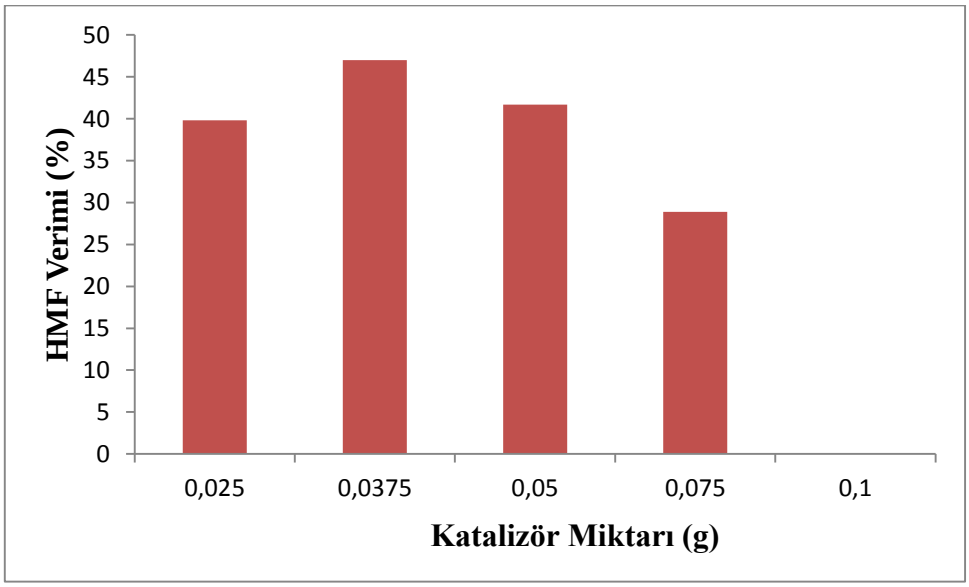
DMSO İle Yapılan Çalışmaların Sonuçları:

DMSO çözücüsü ile yapılan çalışmalarda öncelikle Zn-USY zeolit katalizörü için miktar denemesi yapılmıştır ve en yüksek HMF verimini veren katalizör miktarı ile sıcaklık ve reaksiyon süresi çalışmalarına devam edilmiştir. Tablo 4.17 ve Şekil 4.26'da Zn-USY zeolit katalizörü için DMSO'da yapılan miktar denemelerinin sonuçları gösterilmiştir.

Reaksiyonlar 0,1 g nişasta, 1 g DMSO ve farklı katalizör miktarları ile 170 °C'de 2 saatte gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.17:DMSO'da Zn-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri.

Kullanılan Katalizör Miktarı (g)	Çözücü	HMF Verimi (%)
0,025	DMSO	39,8
0,0375	DMSO	47,0
0,05	DMSO	41,7
0,075	DMSO	28,9



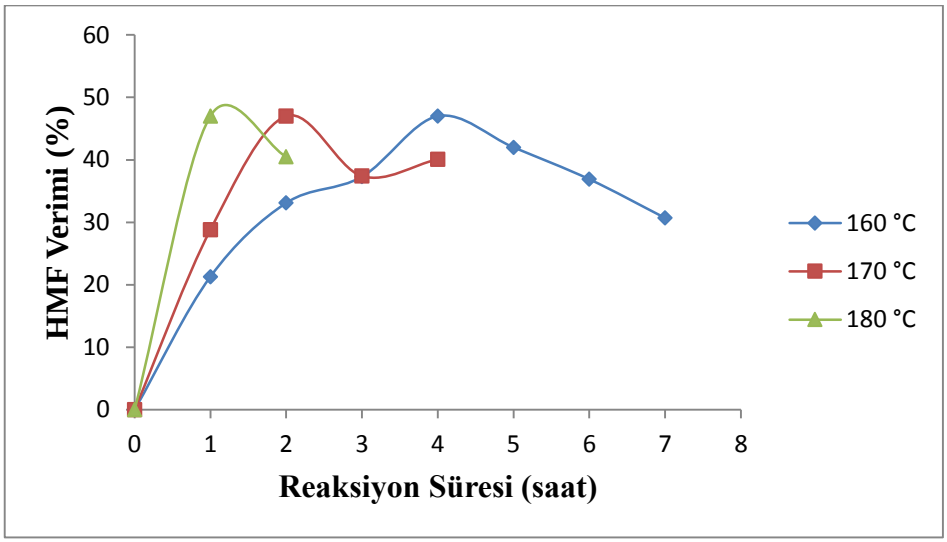
Şekil 4.26:DMSO'da Zn-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri (Reaksiyon Koşulları: 170 °C 2 saat, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g).

Tablo 4.17 ve Şekil 4.26'da görüldüğü üzere; katalizör miktarı 0,025 g iken verim %39,8, 0,0375 g iken %47, 0,05 g iken verim %41,7, 0,075 g iken %28,9 verim elde edilmiştir. Yani en yüksek HMF verimi katalizör miktarı 0,0375 g iken elde edilmiştir. Sonrasında katalizör miktarı arttığında verimde düşüş gözlenmiştir. Bu nedenle DMSO'da Zn-USY zeolit katalizörü ile yapılan sıcaklık ve süre çalışmalarında 0,0375 g katalizör miktarı kullanılmıştır.

Kullanılacak katalizör miktarı belirlendikten sonra farklı sıcaklık ve reaksiyon süreleri üzerinde çalışılmış ve sonuçlar Tablo 4.18'de sunulmuş ve Şekil 4.27'de dağılım grafiği ile de gösterilmiştir.

Tablo 4.18: Zn-USY Zeolit Katalizörünün DMSO Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri.

Reaksiyon Süresi (Saat)	**Sıcaklık (°C)**		
	160 °C	**170 °C**	**180 °C**
0	-	-	-
1	21,3	28,8	47
2	33,1	47,0	40,5
3	37,3	37,4	
4	47	40,1	
5	42		
6	36,9		
7	30,7		



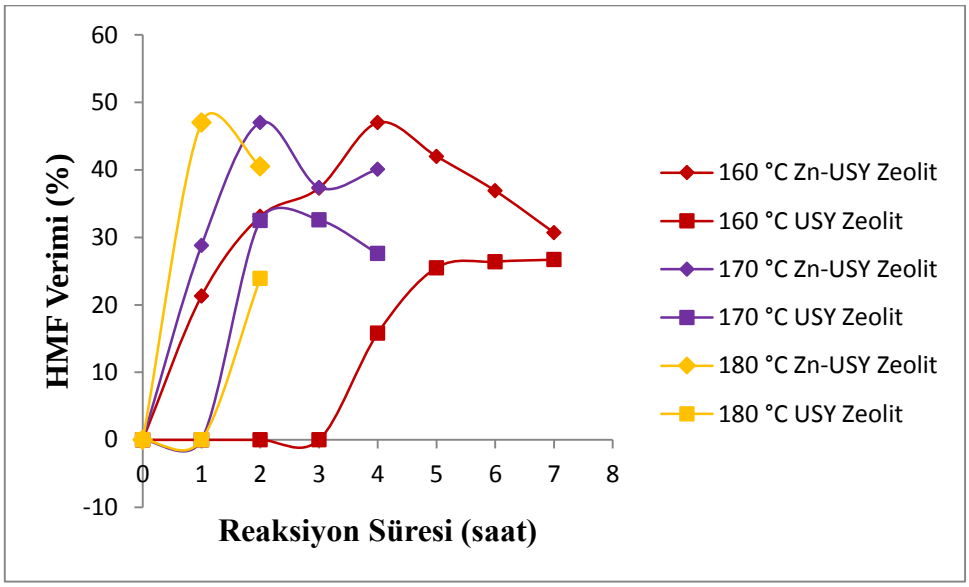
Şekil 4.27: Zn-USY Zeolit Katalizörünün DMSO Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri (Reaksiyon Koşulları: 160 °C,170 °C,180 °C, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g, Katalizör:0,0375 g).

Tablo 4.18 ve Şekil 4.27'ye göre sıcaklık ve reaksiyon süresi arttıkça verimler de artmıştır ama tepe noktasına ulaştıktan sonra verimler azalmaya başlamıştır. 160 °C'de HMF verimi 4 saatten sonra düşmeye başlamıştır ve en yüksek verim %47 oranında 4 saatte elde edilmiştir. 170 °C'de 2 saatte en yüksek verime (%47) ulaştıktan sonra 3 saatte HMF verimi düşmüştür. 180 °C'de 1 saatte en yüksek verim (%47) elde edilmiştir. 1 saatten sonra HMF verimi %40,5'e kadar düşmüştür. Aynı reaksiyon koşullarında Tablo 4.19'da farklı sıcaklıklarda 0,0375 g katalizör miktarında Zn-USY zeolit katalizörü ile USY H-zeolit katalizörünün karşılaştırma sonuçlarına yer verilmiştir.

Tablo 4.19:0,0375 g Katalizör Miktarında DMSO'da 160, 170 ve 180 °C'de Farklı Reaksiyon Sürelerinde Zn-USY Zeolit Katalizörü İle USY H-Zeolit Katalizörünün Karşılaştırılması.

	HMF Verimi (%)					
Reaksiyon Süresi (Saat)	**160 °C**		**170 °C**		**180 °C**	
	Zn-USY Zeolit	**USY H-Zeolit**	**Zn-USY Zeolit**	**USY H-Zeolit**	**Zn-USY Zeolit**	**USY H-Zeolit**
1	21,3	-	28,8	-	47	-
2	33,1	-	47,0	32,5	40,5	23,9
3	37,3	-	37,4	32,6		
4	47	15,8	40,1	27,6		
5	42	25,5				
6	36,9	26,4				
7	30,7	26,7				

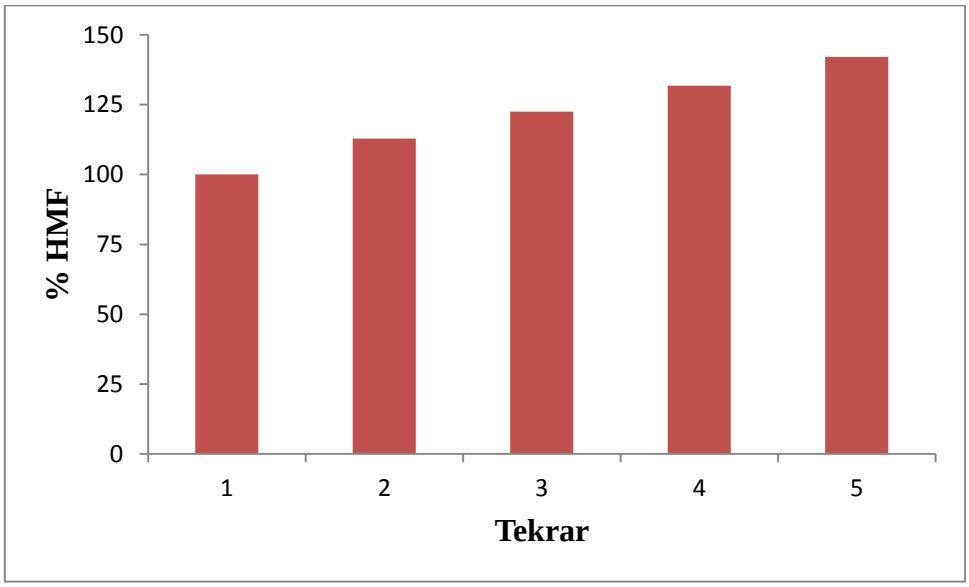
Tablo 4.19'a bakıldığında, 160 °C'de 1, 2 ve 3. saatlerde USY H-zeolit katalizörü ile HMF verimi elde edilememişken, Zn-USY zeolit katalizör ile 1 saatte %21,3, 2 saatte %33,1 ve 3 saatte %37,3 oranında HMF elde edilmiştir. 4 saatte Zn-USY zeolit katalizörü %47, USY H-zeolit katalizörü ise %15,8 oranında verim vermiştir. 5 saatte Zn-USY zeolit katalizörü %42, USY H-zeolit katalizörü ise %25,5 verim vermiştir. 6 saatte Zn-USY zeolit katalizörü %36,9, USY H-zeolit katalizörü ise %26,4'lük bir verim vermiştir. Son olarak 7 saatte ise Zn-USY zeolit katalizörü ile %30,7, USY H-zeolit katalizörü ile %26,7 oranında verim bulunmuştur. Sonuçlara göre, Zn-USY zeolit ile 1 saatte HMF elde edilmiş olmasına rağmen USY H-zeolit reaksiyon vermemiştir. Reaksiyon süresi arttıkça da Zn-USY zeolit katalizörü varlığında daha yüksek verimler elde edilmiştir. Bu durumda Zn-USY zeolit katalizörü USY H-zeolit katalizörüne göre daha etkin bir katalizördür. 170 °C'de 1 saatte USY H-zeolit katalizörü sonuç vermemişken, Zn-USY zeolit katalizör ile 1 saatte %28,8 oranında verim elde edilmiştir. 2 saatte Zn-USY zeolit katalizörü ile %47, USY H-zeolit katalizörü ile %32,5 oranında verim elde edilmiştir. 3 saatte Zn-USY zeolit katalizörü ile %37,4, USY H-zeolit katalizörü ile ise %32,6 verim sağlanmıştır. 4 saatte Zn-USY zeolit katalizörü %40,1, USY H-zeolit katalizörü ise %27,6 oranında verim vermiştir. Sonuçlara göre, Zn-USY zeolit 2 saatte USY H-zeolit katalizörüne göre daha yüksek verim (%47) sağlamıştır. Zn-USY zeolit katalizörü 170 °C'de de daha etkin bir katalizördür. 180 °C'de 1 saatte Zn-USY zeolit katalizörü %47 verim vermişken, USY H-zeolit katalizörü ise sonuç vermemiştir. 2 saatte Zn-USY zeolit katalizörü %40,5, USY H-zeolit katalizörü ise %23,9 verim vermiştir. Sonuçlara bakıldığında, Zn-USY zeolit katalizörü varlığında 180 °C'de 1 saatte en yüksek verim (%47) elde edilmiş fakat USY H-zeolit katalizörü ile HMF elde edilememiştir. Zn-USY zeolit katalizöründe HMF verimi 1 saatten sonra düşmeye başlamış olsa da Zn-USY zeolit katalizörünün 180 °C'de USY H-zeolit katalizöründen daha etkin bir katalizör olduğu görülmektedir. Şekil 4.28'de Tablo 4.19'daki veriler dağılım grafiği ile özetlenmiştir.



Şekil 4.28:0,0375 g Katalizör Miktarında DMSO'da 160 °C, 170 °C ve 180 °C'de Farklı Reaksiyon Sürelerinde Zn-USY Zeolit Katalizörü İle USY H-Zeolit Katalizörünün Karşılaştırılması (Reaksiyon Koşulları: 160°C, 170 °C, 180 °C, Nişasta:0,1 g, DMSO:1 g Zn-USY zeolit:0,0375 g ve USY H-zeolit: 0,075 g).

Zn-USY Zeolitin Tekrar Kullanılabilirliği:

Nişasta'nın HMF'ye dönüşüm reaksiyonlarında kullanılan katalizörler arasında en yüksek HMF verimi (%47) 170 °C 2 saatte Zn-USY zeolit katalizörü ile elde edildiğinden katalizör tekrarlanabilirliği Zn-zeolit katalizörü üzerinden yapılmıştır. Buna bağlı olarak Zn-USY zeolit katalizör 170 °C 4 saat DMSO çözücüsünde reaksiyona tabi tutulmuş sonrasında reaksiyon ortamından izole edilip yıkanmış ve 550 °C'de 30 dk kalsine edilerek aynı reaksiyon koşullarında tekrar kullanılmıştır. Şekil 4.29'da Zn-zeolit katalizörün 5 defa kullanılmasında elde edilen HMF verimleri verilmiştir. Grafiğe göre Zn-USY zeolit katalizörün tekrar kullanımında etkinliğinin düşmediği görülmektedir.



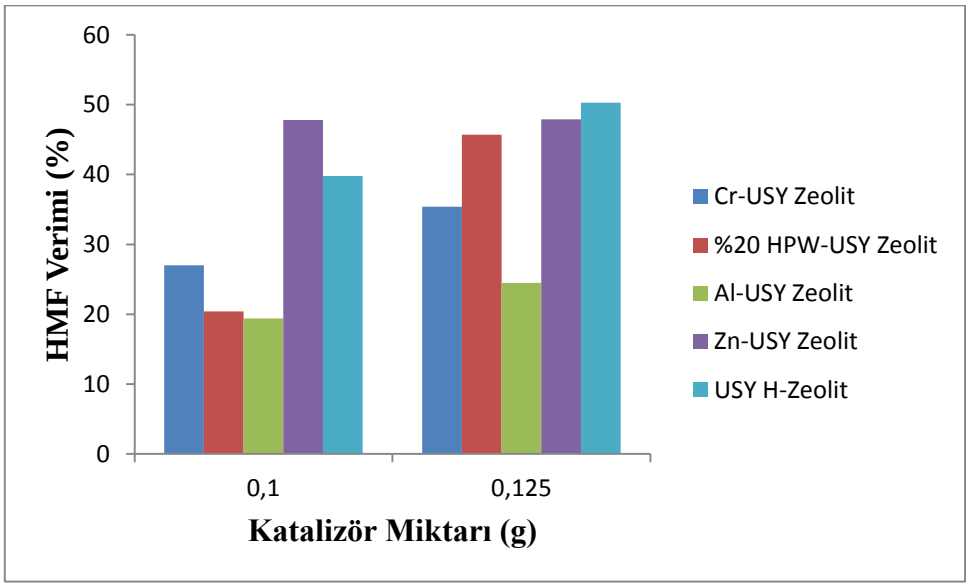
Şekil 4.29: Zn-USY Zeolitin DMSO Ortamında Tekrar Kullanılabilirlik Sonuçları.

4.2.2.6.İyonik Sıvı İle Yapılan Çalışmalar

Çalışmamızda DMSO çözücüsü ile yapılan çalışmalara ek olarak iyonik sıvıyla da çalışmalar yapılmıştır. USY H-zeolit, Cr-USY zeolit, HPW-USY zeolit, Al-USY zeolit ve Zn-USY zeolit katalizörleri ile BMIMCl-su çözücü ortamında 0,1 g nişasta eklenerek 130 °C 3 saatte reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.20'de ve Şekil 4.30'da BMIMCl iyonik sıvı-su ortamında Cr-USY zeolit, HPW-USY zeolit, Al-USY zeolit ve Zn-USY zeolit ve USY H-zeolit katalizörlerinin etkinliklerinin karşılaştırmaları verilmiştir.

Tablo 4.20:İyonik Sıvıda Cr-USY Zeolit, %20 HPW-USY Zeolit, Al-USY Zeolit ve Zn-USY Zeolit Katalizörü İle USY H-Zeolit Katalizörünün Karşılaştırılması.

		HMF Verimi (%)				
Katalizör Miktarı (g)	**Çözücü**	**Cr-USY Zeolit**	**%20 HPW-USY Zeolit**	**Al-USY Zeolit**	**Zn-USY Zeolit**	**USY H-Zeolit**
0,1	BMIMCl-Su	27	20,4	19,4	47,8	39,8
0,125	BMIMCl-Su	35,4	45,7	24,5	47,9	50,3



Şekil 4.30:İyonik Sıvıda Cr-USY Zeolit, %20 HPW-USY Zeolit, Al-USY Zeolit ve Zn-USY Zeolit Katalizörü İle USY H-Zeolit Katalizörünün Karşılaştırılması (Reaksiyon Koşulları: 130 °C 3 saat, Nişasta:0,1 g, BMIMCl:0,75 g ve Su:0,25 g, Katalizör: 0,1 ve 0,125 g).

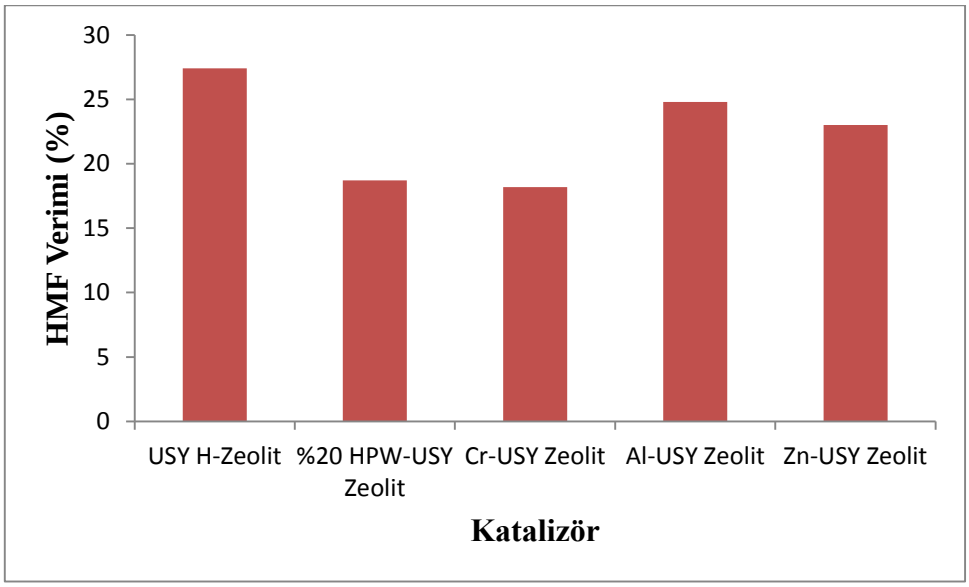
0,1 g katalizör kullanıldığında Cr-USY zeolit ile %27, %20 HPW-USY zeolit ile %20,4, Al-USY zeolit ile %19,4, Zn-USY zeolit ile %47,8, USY H-zeolit katalizörü ile %39,8; 0,125 g katalizör kullanıldığında Cr-USY zeolit ile %35,4, %20 HPW-USY zeolit ile %45,7, Al-USY zeolit ile %24,5, Zn-USY zeolit ile %47,9, USY H-zeolit katalizörü ile %50,3 HMF verimi elde edilmiştir. Diğer katalizörler USY H-zeolit katalizörü ile karşılaştırıldığında; USY H-zeolit katalizörü daha etkin sonuçlar vermiştir, fakat 0,1 g katalizör kullanıldığında Zn-USY zeolit katalizörü USY H-zeolit katalizöründen daha iyi sonuç vermiştir.

4.2.3.Çift Fazlı Çözücü (THF/Su-NaCI) Ortamında Yapılan Çalışmalar

Nişastadan HMF sentezi için iyonik sıvı olarak BMIMCl ve DMSO çözücü olarak kullanılmıştı. Sonrasında tetrahidrofuran (THF) çözücü olarak kullanılarak iki fazlı çözücü ortamında yüksek basınçlı reaktör sisteminde deneyler yapılmıştır. THF ve H_2O ile çift fazlı reaksiyon ortamında nişastadan HMF sentezi için USY H zeolit, Cr-USY zeolit, Al-USY zeolit, %20 HPW-USY zeolit ve Zn-USY zeolit katalizörleri kullanılmıştır. İlk olarak bu katalizörler ile 180 °C 1 saatte THF/H_2O çözücüsünde yüksek basınçlı reaktörde deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylere ait sonuçlar Tablo 4.21 ve Şekil 4.31'de verilmiştir.

Tablo 4.21 :THF/Su, NaCI Çözücü Ortamında Farklı Katalizörlerle HMF Verim Sonuçları.

Kullanılan Katalizör Miktarı (g)	Kullanılan Katalizör	Çözücü	HMF Verimi (%)
0,2	USY H-Zeolit	THF	27,4
0,2	%20 HPW-USY Zeolit	THF	18,7
0,2	Cr-USY Zeolit	THF	18,2
0,2	Al-USY Zeolit	THF	24,8
0,2	Zn-USY Zeolit	THF	23,0



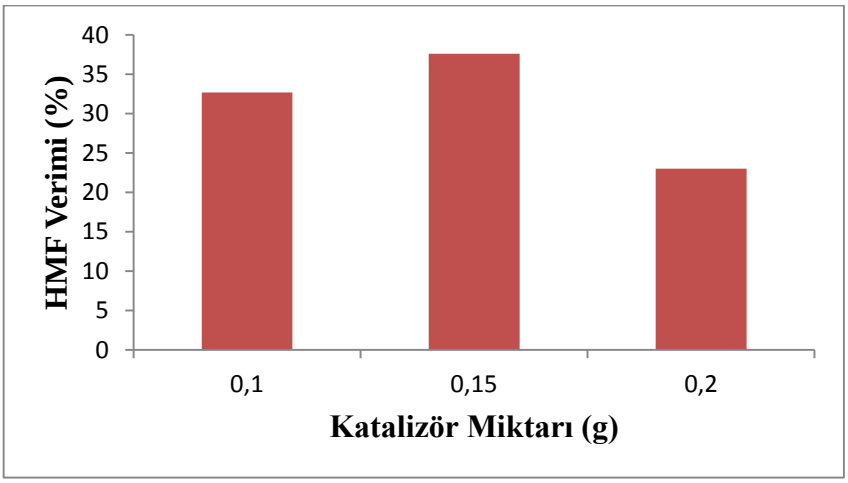
Şekil 4.31 :THF-Su, NaCI Çözücü Ortamında Farklı Katalizörlerin HMF Verimleri (Reaksiyon Koşulları: 180 °C 1 saat, Nişasta:0,3 g, THF:17,8 g, Su:4 g, NaCI:1,48 g, Katalizör:0,2 g).

Tablo 4.21 ve Şekil 4.31'de görüldüğü üzere; sabit katalizör miktarında USY H-zeolit %27,4, %20 HPW-USY zeolit %18,7, Cr-USY zeolit %18,2, Al-USY zeolit %24,8 ve Zn-USY zeolit %23 oranında HMF verimi sağlamıştır. En yüksek verimler USY H-zeolit, Al-USY zeolit ve Zn-USY zeolit ile elde edilmiştir. DMSO çözücüsünde yapılan reaksiyonlarda en iyi verimler çinko içeren katalizör ile elde edildiğinden katalizör miktar denemeleri ve reaksiyonlar Zn-USY zeolit ve USY H-zeolit ile yapılmıştır.

Zn-USY zeolit ve USY H zeolit katalizörü ile öncelikle miktar denemeleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.22, Tablo 4.23'te ve Şekil 4.32, Şekil 4.33'te verilmiştir. THF/Su çift fazlı çözücüde 180 °C 1 saatte farklı katalizör miktarlarında denemeler yapılmış ve uygun katalizör miktarına karar verilmiştir.

Tablo 4.22 :THF/Su, NaCI Çözücü Ortamında Zn-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri.

Kullanılan Katalizör Miktarı (g)	Çözücü	HMF Verimi (%)
0,1	THF	32,7
0,15	THF	37,6
0,2	THF	23,0

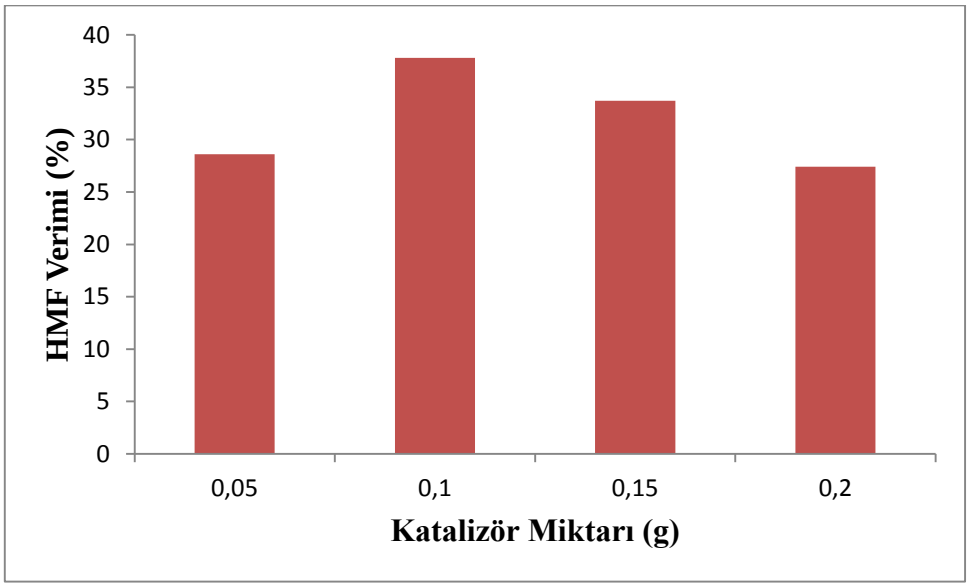


Şekil 4.32 :THF/Su, NaCI Çözücü Ortamında Zn-USY Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri (Reaksiyon Koşulları: 180 °C 1 saat, Nişasta:0,3 g, THF:17,8 g, Su:4 g, NaCI:1,48 g, Katalizör:0,1, 0,15 ve 0,2 g).

Tablo 4.22 ve Şekil 4.32'de görüldüğü üzere; katalizör miktarı 0,1 g iken %32,7, 0,15 g iken %37,6 ve 0,2 g iken %23 verim elde edilmiş ve en yüksek HMF verimi katalizör miktarı 0,15 g iken elde edilmiştir. Sonrasında katalizör miktarı arttığında verimde düşüş gözlenmiştir. Bu nedenle iki fazlı çözücü ortamında Zn-USY zeolit katalizörü ile yapılan sıcaklık ve süre çalışmalarında 0,15 g katalizör miktarı kullanılmıştır.

Tablo 4.23:THF/Su, NaCI Çözücü Ortamında USY H-Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri.

Kullanılan Katalizör Miktarı (g)	Çözücü	HMF Verimi (%)
0,05	THF	28,6
0,1	THF	37,8
0,15	THF	33,7
0,2	THF	27,4



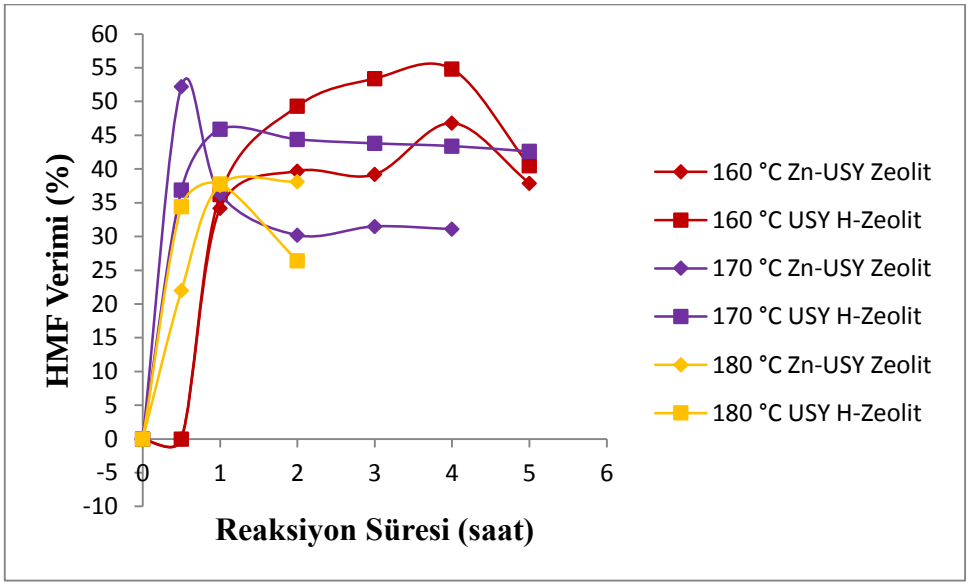
Şekil 4.33 :THF/Su, NaCI Çözücü Ortamında USY H-Zeolit Katalizörü İçin Miktar Denemeleri (Reaksiyon Koşulları: 180 °C 1 saat, Nişasta:0,3 g, THF:17,8 g, Su:4 g, NaCI:1,48 g, Katalizör:0,05, 0,1, 0,15 ve 0,2 g).

Tablo 4.23 ve Şekil 4.33'te görüldüğü üzere; katalizör miktarı 0,05 g iken %28,6, 0,1 g iken %37,8, 0,15 g iken %33,7 ve 0,2 g iken %27,4 verim elde edilmiş ve en yüksek HMF verimi katalizör miktarı 0,1 g iken elde edilmiştir. Bu nedenle iki fazlı çözücü ortamında USY H-zeolit katalizörü ile yapılan sıcaklık ve süre çalışmalarında 0,1 g katalizör miktarı kullanılmıştır.

Kullanılacak katalizör miktarı belirlendikten sonra Zn-USY zeolit ve USY H-zeolit katalizörü için farklı sıcaklık ve reaksiyon süreleri üzerinde çalışılmış ve sonuçlar Tablo 4.24'te verilmiş ve Şekil 4.34'te dağılım grafiği ile de gösterilmiştir.

Tablo 4.24 : Zn-USY Zeolit Ve USY H-Zeolit Katalizörleri Varlığında THF/Su, NaCI Çözücüsünde Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki HMF Verimleri.

	HMF Verimi (%)					
Reaksiyon Süresi (Saat)	**160 °C**		**170 °C**		**180 °C**	
	Zn-USY Zeolit	**USY H-Zeolit**	**Zn-USY Zeolit**	**USY H-Zeolit**	**Zn-USY Zeolit**	**USY H-Zeolit**
0	-	-	-	-	-	-
0,5	-	-	52,2	36,9	22,0	34,4
1	34,2	36,2	36,3	45,9	37,6	37,8
2	39,7	49,3	30,2	44,4	38,1	26,4
3	39,2	53,4	31,5	43,8		
4	46,8	54,8	31,1	43,4		
5	37,9	40,5	-	42,6		



Şekil 4.34 :THF/Su, NaCI Çözücü Ortamında 160 °C, 170 °C ve 180 °C'de Farklı Reaksiyon Sürelerinde Zn-USY Zeolit ve USY H-Zeolit Katalizörleri İle HMF Verim Sonuçları (Reaksiyon Koşulları: 160 °C, 170 °C, 180 °C, Nişasta:0,3 g, THF:17,8 g, Su:4 g, NaCI:1,48 g, Zn-USY Zeolit:0,15 g, USY H-Zeolit:0,1 g).

Tablo 4.24 ve Şekil 4.34'e göre 160 °C'de en yüksek HMF verimi Zn-USY zeolit katalizörü ile 4 saatte (%46,8) elde edilmiş ve sonra düşmeye başlamıştır, USY H-zeolit katalizörü ile en yüksek verime 4 saatte (%54,8) ulaşılmış ve düşmeye başlamıştır. 170 °C'de ise HMF veriminin en yüksek değerine Zn-USY zeolit katalizörü ile 30 dakikada (%52,2) ulaşmış ve

sonra düşmeye başlamıştır, USY H-zeolit katalizörü ile en yüksek verim 1 saaatte (%45,9) elde edilmiştir. 170 °C'de Zn-USY zeolit katalizörü ile daha kısa bir reaksiyon süresinde daha etkin sonuç alınmıştır. 180 °C'de en yüksek HMF verimi Zn-USY zeolit katalizörü ile 2 saatte (%38,1) elde edilmiş, USY H-zeolit katalizörü ile 1 saatte (%37,8) elde edilen en yüksek verim 1 saatten sonra düşmeye başlamıştır. 180 °C'de her iki katalizörün de HMF verim değerleri birbirine yakındır, fakat USY H-zeolit katalizörü ile daha kısa reaksiyon süresinde maksimum değere ulaşılmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Biyokütle kaynaklı platform moleküllerin işlenmesiyle oluşan biyo-hammaddelerin yakıtlara ve değerli kimyasallara istenen dönüşümü sağlanabilmektedir (Serrano-Ruiz ve diğ., 2011). Nişastanın 5-(hidroksimetil)furfural (HMF)'ye dönüştürülmesi de bu platform moleküllere örnek verilebilir. Hammadde olarak kullanılan nişasta bir karbonhidrat kaynağıdır. HMF, karbonhidratların termal ayrışması sırasında oluşan organik bir bileşiktir. HMF, biyo-bazlı kimyada en önemli platform kimyasallarından biridir (Bozell ve Petersen, 2010). HMF molekülü, hidroksil ve aldehit grupları ile birlikte bir furan halkasına sahiptir. HMF eldesinde kullanılan en yaygın katalizörler mineral asitler, organik asitler, katı asitler, geçiş metal iyonları ve iyon değişim reçineleridir (Schöppe ve diğ., 2020). HMF; biyokütle içindeki selülozun ya da nişastanın asidik bir katalizör varlığında glikoza hidrolize edilmesi ve daha sonra glikozun fruktoza izomerize olması ile fruktozdan 3 mol suyun uzaklaştırılmasıyla oluşmaktadır. Dimetilsülfoksit (DMSO), N,N-dimetil asetamid-lityum klorür (DMA-LiCl), izopropanol, alkilfenol, DMF, aseton gibi çözücüler, HMF sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır. IS (iyonik sıvı), çözücü ve katalizör olarak kullanıldığında kısa bir reaksiyon süresi ile HMF verimini arttırmaktadır, fakat ürünün katalizörden ayrılması ve yüksek IS maliyetinden dolayı kullanımı tercih edilmemektedir. Kullanılan çözücüler dışında heterojen katalizörler katalizörün reaksiyon ortamından ayrılmasının kolaylığı ve yeniden kullanılabilirliği nedeniyle homojen katalizörlere göre daha çok tercih edilmektedir (Nikolla ve diğ., 2011).

Çalışmada nişastanın HMF'ye dönüşümü reaksiyonlarında homojen katalizör de kullanılmış olsa da, heterojen katalizörler ile olan çalışmalara ağırlık verilmiştir ve heterojen katalizörler sentezlenmiştir. Öncelikle heterojen katalizörlerin etkinliğini karşılaştırmak için homojen katalizör ile reaksiyonlar yapılmıştır. Homojen katalizör olarak $CrCl_3.6H_2O$ kullanılarak DMSO ve BMIMCl çözücülerinde sabit reaksiyon süresinde sıcaklık denemeleri yapılmıştır. Bu yapılan çalışmalarda DMSO çözücüsünde 130 °C'de sonuç alınamazken 150 °C'de %3 HMF elde edilmiştir. BMIMCl ile 130 °C'de ise %34,4'lük bir verim elde edilmiştir. İyonik sıvıda homojen katalizör yüksek verim vermiş olsa da literatürde daha çok heterojen katalizör ile çalışılmış olup heterojen katalizörlerin geri kazanılması işlemleri daha rahat olduğundan çalışmalara heterojen katalizörler ile devam edilmiştir.

Heterojen katalizör için farklı SiO_2/Al_2O_3 oranına sahip zeolit destek maddeleri kullanılmıştır. Yapılacak çalışmalarda hangi zeolit katalizörünün kullanılacağına karar vermek için farklı zeolitler ile BMIMCl iyonik sıvıda 130 °C'de 1 saatte reaksiyonlar gerçekleştirilmiş fakat yüksek verimler elde edilememiştir. USY H ($SiO_2/Al_2O_3 = 100$) zeolit ve USY H ($SiO_2/Al_2O_3 = 15$) zeolit ile verim elde edilememiş olsa da BETA H ($SiO_2/Al_2O_3 = 28$) zeolit ile %7,8, USY H ($SiO_2/Al_2O_3 = 6$) zeolit ile ise %9,2 oranında verim elde edilmiştir ve literatürde nişastadan HMF sentezinde USY H-zeolit katalizörü ile yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle yapılan reaksiyonlarda ve sentezlenen katalizörlerde USY H ($SiO_2/Al_2O_3 = 6$) zeolit destek maddesi kullanılmıştır.

Sonraki aşamada USY H-zeolit katalizörü ile yapılacak reaksiyonlarda kullanılacak çözücüler belirlenmiştir. 130 °C'de 3 saatte USY H-zeolit katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda; 0,75 g BMIMCl ve 0,25 g su karışımında %39,8, 0,5 g BMIMCl ve 0,5 su karışımında %9,7, 0,75 g BMIMCl ve 0,25 g su karışımında %21,4, 0,5 g BMIMCl ve 0,5 g DMSO karışımında %16,5 HMF verimi elde edilmiştir. İyonik sıvı miktarı azaldıkça elde edilen verimlerde azalmıştır. Bu bağlamda, en yüksek verim 0,75 g BMIMCl ve 0,25 g su karışımı çözücü olarak kullanıldığında elde edilmiştir. Çalışmalar hem iyonik sıvı-su karışımında hem de DMSO çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Çözücüler belirlendikten sonra katalizör miktarı için denemeler yapılmış ve uygun katalizör miktarına karar verilmiştir. 0,075-0,175 g aralığındaki USY H-zeolit katalizörü ile 0,75 g BMIMCl ve 0,25 g su karışımında aynı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda; en yüksek %50,3 HMF verimi 0,125 g kullanıldığında elde edilmiştir. Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,125 g katalizör kullanılmıştır. 130 °C'de en yüksek HMF verimi (%50,3) 3 saatte, 140 °C'de en yüksek verimi (%44,6) 2 saatte, 150 °C'de ise en yüksek verimi (%41,5) 1,5 saatte elde edilmiştir. Sonuçlara göre en yüksek HMF verimi 130 °C'de elde edilmiştir ve sıcaklık yükseldikçe en yüksek verimin elde edildiği reaksiyon süresi azalmıştır. Bu durum sıcaklığın yükselmesiyle reaksiyonun hızlandığını ancak yüksek sıcaklıklarda en yüksek HMF veriminin düşmesi de reaksiyonun yan ürün oluşumuna doğru kaydığını göstermektedir. Hu ve diğ. (2014) da nişastadan HMF sentezinde katalizör olarak Hβ-zeolit ve iyonik sıvı olarak [BMIM]Cl kullanarak 150 °C'de 50 dakikada %45,4 HMF verimi elde etmişlerdir.

İyonik sıvı ile yapılan çalışmalardan sonra DMSO çözücüsü ile USY H-zeolit katalizörü varlığında çalışmalara devam edilmiştir. İyonik sıvıda yapıldığı gibi DMSO çözücüsünde de öncelikle katalizör miktar denemeleri yapılmıştır. Miktar denemeleri sonucunda; 170 °C'de 2 saatte en yüksek HMF verimi (%32,5) 0,075 g katalizör kullanıldığında elde edilmiştir. Sonrasında farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde 0,075 g katalizör kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ve reaksiyon süresi arttıkça verimler de artmıştır ama tepe noktasına ulaşıldıktan sonra verimler azalmaya başlamıştır. DMSO ortamında en yüksek (%32,6) HMF verimi 170 °C'de 3 saatte elde edilmiştir.

Sezgin ve diğ., (2019)'da iyonik sıvıda glikozdan HMF dönüşümü için 130 °C 1 saatte Cr- USY Zeolit katalizörü ile %54,6, aynı koşullar altında selülozdan HMF dönüşümü için %34,3 verim elde etmişlerdir. Bu sonuçtan yola çıkarak USY H-zeolit katalizörünü daha etkin hale getirmek amacıyla krom ile USY H-zeolit modifiye edilerek Cr-USY zeolit katalizörü hazırlanmış ve reaksiyonlarda kullanılmıştır. Öncelikle iyonik sıvı-su karışımında farklı katalizör miktarlarında Cr-USY zeolit katalizörü ile USY H-zeolit katalizörünün karşılaştırılması yapılmıştır. 0,1 g katalizör kullanıldığında 130 °C 3 saatte Cr-USY zeolit katalizörü ile %27, USY H-zeolit katalizörü ile %39,8; 0,125 g katalizör kullanıldığında Cr-USY zeolit katalizörü ile %35,4, USY H-Zeolit katalizörü ile %50,3 verim elde edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında USY H-zeolit katalizörü daha etkin sonuçlar vermiştir. Cr-USY zeolit katalizörü ile DMSO'da 170 °C 2 saatte yapılan reaksiyonlarda 0,075 g katalizör kullanıldığında %15,6 HMF verimi elde edilirken, USY H-zeolit katalizörü ile %32,5 HMF verimine ulaşılabilmiştir. DMSO çözücüsünde de USY H-zeolit daha etkin sonuçlar vermiştir fakat katalizör miktarı arttıkça her iki katalizörde de verimlerde düşüş görülmüştür. Cr-USY zeolit katalizörü ile en yüksek HMF verimi (%19,3) 0,05 g katalizör miktarı ile edilmiş, USY H-zeolit katalizörü ile en yüksek HMF verimi (%32,5) 0,075 g katalizör miktarı ile sağlanabilmiştir.

Fan ve diğ., (2011)'de heteropoliasit katalizörü için reaktörde iki fazlı sistemde 130 °C 4 saatte glikozun dehidrasyon reaksiyonunu (HMF sentezi) incelemişler ve yaklaşık olarak %25 verim elde etmişlerdir. Bu doğrultuda çalışmalarda, zeolit yapısını asiditesini desteklemek amacıyla heteropoliasit kullanılmış ve farklı asit oranlarında heteropoliasit destekli USY zeolit katalizörler sentezlenmiş ve reaksiyonlarda kullanılmıştır. Öncelikle 170 °C 2 saatte DMSO'da farklı asit oranları için katalizörlerle denemeler yapılmıştır ve en yüksek %32 HMF verimi %20 asit içeren katalizör ile elde edilmiştir. En iyi HMF verimi vermesi nedeni ile DMSO ve

BMIMCl çözücülerinde yapılan çalışmalarda %20'lik HPW-USY zeolit kullanılmıştır. Farklı miktarlarda (0,05-0,1 g) %20 asit içeren HPW-USY zeolit katalizörü kullanılarak DMSO'da 170 ^{o}C 2 saatte yapılan reaksiyonlar sonunda 0,05 g katalizör ile %30,1, 0,075 g katalizör ile %32 HMF verimi elde edilmiştir. HPW-USY zeolit katalizör ile 170 °C 2 saatte iyi verimler sağlandığından, 170 °C'de süre çalışmaları yapılmıştır. 170 °C'de 4 saatte %33,7 verim elde edilmiştir. DMSO çözücüsünde, 0,05 g katalizör varlığında 170 °C 2 saatte %20 HPW-USY zeolit katalizörü ile %30,1 verim elde edilmişken, USY H-zeolit ile %27,7 oranında verim elde edildiği belirlenmiştir. Bu sonuca göre %20 HPW-USY zeolit katalizörü USY H-Zeolit katalizöründen daha etkindir. İyonik sıvı-su karışımında 130 °C 3 saatte %20 HPW-USY zeolit katalizörü ile reaksiyonlar yapılmıştır. İyonik sıvı-su karışımında katalizör miktarı 0,1 g'dan 0,125 g'a çıkarıldığında elde edilen HMF verimi de %27'den %35,4'e yükselmiş fakat USY H-zeolit katalizörü ile elde edilen %50,3 oranındaki verime ulaşılmadığı tespit edilmiştir.

Cao ve diğ., (2019)'da glikozdan HMF dönüşümünü THF/NaCl iki fazlı sistemde incelemişler ve katalizör olarak Al Montmorillonit-10 kullanmışlardır. Sonuç olarak 180 °C 2 saatte %71,7 verim elde etmişlerdir. Aynı çözücü ve aynı sıcaklıkta 2,5 saatte nişastadan HMF sentezi için %60,1 verim elde etmişlerdir. Bu çalışma kapsamında da lewis asit yapısına sahip alüminyum ile modifiye edilmiş Al-USY zeolit katalizörü sentezlenmiş ve çalışmalarda kullanılarak HMF etkinliği incelenmiştir. BMIMCl iyonik sıvı-su karışımında 130 °C 3 saatte Al-USY zeolit katalizörü ile USY H-zeolit katalizörünün etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, 0,1 g katalizör kullanıldığında Al-USY zeolit katalizörü %20,4, USY H-zeolit katalizörü ise %39,8 oranında verim sağlamıştır. 0,125 g katalizör kullanıldığında ise Al-USY zeolit ile %45,7, USY H-zeolit katalizörü ile de %50,3 oranında HMF verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında katalizör miktarı arttıkça HMF etkinliği de artmaktadır. En yüksek verimler katalizör miktarı 0,125 g iken elde edilmiştir. Buna rağmen USY H-zeolit katalizörü daha etkin sonuçlar vermiştir. DMSO'da 170 °C'de 2 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlarda 0,05 ile 0,1 g arasında değişen miktarlarda katalizörler kullanılmış ve HMF veriminin 0,05 g katalizör ile elde edilen değerinin (%11,2) 0,075 g katalizör ile %32,1'e yükseldiği tespit edilmiştir. En yüksek HMF verimi katalizör miktarı 0,075 g iken elde edilmiştir. Bu nedenle DMSO'da Al-USY zeolit katalizörü ile yapılan sıcaklık ve süre çalışmalarında 0,075 g katalizör miktarı kullanılmıştır. Kullanılacak katalizör miktarı belirlendikten sonra farklı sıcaklık ve reaksiyon süreleri üzerinde çalışılmış ve 160 °C'de 6 saatte elde edilen en yüksek (%42,4) HMF veriminin 6 saatten sonra düşmeye başladığı tespit edilmiştir. 170 °C'de en yüksek %40,7

verimi 3 saatte, 180 °C'de ise en yüksek %40,1 HMF verimi 1,5 saatte elde edilmiştir. 1,5 saatten sonra HMF verimi %34,6'ya kadar düşmüştür. Aynı reaksiyon koşullarında Al-USY zeolit katalizörü ile USY H-zeolit katalizörü karşılaştırıldığında 160 °C'de 6 saatte Al-USY zeolit katalizörü ile %42,4 HMF elde edilebilmişken, USY H-zeolit katalizörü ile ancak %26,4'lük bir verime ulaşıldığı belirlenmiştir. Reaksiyon süresi arttıkça da Al-USY zeolit katalizörü daha yüksek verimler vermiştir. Bu durumda 160 °C 'de DMSO çözücüsünde Al-USY zeolit katalizörü USY H-zeolit katalizörüne göre daha etkin bir katalizördür. 170 °C'de 3 saatte Al-USY zeolit katalizörü ile %40,7 HMF elde edilmiş buna karşın, USY H-zeolit katalizörü ile %32,6 verim elde edilebilmiştir. İlerleyen sürelerde her iki katalizör için de verimler düşmüştür. Al-USY zeolit katalizörü 170 °C'de daha etkin bir katalizördür. 180 °C'de 1 saatte Al-USY zeolit katalizörü %46 verim vermişken, USY H-zeolit katalizörü ile sonuç alınamamış, 1,5 saatte Al-USY zeolit katalizörü %40,1, USY H-zeolit katalizörü ise %32,1 oranında verim sağlamıştır. Sonuçlara göre, Al-USY zeolit katalizörü 180 °C'de 1 saatte en yüksek verimi (%46) vermiş fakat USY H-zeolit katalizörü ile aynı koşullarda HMF elde edilememiştir. Al-USY zeolit katalizörü ile HMF verimi 1 saatten sonra düşmeye başlamış olsa da Al-USY zeolit katalizörünün 180 °C'de de USY H-zeolit katalizöründen daha etkin bir katalizör olduğu görülmüştür.

Zeolitin asiditesini etkileyeceği düşünülen ve bir lewis asit türü olan Zn, USY H-zeolit desteğine yüklenerek Zn-USY zeolit katalizörü sentezlenmiş ve çalışmalarımızda kullanılmıştır. BMIMCl iyonik sıvı-su karışımında 130 °C 3 saatte Zn-USY zeolit katalizörü ile yapılan reaksiyonlar sonucunda 0,1 g katalizör kullanıldığında elde edilen %19,4 HMF verimi, 0,125 g katalizör kullanıldığında %24,5'e yükselmiş olmasına rağmen USY H-zeolit katalizörü ile elde edilen %50,3 oranındaki HMF verimine ulaşılamamıştır. USY H-zeolit katalizörü ile iyonik sıvı-su karışımında daha etkin sonuçlar elde edilmiştir. DMSO'da 170 °C'de 2 saatte gerçekleştirilen katalizör miktar denemeleri sonucunda; 0,025 g katalizör ile elde edilen %39,8 HMF veriminin, katalizör miktarı 0,0375 'a arttırıldığında %47'ye yükseldiği ve daha yüksek katalizör miktarlarında ise verimin düştüğü tespit edilmiştir. Yani en yüksek HMF verimi katalizör miktarı 0,0375 g iken elde edilmiştir. Bu nedenle DMSO'da Zn-USY zeolit katalizörü ile yapılan sıcaklık ve süre çalışmalarında 0,0375 g katalizör miktarı kullanılmıştır. Kullanılacak katalizör miktarı belirlendikten sonra farklı sıcaklık ve reaksiyon süreleri üzerinde yapılan reaksiyonlar sonucunda 160 °C'de en yüksek HMF verimi %47 oranında 4 saatte elde edilmiş ve HMF verimi 4 saatten sonra düşmeye başlamıştır. 170 °C'de en yüksek verime

(%47) 2 saatte ulaşılmış ve 180 °C'de ise en yüksek verim (%47) 1 saatte elde edilmiştir. 1 saatten sonra HMF verimi %39,4'e kadar düşmüştür. Aynı reaksiyon koşullarında Zn-USY zeolit katalizörü USY H-zeolit katalizörü ile de karşılaştırıldığında daha etkin olduğu söylenebilmektedir. Literatürde Zn içerikli zeolit katalizörler kullanılarak HMF sentezi üzerine yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Katalizörlerin karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında; XRD analizinde Al-USY zeolit ve Zn-USY zeolit katalizörlerinin USY H-zeolit katalizörü ile benzer pikler vermiş olması alüminyum ve çinko elementlerinin zeolit yapısı içerisinde homojen dağıldığını göstermektedir (Banu ve diğ., 2014). BET analizine göre, USY H-zeolit katalizörünün yüzey alanı ve gözenek hacmi zeolitin yapısına Al ve Zn yerleştirildikten sonra artmıştır. Yüzey alanı ve gözenek hacminin büyümesi, büyük bir molekül olan nişastadan yine büyük moleküllü bir yapı olan HMF'nin sentezi açısından da bir avantaj oluşturmaktadır. Ayrıca, FTIR-DRIFT sonuçlarına göre kuvvetli Lewis asidi piki USY ve Al-USY katalizörlerine kıyasla Zn-USY katalizöründe daha belirgindir. Lewis asidi artışının katalizör etkinliğini arttırdığı, Zn-USY zeoliti ile yapılan reaksiyon sonuçlarıyla görülmüştür. Nişasta'nın HMF'ye dönüşüm reaksiyonlarında kullanılan katalizörler arasında en yüksek HMF verimini (%47) DMSO çözücüsünde 170 °C 2 saatte Zn-USY zeolit katalizörü verdiğinden katalizörün tekrarlanabilirlik testi Zn zeolit katalizörü üzerinden yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Zn-USY zeolit katalizörün tekrar kullanımında etkinliğinin düşmediği belirlenmiştir.

Literatürde iki fazlı sistemlerle etkin verimler elde edildiği görülmüş ve bu nedenle farklı bir çözücü ortamı olarak THF ve H_2O ile çift fazlı reaksiyon ortamında nişastadan HMF sentezi için USY H zeolit, Cr-USY zeolit, Al-USY zeolit, %20 HPW-USY zeolit ve Zn-USY zeolit katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizörler ile 180 °C 1 saatte THF/H_2O çözücüsünde yüksek basınçlı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek verimler USY H-zeolit ile (%27,4), Al-USY zeolit ile (%24,8) ve Zn-USY zeolit ile (%23) elde edilmiştir. DMSO çözücüsünde yapılan reaksiyonlarda en iyi verimler çinko içeren katalizör ile elde edildiğinden reaksiyonlara Zn-USY zeolit katalizörü ve en yüksek verimi sağlayan USY H-zeolit ile devam edilmiştir. Öncelikle Zn-USY zeolit ve USY H-zeolit katalizörü ile katalizör miktar denemeleri yapılmıştır. En yüksek verim (%37,6) 0,15 g Zn-USY zeolit katalizör miktarı ile elde edilmiştir. Bu nedenle çift fazlı çözücü ortamında Zn-USY zeolit katalizörü ile yapılan sıcaklık ve süre çalışmalarında 0,15 g katalizör miktarı kullanılmıştır. USY H-zeolit katalizörü ile de en yüksek verim (%37,8) 0,1 g katalizör kullanımı ile elde edilmiştir. Zn-USY zeolit ve USY H-zeolit

katalizörü için farklı sıcaklık ve reaksiyon süreleri üzerine yapılan çalışmalar sonucunda 160 °C'de Zn-USY zeolit katalizörü ile en yüksek HMF verimi 4 saatte (%46,8), USY H-zeolit katalizörü ile en yüksek verim 4 saatte (%54,8) elde edilmiş ve sonrasında verim düşmeye başlamıştır. 170 °C'de ise Zn-USY zeolit katalizörü ile en yüksek HMF verimine 30 dakikada (%52,2) ulaşılmış, USY H-zeolit katalizörü ile en yüksek verim 1 saatte (%45,9) elde edilmiştir. 170 °C'de Zn-USY zeolit katalizörü ile daha kısa bir reaksiyon süresinde daha etkin sonuç alınmıştır. 180 °C'de Zn-USY zeolit katalizörü ile en yüksek HMF verimi 2 saatte (%38,1), USY H-zeolit katalizörü ile en yüksek verim 1 saatte (%37,8) elde edilmiş ve sonrasında verim düşmeye başlamıştır. 180 °C'de her iki katalizöründe HMF verim değerleri birbirine yakındır. Fakat USY H-zeolit katalizörü daha kısa reaksiyon süresinde maksimuma ulaşmıştır. Wang ve diğ. (2012), Sn-Montmorillonit katalizörü ile THF-su iki fazlı reaksiyon sistemi ve tuzu kullanmış ve nişastadan 160 °C'de 3 saatte %44,4 HMF elde etmiştir. Yang ve diğ. (2012)'de çift fazlı çözücü ile nişastanın HMF'ye dönüşümünü incelemişlerdir ve alüminyum hekzahidrat homojen katalizörü kullanarak 160 °C 30 dakikada %50-55 arasında HMF verimi elde etmişlerdir. Çalışmamızda 170 °C'de aynı reaksiyon süresinde heterojen bir katalizör olmasına rağmen Zn-USY zeolit katalizör ile %52,2 HMF verimi gibi oldukça yüksek bir verim tespit edilmiştir.

Sonuç ve Öneriler

Nişastadan HMF sentezi üzerine zeolit bazlı katalizörlerle değişik çözücü ortamlarında, farklı sıcaklık ve sürelerde detaylı incelemeler yapılmıştır. İyonik sıvı ile yapılan çalışmalarda USY H-zeolit katalizörü diğer katalizörlere göre 2 kat daha iyi sonuçlar vermiştir. Zn-USY zeolit katalizörü ise DMSO çözücü ortamında diğer katalizörlere göre HMF sentezinde daha aktif rol oynamıştır. Reaksiyonlarda kullanılan diğer katalizörlere göre daha az miktarda katalizör kullanılarak (0,0375 g) katalizörden kazanç sağlanmıştır. Ayrıca, düşük miktarda kullanımına rağmen diğer katalizörlere göre reaksiyonu daha fazla hızlandırarak etkin sonuçlar vermiştir. Bu sebeple de çalışmalara ağırlıkça Zn-USY zeolit katalizörü ile devam edilmiştir. DMSO çözücüsünde USY H-zeolit katalizörü ile en yüksek %32,6 HMF verimine 170 ^{o}C 3 saatte ulaşılırken Zn-USY zeolit ile en yüksek %47 HMF verimine 170 ^{o}C 2 saatte ulaşılmıştır. Bu da Zn-USY zeolit katalizörünün reaksiyonu daha fazla hızlandırdığını göstermektedir. Yapılan tüm çalışmalar içerisinde ise en yüksek HMF verimi, çift faz çalışmalarında USY H-zeolit ile elde edilmiştir. 160 °C 4 saatte USY H-zeolit katalizörü ile %54,8 HMF verimine ulaşılmıştır.

Zn-USY zeolit katalizörü ile ise aynı şartlarda %46,8 HMF verimi elde edilebilmiştir. 170 °C'de ise HMF verimi en yüksek değerine Zn-USY zeolit katalizörü ile 30 dakikada (%52,2) ulaşmış, USY H-zeolit katalizörü ile en yüksek verim 1 saaatte (%45,9) ulaşılmış olmasına rağmen Zn katalizörünün sağladığı verimi geçememiştir. 170 °C'de Zn-USY zeolit katalizörü ile daha kısa bir reaksiyon süresinde daha etkin sonuç alınmıştır.

USY H-zeoliti ve Zn-USY zeoliti ile oldukça iyi sonuçlar elde edilmiş olup, heterojen katalizör kullanımı ile nişastadan elde edilen HMF verimini daha da arttırabilmek amacıyla, lewis asidi içeriği yüksek yeni heterojen katalizörler sentezlenebileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

Ahmed, A. A., Yamani, Z. H., 2021, Synthesis and characterization of SnO_2-modified ZSM-5 zeolite for hydrogen gas sensing, *Materials Chemistry and Physics* 259,124181.

Aida, T.M., Sato, Y., Watanabe, M., Tajima, K., Nonaka, T., Hattori, H., Arai, K., 2007, Dehydration Of D-Glucose In High Temperature Water At Pressures Up To 80 MPa, *The Journal of Supercritical Fluids,* 40 (3), 381-388.

Alam, Md.I., Saha, B., 2015, Catalysis for the Production of Sustainable Chemicals and Fuels from Biomass, *Sustainable Catalytic Processes*, 99-123.

Alonso, D.M., Wettstein,S.G., Dumesic, J.A., 2012, Bimetallic Catalysts For Upgrading Of Biomass To Fuels And Chemicals, *Chemical Society Reviews,* 41 (24), 8075-8098.

Alonso, D.M., Wettstein,S.G., Dumesic, J.A., 2013, Gamma-Valerolactone, A Sustainable Platform Molecule Derived From Lignocellulosic Biomass, *Green Chemistry*, 15 (3), 584-595.

Amarasekara, A.S., Williams, L.D., Ebede, C.C., 2008, Mechanism of the dehydration of D-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 degrees C, *Carbohydrate Research,* 343 (18), 3021-3024.Bhaumik

Antal, M.J., Mok, W.S.L., Richards, G.N., 1990, Mechanism Of Formation Of 5-(Hydroxymethyl)-2-Furaldehyde From D-Fructose And Sucrose, *Carbohydrate Research,* 199 (1), 91-109.

Atanda, L.A., 2016, *Catalytic Conversion Of Biorenewable-Carbohydrate Sources To 5-Hydroxymethylfurfural: A Platform Molecule For Future Chemical And Energy,* Thesis (PhD), The University of Queensland.

Banu, M., Lee, Y.H., Magesh, G., Lee, J.S., 2014, Isopropylation Of Naphthalene by Isopropanol Over Conventional And Zn- And Fe-Modified USY Zeolites, *Catalysis Science & Technology*, 4, 120.

Bhanja, P., Bhaumik, A., 2016, Porous Nanometarials As Green Catalyst For The Conversion Of Biomass To Bioenergy, *Fuel,* 185, 432-441.

Bhaumik, P., Dhepe, P.L., 2013, Influence Of Properties Of SAPO's On The One-Pot Conversion Of Mono-, Di- And Poly-Saccharides Into 5-Hydroxymethylfurfural, *RSC Advances,* 3, 17156-17165.

Bicker, M., Hirth, J., Vogel, H., 2003, Dehydration Of Fructose To 5-Hydroxymethylfurfural In Sub- And Supercritical Acetone, *Green Chemistry,* 5 (2), 280-284.

Binder, J.B., Raines, R.T., 2009, Simple Chemical Transformation Of Lignocellulosic Biomass Into Furans For Fuels And Chemicals, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (5), 1979-1985.

Biscardi J.A., Meitzner, G.D., Iglesia, E., 1998, Structure And Density Of Active Zn Species In Zn/H-ZSM5 Propane Aromatization Catalysts, *Journal of Catalysis,* 179 (1), 192-202.

Bornholdt, K., Lechert, H., 1995, Catalysis Of A Liquid-Phase Diels-Alder Reaction By Zeolites Y, EMT, ZSM-5 And Beta, *Studies in Surface Science and Catalysis,* 94, 619-626.

Bozell, J.J., Petersen, G.R., 2010, Technology Development For The Production Of Biobased Products From Biorefinery Carbohydrates-The US Department Of Energy's "Top 10" Revisited, *Green Chemistry,* 12 (4), 539-554.

Brasoveanu, M., Nemtanu, M. R., 2014, Behaviour Of Starch Exposed To Microwave Radiation Treatment, *Starch-Starke,* 66 (1-2), 3-14.

Cai, C.M., Zhang, T., Kumar, R., Wyman, C.E., 2013, THF Co-Solvent Enhances Hydrocarbon Fuel Precursor Yields From Lignocellulosic Biomass, *Green Chemistry,* 15 (11), 3140-3145.

Cai, C.M., Nagane, N., Kumar, R., Wyman, C.E., 2014, Coupling Metal Halides With A Co-Solvent To Produce Furfural And 5-HMF At High Yields Directly From Lignocellulosic Biomass As An Integrated Biofuels Strategy, *Green Chemistry,* 16 (8), 3819-3829.

Cao, J., Ma, M., Liu, J., Yang, Y., Liu, H., Xu, X., Huang, J., Yue, H., Tian, G., Feng, S., 2019, Highly Effective Transformation Of Carbohydrates To 5-Hydroxymethylfurfural With Al-montmorillonite As Catalyst, 571, 96-101.

Carroll, A., Somerville, C., 2009, Cellulosic Biofuels, *Annual Review Of Plant Biology,* 60, 165-182.

Chatterjee, C., Pong, F., Sen, A., 2015, Chemical Conversion Pathways For Carbohydrates, *Green Chemistry,* 17 (40).

Chen, S.S., Maneerung, T., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., Wang, C.H., 2017, Valorization Of Biomass To Hydroxymethylfurfural, Levulinic Acid, And Fatty Acid Methyl Ester By Heterogeneous Catalysts, *Chemical Engineering Journal,* 328, 246-273.

Chen, H.Y., Sachtler, W.M.H., 1998, Activity And Durability Of Fe/ZSM-5 Catalysts For Lean Burn Nox Reduction In The Presence Of Water Vapor, *Catalysis Today,* 42 (1-2), 73-83.

Chheda, J.N., Roman-Leshkov, Y., Dumesic, J.A., 2007, Production Of 5-Hydroxymethylfurfural And Furfural By Dehydration Of Biomass-Derived Mono- And Poly-Saccharides, *Green Chemistry,* 9 (4), 342-350.

Chun, J.A., Lee, J.W., Yi, Y.B., Hong, S.S., Chung, C.C., 2010, Direct Conversion Of Starch To Hydroxymethylfurfural In The Presence Of An Ionic Liquid With Metal Cloride, *Starch-Starke,* 62 (6), 326-330.

Clark, J.H., Deswarte, F.E.I., 2008, *Introduction to Chemicals from Biomass,* John Wiley & Sons, Ltd., ISBN: 9780470058053.

Copeland, L., Blazek, J., Salman, H., Tang, M.C., 2009, Form And Functionality Of Starch, *Food Hydrocolloids,* 23 (6), 1527-1534.

Corma, A., 1995, Inorganic Solid Acids And Their Use In Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions, *Chemical Reviews,* 95 (3), 559-614.

Corma, A., 1997, From Microporous To Mesoporous Molecular Sieve Materials And Their Use In Catalysis, *Chemical Reviews,* 97 (6), 2373-2420.

Corma, A., Fornes,V., Pergher, S.B., Maesen, T.L.M., Buglass, J.G., 1998, Delaminated Zeolite Precursors As Selective Acidic Catalysts, *Nature,* 396, 353-356.

Corma, A., Garcia, H., Llabrés i Xamena, F., 2010, Engineering Metal Organic Frameworks For Heterogeneous Catalysis, *Chemical Reviews,* 110 (8), 4606-4655.

Corma, A., Iborra, S., Velty, A., 2007, Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chemical Reviews,* 107 (6), 2411-2502.

Crisci, A.J., Tucker, M.H., Lee, M.Y., Jang, S.G., Dumesic, J.A., Scott,S.L., 2011, Acid-Functionalized SBA-15-Type Silica Catalysts For Carbohydrate Dehydration, *ACS Catalysis,* 1 (7), 719-728.

De, S., Dutta, S., Saha, B., 2011, Microwave Assisted Conversion Of Carbohydrates And Biopolymers To 5-Hydroxymethylfurfural With Aluminium Chloride Catalyst In Water, *Green Chemistry,* 13 (10), 2859-2868.

Dibenedetto, A., Aresta, M., Di Bitonto, L., Pastore, C., 2016, Organic Carbonates: Efficient Extraction Solvents for the Synthesis of HMF in Aqueous Media with Cerium Phosphates as Catalysts, *Chemsuschem,* 9 (1), 118-125.

Dutta, S., De, S., Alam, Md.I., Abu-Omar, M.M., Saha, B., 2012, Direct Conversion Of Cellulose And Lignocellulosic Biomass Into Chemicals And Biofuel With Metal Chloride Catalysts, *Journal of Catalysis,* 288, 8-15.

Fakhri, N., 2015, *Microwave-Assisted Conversion of Sucrose into 5-Hydroxymethylfurfural over Acidic Nanoporous Materials,* Thesis (MSc), Ottawa University.

Fan, C., Guan, H., Zhang, H., Wang, J., Wang, S., Wang, X., 2011, Conversion Of Fructose And Glucose Into 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed By A Solid Heteropolyacid Salt, *Biomass And Bioenergy,* 35, 2659-2665.

Fang, Z.F., Liu, B., Luo, J.J., Ren, Y.S., Zhang, Z.H., 2014, Efficient Conversion Of Carbohydrates Into 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed By The Chromium-Exchanged Montmorillonite K-10 Clay, *Biomass and Bioenergy*, 60, 171–177.

Farneth, W.E., Gorte, R.J., 1995, Methods For Characterizing Zeolite Acidity, *Chemical Reviews,* 95 (3), 615-635.

Fatimah, I., Fadillah, G., Sahroni, I., Kamari, A., Sagadevan S., Doong, R.-A., 2021, Nanoflower-like composites of ZnO/SiO_2 synthesized using bamboo leaves ash as reusable photocatalyst, *Arabian Journal of Chemistry*, 14 (3), 102973.

Feliu S., Barranco, V., 2003, XPS Study Of The Surface Chemistry Of Conventional Hot-Dip Galvanised Pure Zn, Galvanneal And Zn–Al Alloy Coatings On Steel, *Acta Materialia*, 51, 5413–5424.

Fu, T., Shao, J., Li, Z., 2021, Catalytic Synergy Between The Low Si/Al Ratio Zn/ZSM-5 And High Si/Al Ratio HZSM-5 For High-Performance Methanol Conversion To Aromatics, *Applied Catalysis B: Environmental*, 291, 120098.

Fuoco, D., 2012, A New Method for Characterization of Natural Zeolites and Organic Nanostructure Using Atomic Force Microscopy, *Nanomaterials*, 2 (1), 79-91.

Gabrienko, A. A., Arzumanov, S. S., Toktarev, A. V., Danilova, I. G., Prosvirin, I. P., Kriventsov, V. V., Zaikovskii,V. I., Freude, D., Stepanov, A. G., 2017, Different Efficiency of Zn^{2+} and ZnO Species for Methane Activation on Zn-Modified Zeolite *ACS Catal.* 7, 1818−1830.

Gallo, J.M.R., Alonso, D.M., Mellmer, M.A., Dumesic, J.A., 2013, Production And Upgrading Of 5-Hydroxymethylfurfural Using Heterogeneous Catalysts And Biomassderived Solvents, *Green Chemistry*, 15 (1), 85-90.

Ganado, R.J.J., Franco, F.C., 2019, Towards The Valorization Of Biomass To 5-Hydroxymethylfurfural: A Promising Biochemical And Biofuel Feedstock, *Kimika*, 30 (1), 4-12.

Gliozzi, G., Innorta, A., Mancini, A., Bortolo, R., Perego, C., Ricci, M., Cavani, F., 2014, Zr/P/O Catalyst For The Direct Acid Chemo-Hydrolysis Of Non-Pretreated Microcrystalline Cellulose And Softwood Sawdust, *Applied Catalysis B: Environmental*, 145, 24-33.

Goldemberg, J., 2007, Ethanol For A Sustainable Energy Future, *Science*, 315 (5813), 808-810.

Goswami, S.R., Dumont, M.J., Raghavan, V., 2016, Starch To Value Added Biochemicals, *Starch-Stärke*, 68 (3-4), 274-286.

Guo, F., Fang, Z., Zhou, T.J., 2012, Conversion Of Fructose And Glucose Into 5-Hydroxymethylfurfural With Ligninderived Carbonaceous Catalyst Under Microwave Irradiation In Dimethyl Sulfoxide-Ionic Liquid Mixtures, *Bioresource Technology*, 112, 313-318.

Gupta, P., Paul, S., 2014, Solid Acids: Green Alternatives For Acid Catalysis, *Catalysis Today*, 236, 153-170.

Hansen, T.S., Woodley, J.M., Riisager, A., 2009, Efficient Microwave-Assisted Synthesis Of 5-Hydroxymethylfurfural From Concentrated Aqueous Fructose, *Carbohydrate Research*, 344 (18), 2568-2572.

He, P., Wang, A., Meng., S., Bernard, G.M., Liu, L., Michaelis, V.K., Songi H., 2019, Impact Of Al Sites On The Methane Co-Aromatization With Alkanes Over Zn/HZSM-5, *Catalysis Today,* 323, 94-104.

Hernández-Giménez, A.M., Ruiz-Martínez, J., Puértolas, B., Pérez-Ramírez, J., Bruijnincx, P.C.A., Weckhuysen, B.M., 2017, Operando Spectroscopy Of The Gas-Phase Aldol Condensation Of ProJamespanal Over Solid Base Catalysts, *Topics in Catalysis*, 60, 1522-1536.

Hernoux-Villiere, A., Leveque, J.M., Karkkainen, J., Papaiconomou, N., Lajunen M., Lassi, U., 2014, Task-Specific Ionic Liquid For The Depolymerisation Of Starch-Based Industrial Into High Reducing Sugars, *Catalysis Today,* 223, 11–17.

Hu, L., Tang, X., Wu, Z., Lin, L., Xu, J., Xu, N., Dai, B., 2015, Magnetic Lignin-Derived Carbonaceous Catalyst For The Dehydration Of Fructose Into 5-Hydroxymethylfurfural In Dimethylsulfoxide, *Chemical Engineering Journal*, 263, 299-308.

Hu, L., Wu, Z., Xu, J., Sun, Y., Lin, L., Liu, S., 2014, Zeolite-Promoted Transformation Of Glucose Into 5-Hydroxymethylfurfural In Ionic Liquid, *Chemical Engineering Journal*, 244, 137-144.

Hu, L., Zhao, G., Hao, W., Tang, X., Sun Y., Lin, L., Liu, S., 2012, Catalytic Conversion Of Biomass-Derived Carbohydrates Into Fuels And Chemicals Via Furanic Aldehydes, *RSC Advances*, 2 (30), 11184-11206.

Hu, S., Zhang, Z., Song, J., Zhou, Y., Han, B., 2009, Efficient Conversion Of Glucose Into 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed By A Common Lewis Acid $SnCl_4$ In An Ionic Liquid, *Green Chemistry,* 11 (11), 1746-1749.

Huang, Q., Xue, X., Zhou, R., 2011, Catalytic Behavior And Durability Of CeO_2 Or/And CuO Modified USY Zeolite Catalysts For Decomposition Of Chlorinated Volatile Organic Compounds, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 344 (1-2), 74-82.

Ignatyev, I.A., van Doorslaer, C., Mertens, P., Binnemans,K., de Vos, D., 2010, Reductive Splitting of Cellulose in the Ionic Liquid 1- Butyl- 3- Methylimidazolium Chloride, *ChemSusChem*, 3 (1), 91-96.

İzci E., İzci, A., 2007, Dielectric Behavior of the Catalyst Zeolite NaY, *Turkish Journal of Chemistry*, 31 (5), 523-530.

James, O.O., Maity, S., Usman, L.A., Ajanaku, K.O., Ajani, O.O., Siyanbola, T.O., Sahu, S., Chaubey, R., 2010, Towards The Conversion Of Carbohydrate Biomass Feedstocks To Biofuels Via Hydroxylmethylfurfural, *Energy and Environmental Science*, 3 (12), 1833-1850.

Jia, X., 2018, *Functionalized Zeolites With Hierarchical And Core-Shell Architectures*, Thesis (PhD), Canterbury University, Chemical And Process Engineering.

Jing, Q., Lu, X., 2008, Kinetics Of Non-Catalyzed Decomposition Of Glucose In High-Temperature Liquid Water, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16 (6), 890-894.

Jow, J., Rorrer, G.L., Hawley, M.C., Lamport, D.T.A., 1987, Dehydration Of D-Fructose To Levulinic Acid Over LZY Zeolite Catalyst, *Biomass*, 14 (2), 185-194.

Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R.M., Arai, K., 1997, Degradation Kinetics Of Dihydroxyacetone And Glyceraldehyde In Subcritical And Supercritical Water, *Industrial and Engineering Chemistry Research*,36 (6), 2025-2030.

Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R.M., Arai, K., 1999, Glucose And Fructose Decomposition In Subcritical And Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, And Kinetics, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (8), 2888-2895.

Kharitonov, D. S., Dobrydena, I., Sefer, B., Rylf, J., Wrzesińska, A., Makarova I. V., Bobowska I., Kurilo I. I., Claesson, P. M., 2020, Surface and corrosion properties of AA6063-T5 aluminum alloy in molybdate-containing sodium chloride solutions, *Corrosion Science* 171, 108658

Kobayashi, H., Ohta, H., Fukuoka, A., 2012, Conversion Of Lignocellulose Into Renewable Chemicals By Heterogeneous Catalysis, *Catalysis Science & Technology*, 2 (5), 869-883.

Kong, J., Sheng, X., Zhou, Y., Zhang, Y., Zhou, S., Zhang, Z., 2014, Ultrasound-assisted Synthesis Of Nanosized Hierarchical ZSM-5 And Its Catalytic Performance As The Support For Heteropolyacid, *Journal Of Porous Materials*, 21, 241-249.

Koshizaki, N., Umehara, H., Oyama, T., XPS Characterization And Optical Properties Of Si/SiO_2, Si/Al_2O_3 And Si/MgO Co-Sputtered Films, *Thin Solid Films*, 325 (1-2), 130-136.

Kougioumtzis, M.A., Marianou, A., Atsonios, K., Michailof, C., Nikolopoulos, N., Koukouzas, N., Triantafyllidis, K., Lappas, A., Kakaras, E., 2018, Production of 5-HMF from Cellulosic Biomass: Experimental Results and Integrated Process Simulation, *Waste Biomass Valorization*, 9, 2433-2445,

Kowalski, S., Lukasiewicz, M., Duda-Chodak, A., Ziec, G., 2013, 5-Hydroxymethyl-2-Furfural (HMF)-Heat-Induced Formation, Occurrence In Food And Biotransformation - A Review, *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 63 (4), 207.

Kreissl, H.T., Nakagawa,K., Peng, Y.K., Koito, Y., Zeng, J., Chi, S., Tsang, E., 2016, Niobium Oxides: Correlation Of Acidity With Structure And Catalytic Performance in Sucrose Conversion To 5- Hydroxymethylfurfural, *Journal of Catalysis*, 338, 329-339.

Krstulovic, N., Salamon, K., Budimlija, O., Kovac, J., Dasovic, J., Umek, P., Capan,I., 2018, Parameters optimization for synthesis of Al-doped ZnO nanoparticles by laser ablation in water, *Applied Surface Science* 440, 916–925.

Lange, J.P., van der Heide, E., Van Buijtenen, J., Price, R., 2012, Furfural-A Promising Platform for Lignocellulosic Biofuels, *ChemSusChem*, 5 (1), 150-166.

Lansalot-Matras, C., Moreau, C., 2003, Dehydration Of Fructose Into 5-Hydroxymethylfurfural In The Presence Of Ionic Liquids, *Catalysis Communications*, 4 (10), 517-520.

Lewkowski, J., 2001, Synthesis, Chemistry And Applications Of 5- Hydroxymethylfurfural And Its Derivatives, *Archive for Organic Chemistry*, 17-54.

Li, C., Zhang, Z., Zhao, Z.K., 2009, Direct Conversion Of Glucose And Cellulose To 5-Hydroxymethylfurfural In Ionic Liquid Under Microwave Irradiation, *Tetrahedron Letters*, 50 (38), 5403-5405.

Li, H., Zhang, Q., Liu, X., Chang, F., Hu, D., Zhang, Y., Xue, W., Yang, S., 2013, $InCl_3$-Ionic Liquid Catalytic System For Efficient And Selective Conversion Of Cellulose Into 5-Hydroxymethylfurfural, *RSC Advances*, 3 (11), 3648-3654.

Li, Q., Zhang, F., Jarvis, J., He, P., Yung, M.M., Wang, A., Zhao, K., Song, H., 2018, Investigation On The Light Alkanes Aromatization Over Zn And Ga Modified HZSM-5 Catalysts In The Presence Of Methane, *Fuel*, 219, 331-339.

Lima, T.M., Lima, C.G.S., Rathi, A.K., Gawande, M.B., Tucek, J., Urquieta-González, E.A., Zbořil, R., Paixão, M.W., Varma, R.S., 2016, Magnetic ZSM-5 Zeolite: A Selective Catalyst For The Valorization Of Furfuryl Alcohol To Γ-Valerolactone, Alkyl Levulinates Or Levulinic Acid, *Green Chemistry*, 18 (20), 5586-5593.

Liu, B., Zhang, Z., Zhao, Z.K., 2013, Microwave-Assisted Catalytic Conversion Of Cellulose Into 5-Hydroxymethylfurfural In Ionic Liquids, *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 517-521.

Lourvanij, K., Rorrer, G.L., 1993, Reactions of Aqueous Glucose Solutions over Solid-Acid Y-Zeolite Catalysts at 110-160°C, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32 (1), 11-19.

Lourvanij, K., Rorrer, G.L., 1994, Dehydration Of Glucose To Organic Acids In Microporous Pillared Clay Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 109 (1), 147-165.

Lucas, N., 2015, *Conversıon Of Carbohydrate Bıomass To Value Added Chemıcals*, Thesis (PhD), Savıtrıbaı Phule Pune University.

Ma, J. W., Lee, W. J., Bae, J. M., Jeong, K. S., Oh, S. H., Kim, J. H., Kim, S.-H.,Seo, J.-H., Ahn, J.-P., Kim, H., Cho, M.-H., 2015, Carrier Mobility Enhancement of Tensile Strained Si and SiGe Nanowires via Surface Defect Engineering, *Nano Lett.*, 15, 7204−7210

Mascal, M., Nikitin, E.B., 2010, High-Yield Conversion Of Plant Biomass Into The Key Value-Added Feedstocks 5- (Hydroxymethyl)Furfural, Levulinic Acid, And Levulinic Esters Via 5-(Chloromethyl)Furfural, *Green Chemistry*, 12 (3), 370-373.

McGlone, J., 2016, *Microwave Synthesis of Hierarchical H-ZSM-5, H-Beta and H-Y and Their Catalytic Applications in Alkylation and Diels-Alder Cycloaddition*, Thesis (PhD), Liverpool University.

Moller, M., Harnisch, F., Schröder, U., 2012, Microwave-Assisted Hydrothermal Degradation Of Fructose And Glucose In Subcritical Water, *Biomass and Bioenergy*, 39, 389-398.

Moreau, C., Belgacem, M.N., Gandini, A., 2004, Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers, *Topics in Catalysis*, 27, 11-30.

Moreau, C., Durand, R., Pourcheron, C., Razigade, S., 1994, Preparation Of 5-Hydroxymethylfurfural From Fructose And Precursors Over H-Form Zeolites, *Industrial Crops and Products*, 3 (1-2), 85-90.

Moreau, C., Durand, R., Razigade, S., Duhamet, J., Faugeras, P., Rivalier, P., Ros, P., Avignon, G., 1996, Dehydration Of Fructose To 5-Hydroxymethylfurfural Over H-Mordenites, *Applied Catalysis A: General*, 45 (1-2), 211-224.

Mukherjee, A., Dumont, M.J., Raghavan, V., 2015, Review: Sustainable Production Of Hydroxymethylfurfural And Levulinic Acid: Challenges And Opportunities, *Biomass and Bioenergy*, 72, 143-183.

Musau, R.M., Munavu, R.M., 1987, The Preparation Of 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde (HMF) From D-Fructose In The Presence Of DMSO, *Biomass*, 13 (1), 67-74.

Mushrif, S.H., Caratzoulas, S., Vlachos, D.G., 2012, Understanding Solvent Effects In The Selective Conversion Of Fructose To 5-Hydroxymethyl-Furfural: A Molecular Dynamics Investigation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (8), 2637-2644.

Nikolla, E., Roman-Leshkov, Y., Moliner, M., Davis, M. E.,́ 2011, "One-Pot" Synthesis Of 5-(Hydroxymethyl) Furfural From Carbohydrates Using Tin-Beta Zeolite, *ACS Catalysis*, 1 (4), 408-410.

Peng, H., Wang, A., He, P., Harrhy, J., Meng, S., Song, H., 2019, Solvent-Free Catalytic Conversion Of Xylose With Methane To Aromatics Over Zn-Cr Modified Zeolite Catalyst, *Fuel*, 253, 988-996.

Perez-Ramirez, J., Christensen, C.H., Egeblad, K., Christensen, C.H., Groen, J.C., 2008, Hierarchical Zeolites: Enhanced Utilisation Of Microporous Crystals In Catalysis By Advances In Materials Design, *Chemical Society Reviews*, 37 (11), 2530-2542.

Pérez-Ramírez, J., Verboekend, D., Bonilla, A., Abelló, S., 2009, Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore- Growth Moderators. Advanced Functional Materials, *Advanced Functional Materials*, 19 (24), 3972-3979.

Priyadharshini, R.D., Infee Sherley, K., 2015, Review On Production Of 5-Hydroxymethylfurfural From Carbohydrate Rich Biomass, *International Journal of ChemTech Research*, 8 (2), 704-710.

Qi, X., Watanabe, M., Aida, T.M., Smith, R.L., 2008a, Catalytic Dehydration Of Fructose Into 5-Hydroxymethylfurfural By Ion-Exchange Resin In Mixed-Aqueous System By Microwave Heating, *Green Chemistry,* 10 (7), 799-805.

Qi, X., Watanabe, M., Aida, T.M., Smith, R.L., 2008b, Catalytical Conversion Of Fructose And Glucose Into 5- Hydroxymethylfurfural In Hot Compressed Water By Microwave Heating, *Catalysis Communications,* 9 (13), 2244-2249.

Qi, X., Watanabe, M., Aida, T.M., Smith, R.L., 2008c, Selective Conversion Of D-Fructose To 5-Hydroxymethylfurfural By Ion-Exchange Resin In Acetone/Dimethyl Sulfoxide Solvent Mixtures, *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 47 (23), 9234.

Rackemann, D.W., Doherty, W.O., 2011, The Conversion Of Lignocellulosics To Levulinic Acid,*Biofuels, Bioproducts and Biorefining,* 5(2), 198-214.

Rapp, K.M., Daub, J., 1993, *Herstellung und Derivatisierung von 5-Hydroymethylfurfural*, In Nachwachsende Rohstoffe: Perspektiven für die Chemie, Eggersdorfer, M., Warwel, S., Wulff, G., (ed.), VCH: Weinheim, Germany, ISBN: 3527290192, 183–196.

Regalbuto, J.R., 2009, Cellulosic Biofuels—Got Gasoline?, *Science,* 325 (5942), 822-824.

Ren, F., Wang, J., Xie, F., Zan, K., Wang, S., Wang, S., 2020, Applications Of Ionic Liquids In Starch Chemistry: A Review, *Green Chemistry,* 22, 2162.

Rinaldi, R., Meine, N., vom Stein, J., Palkovits, R., Schüth, F., 2010, Which Controls the Depolymerization of Cellulose in Ionic Liquids: The Solid Acid Catalyst or Cellulose?, *ChemSusChem,* 3 (2), 266-276.

Rinaldi, R., Palkovits, R., Schüth, F., 2008, Depolymerization of Cellulose Using Solid Catalysts in Ionic Liquids, *Angewandte Chemie International Edition,* 47 (42), 8047-8050.

Rinaldi, R., Schüth, F., 2009, Acid Hydrolysis of Cellulose as the Entry Point into Biorefinery Schemes, *ChemSusChem,* 2 (12), 1096-1107.

Roman-Leshkov, Y., Barrett, C.J., Liu, Z.Y., Dumesic, J.A., 2007, Production Of Dimethylfuran For Liquid Fuels From Biomass-Derived Carbohydrates, *Nature,* 447 (7147), 982-985.

Roman-Leshkov, Y., Chheda, J.N., Dumesic, J.A., 2006, Phase Modifiers Promote Efficient Production Of Hydroxymethylfurfural From Fructose, *Science,* 312 (5782), 1933-1937.

Rosatella, A.A., Simeonov, S.P., Frade, R.F., Afonso, C.A., 2011, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) As A Building Block Platform: Biological Properties, Synthesis And Synthetic Applications, *Green Chemistry,* 13 (4), 754-793.

Saha, B., Abu-Omar, M.M., 2014, Advances In 5-Hydroxymethylfurfural Production From Biomass In Biphasic Solvents, *Green Chemistry,* 16 (1), 24-38.

Saha, B., De, S., Fan, M., 2013, $Zr(O)Cl_2$ Catalyst For Selective Conversion Of Biorenewable Carbohydrates And Biopolymers To Biofuel Precursor 5-Hydroxymethylfurfural In Aqueous Medium, *Fuel 111,* 598-605.

Sajilata, M.G., Singhal, R.S., Kulkarni, P.R., 2006, Resistant Starch-A Review, *Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety,* 5 (1), 1-17.

Sartbaeva, A., Wells, S., Treacy, M.M.J., Thorpe, M., 2006, The Flexibility Window In Zeolites, *Nature Materials,* 5 (12), 962-965.

Schöppe, H., Kleine-Möllhoff, P., Epple, R., 2020, Energy and Material Flows and Carbon Footprint Assessment Concerning the Production of HMF and Furfural from a Cellulosic Biomass, *Processes,* 8 (1), 119.

Serrano-Ruiz, J.C., Luque, R., Sepulveda-Escribano, A., 2011, Transformations Of Biomass-Derived Platform Molecules: From High Added-Value Chemicals To Fuels Via Aqueous-Phase Processing, *Chemical Society Reviews,* 40 (11), 5266-5281.

Sezgin, E., Keçeci, M.E., Akmaz, S., Koç, S.N., 2019, Heterogeneous Cr-Zeolites (USY and Beta) For The Conversion Of Glucose And Cellulose To 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), *Original Research,* 26, 9035-9043.

Sibi, M.G., Khan, M.K., Verma, D., Yoon, W., Kim, J., 2022, High-Yield Synthesis Of BTEX Over Na–$FeAlO_x$/Zn–HZSM-5@SiO_2 By Direct CO_2 Conversion And Identification Of Surface Intermediates, *Applied Catalysis B: Environmental,* 301, 120813.

Singh, V., Ali, S. Z., 2000, Acid Degradation Of Starch. The Effect Of Acid And Starch Type, *Carbohydrate Polymers,* 41 (2), 191-195.

Stahlberg, T., Fu, W., Woddley, J.M., Riisager, A., 2011, Synthesis Of 5-(Hydroxymethly)furfural In Ionic Liquids: Paving The Way To Renewable Chemicals, *ChemSusChem,* 4, 451-458.

Stevenson, D.G., Biswas, A., Jane, J.L., Inglett, G.E., 2007, Changes In Structure And Properties Of Starch Of Four Botanical Sources Dispersed In The Ionic Liquid, 1-Butyl-3- Methylimidazolium Chloride, *Carbohydrate Polymers,* 67 (1), 21-31.

Takagaki, A., Masatoshi, N., Shun, N., Kohki, E., 2011, Hydrolysis of Sugars Using Magnetic Silica Nanoparticles with Sulfonic Acid Groups, *Chemistry Letters,* 40 (10), 1195-1197.

Tanabe, K., Holderich, W.F., 1999, Industrial Application Of Solid Acid-Base Catalysts, *Applied Catalysis A: General,* 181 (2), 399-434.

Tang, B., Li, S., Song, W., Li, Y., Yang, E., 2021, One-Pot Transformation Of Furfural Into Γ -Valerolactone Catalyzed By A Hierarchical Hf-Al-USY Zeolite With Balanced Lewis And Brønsted Acid Sites, *Sustainable Energy & Fuels,* 5, 4724.

Tao, F., Song, H., Chou, L., 2010, Hydrolysis of Cellulose by Using Catalytic Amounts of $FeCl_2$ in Ionic Liquids, *ChemSusChem,* 3 (11), 1298-1303.

Teixeira, I.F., 2017, *Catalytic Conversion of Biomass-Derived Platform Molecules Over Zeolites*, Thesis (PhD), Oxford University.

Teong, S.P., Yi, G., Zhang, Y., 2014, Hydroxymethylfurfural Production From Bioresources: Past, Present And Future, *Green Chemistry,* 16 (4), 2015-2026.

Tester, R.F., Karkalas, J., Qi, X., 2004, Starch-Composition, Fine Structure And Architecture, *Journal of Cereal Science*, 39 (2), 151-165.

Tetlow, I.J., 2011, Starch Biosynthesis In Developing Seeds, *Seed Science Research,* 21 (1), 5-32.

Tilman, D., Hill, J., Lehman, C., 2006, Carbon-Negative Biofuels From Low-Input Highdiversity Grassland Biomass, *Science,* 314 (5805), 1598-1600.

Toor, S.S., Rosendahl, L., Rudolf, A., 2011, Hydrothermal Liquefaction Of Biomass: A Review Of Subcritical Water Technologies, *Energy,* 36 (5), 2328-2342.

Tu, C., Fan, H., Wang D., Rui, N., Du, Y., Senanayake, S. D., Xie, Z., Nie, X., Chen, J. G., 2022, CO_2-assisted ethane aromatization over zinc and phosphorous modified ZSM-5 catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 304, 120956.

Van Putten, R.J., van der Waal, J.C., de Jong, E., Rasrendra, C.B., Heeres, H.J., de Vries, J.G., 2013, Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made From Renewable Resources, *Chemical Reviews*, 113 (3), 1499-1597.

Verboekend, D., 2012, *New Hierarchical Zeolite Catalysts By Post-Synthetic Design*, Thesis (PhD), Utrecht University.

Wang, B., Xu, H., Ding, Y. Zhu, Z., Wang, D., Guan,Y., Wu, H., Wu, P., 2018, Controllably Confined ZnO on USY Zeolites (USY@ZnO/Al_2O_3) as Efficient Lewis Acid Catalysts for Baeyer–Villiger Oxidation, *Chem. Asian J.* 13, 1213 – 1222.

Wang, J., Ren, J., Liu, X., Xi, J., Xia, Q., Zu, Y., Lu, G., Wang, Y., 2012, Direct Conversion Of Carbohydrates To 5-Hydroxymethylfurfural Using Sn-Mont Catalyst, *Green Chemistry*, 14, 2506.

Wang, S., Li, C., Copeland, L., Niu, Q., Wang, S., 2015, Starch Retrogradation: A Comprehensive Review, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety,* 14 (5), 568-585.

Watanabe, M., Aizawa, Y., Lida, T., Nishimura, R., Inomata, H., 2005, Catalytic Glucose And Fructose Conversions With TiO_2 and ZrO_{Xiao} in Water At 473 K: Relationship Between Reactivity And Acid-Base Property Determined By TPD Measurement, *Applied Catalysis A: General*, 295 (2), 150-156.

Werpy, T., Petersen, G., 2004, *Top Value Added Chemicals From Biomass,* Golden, CO: US Department of Energy (DOE), DOE/GO-102004-1992.

West, R.M., Holm, M.S., Saravanamurugan, S., Xiong, J., Beversdorf, Z., Taarning, E., Christensen, C.H., 2010, Zeolite H-USY For The Production Of Lactic Acid And Methyl Lactate From C_3-Sugars, *Journal of Catalysis*, 269 (1), 122-130.

Willhammar, T., Sun, J., Wan, W., Oleynikov, P., Zhang, D., Zou, X., Moliner, M., Gonzalez, J., Martinez, C., Rey, F., Corma, A., 2012, Structure And Catalytic Properties Of The Most Complex Intergrown Zeolite ITQ-39 Determined By Electron Crystallography, *Nature Chemistry*, 4, 188-194.

Williams, M., 2006, *The Merck Index: An Encyclopedia Of Chemicals, Drugs, And Biologicals*, 14th ed., Whitehouse Station, New Jersey, ISBN: 0-911910-00-X.

Wyman, C.E., Dale, B.E., Elander, T., Holtzapple, M., Ladisch, M.R., Lee, Y.Y., 2005, Coordinated Development Of Leading Biomass Pretreatment Technologies, *Bioresource Technology*, 96 (18), 1959-1966.

Wyman, C.E., Mosier, N., Dale, B.E., Elander, R.T., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M.R., 2005, Features Of Promising Technologies For Pretreatment Of Lignocellulosic Biomass, *Bioresource Technology*, 96 (6), 673-686.

Xiao, S., Liu, B., Wang, Y., Fang, Z., Zhang, Z., 2014, Efficient Conversion Of Cellulose Into Biofuel Precursor 5-Hydroxymethylfurfural In Dimethyl Sulfoxide-Ionic Liquid Mixtures, *Bioresource Technology*, 151, 361-366.

Ya'aini, N., Amin, N.A.S., Yussuf, A., 2012, Optimization Of Levulinic Acid From Lignocellulosic Biomass Using A New Hybrid Catalyst, *Bioresource Technology*, 116, 58-65.

Yang, L., Liu, Y.H., Ruan, R.S., Wang, Y.P., Zeng, W.W., Liu, C.M., Zhang, J.S., 2011, Advances In Production of 5-Hydroxymethylfurfural From Starch, *Modern Chemical Industry*, 31 (1), 32-36.

Yang, F., Fu, J., Mo, J., Lu, X., 2013, Synergy Of Lewis And Brønsted Acids On Catalytic Hydrothermal Decomposition Of Hexose To Levulinic Acid, *Energy and Fuels*, 27 (11), 6973–6978.

Yang, Y., Hu, C., Abu-Omar, M.M., 2012, Conversion Of Carbohydrates And Lignocellulosic Biomass Into 5-Hydroxymethylfurfural Using $AlCl_3.6H_2O$ Catalyst In A Biphasic Solvent System, *Green Chemistry*, 14, 509.

Yang, Y., You, Y., Wu, J., Feng, J., Zhang Y., 2021, Phosphotungstic Acid Encapsulated In USY Zeolite As Catalysts For The Synthesis Of Cyclohexylbenzene, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18, 573–580.

Yu, I.K.M., Tsang, D.C.W., 2017, Conversion Of Biomass To Hydroxymethylfurfural: A Review Of Catalytic Systems And Underlying Mechanisms, *Bioresource Technol*ogy, 238, 716-732.

Zampieri, A., Colombo, P., Mabande, G.T.P., Selvam, T., Schwieger, W., Scheffler, F., 2004, Zeolite Coatings On Microcellular Ceramic Foams: A Novel Route To Microreactor And Microseparator Devices, *Advanced Materials,* 16 (9-10), 819-823.

Zeitsch, K.J., 2000, *The Chemistry And Technology Of Furfural And Its Many By-Products*, 1st ed., The Netherlands, Elsevier, ISBN: 9780444503510.

Zhang, X., Hewetson, B.B., Mosier, N.S., 2015, Kinetics Of Maleic Acid And Aluminum Chloride Catalyzed Dehydration And Degradation Of Glucose, *Energy and Fuels*, 29 (4), 2387–2393.

Zhang, Z.H., Wang, Q., Xie, H.B., Liu, W.J., Zhao, Z.B., 2011, Catalytic Conversion Of Carbohydrates Into 5-Hidroxymethylfurfural By Germanium (IV) Chloride In Ionic Liquids, *ChemSusChem*, 4, 131-138.

Zhang, Z., Zhao, Z.K., 2010, Microwave-Assisted Conversion Of Lignocellulosic Biomass Into Furans In Ionic Liquid, *Bioresource Technology*, 101 (3), 1111-1114.

Zhao, H., Holladay, J.E., Brown, H., Zhang,Z.C., 2007, Metal Chlorides In Ionic Liquid Solvents Convert Sugars To 5-Hydroxymethylfurfural, *Science,* 316 (5831), 1597-1600.

Zhou, P., Zhang, Z., 2016, One-Pot Catalytic Conversion Of Carbohydrates Into Furfural And 5-Hydroxymethylfurfural, *Catalysis Science and Technology,* 6 (11), 3694-3712.

Zhou, X., Zhang, Z., Liu, B., Xu, Z., Deng, K., 2013, Microwaveassisted Rapid Conversion Of Carbohydrates Into 5-Hydroxymethylfurfural By $ScCl_3$ In Ionic Liquids, *Carbohydrate Research,* 375, 68-72.

Zobel, H.F., 1988, Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review, *Starch-Stärke,* 40 (2), 44-50.