

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GLİSERİNDEN LAKTİK ASİT ÜRETİMİNDE ALTIN TEMELLİ  
KATALİZÖRLER İLE TEPKİME KOŞULLARININ  
İNCELENMESİ**

**BÜŞRA SEVER**

**KOCAELİ 2020**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GLİSERİNDEN LAKTİK ASİT ÜRETİMİNDE ALTIN TEMELLİ**  
**KATALİZÖRLER İLE TEPKİME KOŞULLARININ**  
**İNCELENMESİ**

**BÜŞRA SEVER**

**Dr. Öğr. Üyesi Meltem YILDIZ,**  
**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Dr. Öğr. Üyesi Derya ÜNLÜ,**  
**Jüri Üyesi, Bursa Teknik Üniv.**

.....

**Dr. Öğr. Üyesi Nurcan KAPUCU,**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 10.06.2020**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Üniversite ve yüksek lisans yıllarımda desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen ve bununla birlikte hayatımda aldığım tüm kararlarda saygı duyup arkamda duran, her zaman benim için en doğru mesleği seçtiğime inandıran ve benimle gurur duyan canım annem ve babama minnettirim. Her yaşadığım duyguda benimle aynı duyguları paylaştıkları için çok teşekkür ederim.

Her zaman pozitif yaklaşımı olan, bilgisini, tecrübesini ve sabrını benden hiçbir zaman esirgemeyen bu tezde en önemli ve en kıymetli yol gösterenim olan sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Meltem YILDIZ' a bana tüm kattıklarından dolayı çok teşekkür ederim.

Güler yüzlülüğü ve samimiyetiyle yardımını esirgemeyen, olumlu düşünceleriyle motive eden analiz cihazlarıyla ilgili desteklerinden ötürü değerli hocam Arş. Gör. Murat Efgan KİBAR'a teşekkür ederim.

Lisans sürecimde aktardığı bilgiler haricinde yüksek lisans dönemimde üniversite sanayi iş birliği olan bir projede yer almamı sağlayan sevgili hocam Prof. Dr. Osman BOZDAĞ' a teşekkürlerimi borç bilirim.

Yüksek lisanstaki laboratuvar çalışmalarımın gerçekleşmesi için gerekli fonu sağlayan Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon birimine 2019/071 numaralı proje destekleri için teşekkür ederim.

Her başladığım işi bitirme azmimden, yüksek lisansa başlayarak verdiğim doğru karara ve gösterdiğim tüm özveriden ve sabırdan dolayı ayrıca kendime de teşekkür ederim.

Mayıs – 2020

Büşra SEVER

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
GİRİŞ .....	1
1. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
1.1. Gliserin .....	3
1.2. Laktik Asit.....	8
1.3. Laktik Asidin Ticari Üretim Yöntemleri.....	10
1.3.1. Kimyasal sentez .....	11
1.3.2. Mikrobiyal fermantasyon .....	13
1.4. Gliserinin Kimyasal Dönüşümü ile Laktik Asit Üretimi.....	14
1.4.1. Katalitik seçici oksidasyon reaksiyonu ve mekanizması .....	14
1.4.2. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşmesinde katalizör etkisi.....	16
1.4.3. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşmesinde sıcaklık etkisi .....	21
1.4.4. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşmesinde reaksiyon süresinin etkisi.....	25
1.4.5. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşmesinde farklı baz etkisi.....	29
1.4.6. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşmesinde NaOH/Gliserin mol oranı etkisi .....	30
1.4.7. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşmesinde basıncın etkisi .....	34
1.4.8. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşmesinde farklı destek etkisi.....	36
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	41
2.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasallar .....	41
2.2. DeneYlerde ve Analizlerde Kullanılan Cihazlar.....	42
2.3. Katalizörlerin Hazırlanması.....	43
2.3.1. Hidrotalsit destek hazırlanması .....	43
2.3.2. Bentonit destek hazırlanması .....	44
2.3.3. Kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile katalizör hazırlanması .....	45
2.4. Reaksiyon Düzenegi.....	46
2.5. Reaksiyon Ortamının Hazırlığı.....	47
2.6. İncelenen Reaksiyon Parametreleri .....	48
2.6.1. Farklı destek türünün etkisi.....	48
2.6.2. Reaksiyon ortamındaki O <sub>2</sub> varlığının etkisi .....	48
2.6.3. Katalizör indirgenmesinin etkisi .....	48
2.6.4. NaOH/ Gliserin mol oranı etkisi .....	49
2.6.5. Farklı baz kullanımının etkisi.....	49
2.6.6. Reaksiyon ortam sıcaklığının etkisi .....	49
2.6.7. Reaksiyon süresinin etkisi.....	50
2.6.8. Katalizör miktarı etkisi.....	50
2.7. Reaksiyon Sonuçlarının Analiz Edilmesi.....	51

2.8. Katalizör Karakterizasyonu .....	52
2.8.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi .....	53
2.8.2. X-ışını difraktometresi .....	53
2.8.3. Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES).....	54
2.8.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) .....	54
3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	56
3.1. Hidrotalsit Destekli Katalizör .....	56
3.2. Bentonit Destekli Katalizör .....	59
3.2.1. Bentonit destekli altın katalizörü Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) sonuçları .....	60
3.2.2. X-ışını difraktometresi (XRD) sonuçları .....	61
3.2.3. Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) sonuçları .....	62
3.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) sonuçları .....	63
3.2.5. Bentonit destekli altın katalizörünün indirgenme etkisi.....	63
3.2.6. Bentonit ve hidrotalsit destekte katalizörün indirgenme etkisinin karşılaştırılması .....	65
3.2.7. Ortamda O <sub>2</sub> varlığının etkisi .....	66
3.2.8. Farklı baz kullanımının etkisi .....	67
3.2.9. NaOH/ gliserin mol oranının etkisi .....	68
3.2.10. Katalizör miktarının etkisi.....	69
3.2.11. Farklı sıcaklıkların etkisi.....	70
3.2.12. Reaksiyon süresinin etkisi.....	71
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	73
KAYNAKLAR .....	77
EKLER .....	80
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER .....	87
ÖZGEÇMİŞ .....	88

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Gliserinin molekül yapısı.....	4
Şekil 1.1.	Gliserinden elde edilen değerli kimyasallar ve reaksiyonlar.....	5
Şekil 1.3.	Gliserinin kullanım alanları.....	6
Şekil 1.4.	2003- 2023 yılları arası küresel ve Amerika Birleşik Devletleri ham gliserin üretimi.....	7
Şekil 1.5.	Gliserin araştırmalarının artan önemi.....	8
Şekil 1.6.	Laktik asidin molekül yapısı.....	8
Şekil 1.7.	Laktik asit kullanım alanları.....	9
Şekil 1.8.	Laktik asidin kimyasal sentez ve mikrobiyal fermantasyonu.....	11
Şekil 1.9.	Gliserini laktik aside dönüştürmek için reaksiyon yolları.....	15
Şekil 1.10.	Gliserinin oksidasyonu ile oluşan değerli bileşikler.....	16
Şekil 1.11.	Katalizör miktarının (g) gliserin dönüşümü, % LA seçimliliği ve % verim üzerine etkisi.....	20
Şekil 1.12.	Gliserinin laktik aside ve yan ürünlere dönüştürülmesi için önerilen reaksiyon yolu.....	22
Şekil 1.13.	%5 Pt / C katalizörü eşliğinde dönüşüm ve seçiciliğe reaksiyon sıcaklığı 200 °C (kırmızı), 230 °C (siyah) ve süresinin etkisi.....	23
Şekil 1.14.	Reaksiyon sıcaklığının Ni <sub>0,3</sub> / grafit katalizörü ile gliserinin dönüşümünde etkisi.....	24
Şekil 1.15.	Reaksiyon sıcaklığının, gliserin dönüşümünde %30 CuO / ZrO <sub>2</sub> katalizörü varlığında etkisi.....	25
Şekil 1.16.	Reaksiyon süresinin gliserinin %30 CuO ZrO <sub>2</sub> katalizörü üzerindeki dönüşümüne etkisi.....	26
Şekil 1.17.	Ni/grafit katalizörü eşliğinde reaksiyon süresinin gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi.....	28
Şekil 1.18.	0,5 Pt / L-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katalizörü üzerinde LA' nın tek kap sentezinde zaman akışı.....	29
Şekil 1.19.	Molar oranın %10 Pd / C ve %5 Pt / C üzerinde %dönüşüm, %seçimlilik ve %verime etkisi.....	33
Şekil 1.20.	Reaksiyon basıncının gliserinin dönüşümünde %30 CuO / ZrO <sub>2</sub> katalizörü üzerindeki etkisi.....	36
Şekil 1.21.	Farklı destekli katalizörlerinin LA' nın sentezi üzerindeki etkisi.....	40
Şekil 2.1.	Reaksiyon sistemi.....	47
Şekil 3.1.	Hidrotalsit desteğin XRD analizi ve işaretli altın pikleri.....	56
Şekil 3.2.	Hidrotalsit destekli katalizörün indirgenme etkisinin incelendiği reaksiyonların HPLC analizine göre gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimlilik sonuçları.....	57
Şekil 3.3.	Hidrotalsit destekli katalizörün oksijen varlığı etkisinin incelendiği reaksiyonların HPLC analizine göre gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimlilik sonuçları.....	58
Şekil 3.4.	Gliserin dönüşümüyle laktik asit üretiminin önerilen mekanizması.....	59

Şekil 3.5.	Gliserik asit ve laktik asitten sonraki ileri reaksiyon aşamaları ve öngörülen son ürünler.....	60
Şekil 3.6.	Ağırlıkça %1 Au / bentonit katalizörünün FTIR sonucu.....	61
Şekil 3.7.	Ağırlıkça %1 Au / bentonit katalizörünün XRD sonucu.....	62
Şekil 3.8.	Ağırlıkça %1 Au / bentonit katalizörünün SEM görüntüleri.....	63
Şekil 3.9.	Gliserin ile katalizör indirgenmesinin gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi.....	65
Şekil 3.10.	Katalizör indirgenmesinin bentonit ve hidrotalsit destekte karşılaştırılması.....	65
Şekil 3.11.	Farklı bazların gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi.....	66
Şekil 3.12.	Farklı bazların gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi.....	67
Şekil 3.13.	NaOH/ gliserin mol oranının gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi.....	69
Şekil 3.14.	Katalizör miktarının gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi.....	70
Şekil 3.15.	Farklı sıcaklıkların gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi.....	71
Şekil 3.16.	Reaksiyon süresinin gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi.....	72
Şekil D.1.	Gliserin kalibrasyon grafiği.....	86
Şekil D.2.	Laktik asit kalibrasyon grafiği.....	86

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Gliserinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	3
Tablo 1.2.	Laktik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	9
Tablo 1.3.	Laktik asit üretiminde farklı substratlar ve mikroorganizmalar.....	13
Tablo 1.4.	Gliserinin oksidasyon reaksiyon koşulları ve kullanılan çeşitli katalizörler.....	17
Tablo 1.5.	Gliserinin çeşitli miktardaki CuO / ZrO <sub>2</sub> katalizörleri üzerindeki laktik aside katalitik dönüşümü.....	18
Tablo 1.6.	Farklı sürelerde Ni / grafit katalizörleri üzerinde dönüşüm ve seçimlilik değerleri.....	27
Tablo 1.7.	Pt/Ac katalizörü üzerinde farklı bazların gliserin oksidasyon reaksiyonu üzerine etkisi.....	30
Tablo 1.8.	Baz miktarının bimetalik Au-Pt/nCeO <sub>2</sub> katalizörü performansı üzerine etkisi.....	31
Tablo 1.9.	%10 Pd / C ve %5 Pt / C katalizörleri için baz oranının dönüşüm üzerindeki etkisi.....	32
Tablo 1.10.	Gliserin ve NaOH konsantrasyonlarının Ni <sub>0,3</sub> /grafit katalizörü ile gliserinin hidrotermal dönüşümü üzerindeki etkisi.....	34
Tablo 1.11.	Bimetalik Au-Pt / CeO <sub>2</sub> katalizörü için oksijen basıncının katalizör performansı üzerine etkisi.....	35
Tablo 1.12.	Bazlı ve bazsız ortamlarda gliserinin farklı desteklenen katalizörleri üzerinde katalitik oksidasyonu.....	37
Tablo 2.1.	Deneylerde kullanılan kimyasallar, üreticileri ve ürün numaraları.....	41
Tablo 2.2.	Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazların listesi ve modelleri.....	42
Tablo 2.3.	Ünye Madencilikten temin edilen bentonitin kimyasal yapısı.....	44
Tablo 2.4.	Deneylerde incelenen parametreler.....	50



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Al	: Alüminyum
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Alüminyum oksit
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	: Alüminyum nitrat
atm	: Atmosfer
Au	: Altın
°C	: Santigrat derece
Ba(OH) <sub>2</sub>	: Baryum oksit
C	: Karbon
CaO	: Kalsiyum oksit
CeO <sub>2</sub>	: Seryum oksit
CH <sub>3</sub> CHO	: Asetaldehit
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	: Laktik asit
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	: Gliserin
CH <sub>3</sub> CHOHCOOCH <sub>3</sub>	: Metil laktat
CH <sub>3</sub> OH	: Metanol
cm <sup>3</sup>	: Santimetre küp
Cu	: Bakır
CuO	: Bakır oksit
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Demir(III) oksit
Fe(OH) <sub>3</sub>	: Demir(III) hidroksit
g	: Gram
H <sub>2</sub>	: Hidrojen
HAuCl <sub>4</sub> .xH <sub>2</sub> O	: Kloraurik asit
HCl	: Hidroklorik asit
HCN	: Hidrojen siyanür
H <sub>2</sub> O	: Su
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sülfürik asit
K	: Kelvin
K <sub>2</sub> O	: Potasyum oksit
KOH	: Potasyum hidroksit
L	: Litre
LiOH	: Lityum oksit
M	: Molar
mg	: Miligram
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	: Magnezyum nitrat
MgO	: Magnezyum oksit
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPa	: Megapaskal
n	: Mol
N <sub>2</sub>	: Azot
Na <sub>2</sub> O	: Sodyum oksit
NaOH	: Sodyum hidroksit
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Sodyum karbonat

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: Niyobyum pentoksit
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Amonyum tuzu
Ni	: Nikel
O <sub>2</sub>	: Oksijen
OH	: Hidroksit
Pa.s	: Pascal-saniye
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: Fosfor pentoksit
SiO <sub>2</sub>	: Silisyum oksit
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum oksit
ZrO <sub>2</sub>	: Zirkonyum oksit
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: İtiryum oksit
µL	: Mikrolitre

### Kısaltmalar

AA	: Asetik Asit
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	: Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy (Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi)
CNT	: Karbon Nanotüp
ÇED	: Çevresel Etki Değerlendirmesi
DAD	: Photodiode Array Dedector (Fotodiyot Array Dedektörü)
dev	: Devir
DHA	: Dihidroksiaseton
dk	: Dakika
FA	: Formik Asit
FTIR	: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrometresi)
GA	: Glikolik Asit
GLA	: Gliseraldehit
GLYA	: Gliserin
HPLC	: Gliserik Asit
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy (Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi)
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
KARGEL	: Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı
LA	: Laktik Asit
nm	: Nanometre
np	: Nanoparçacık
OA	: Oksalik Asit
ODTÜ MERLAB	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı
OECD	: Organisation for Economic Co-operation and Development (Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü)
PC	: Polikarbonat

PE	: Polietilen
PET	: Polietilen Tereftalat
PLA	: Poli (Laktik) Asit
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
RID	: Refractive Index Dedector (Refraktif İndeks Dedektörü)
s	: Saat
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopisi)
TA	: Tartarik Asit
XRD	: X-Ray Diffractometer (X-Işını Difraktometresi)



## GLİSERİNDEN LAKTİK ASİT ÜRETİMİNDE ALTIN TEMELLİ KATALİZÖRLER İLE TEPKİME KOŞULLARININ İNCELENMESİ

### ÖZET

Biyodizel üretimindeki artış ile üretiminden oluşan yan ürün gliserinin miktarı gün geçtikçe artmakta ve değerlendirilemeyerek atık haline gelmektedir. Böylelikle gliserinin değerli kimyasallara dönüşümü konusunda yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. Laktik asit, gliserinin dönüşümü ile oluşan önemli bir organik asittir. Ayrıca biyobozunur plastik olan polilaktik asidin hammaddesidir. Gliserinin değerli kimyasallara dönüşümü, gliserini atık olmaktan çıkaracak ve çevresel açıdan biyobozunur plastiklerin kullanılmasını yaygınlaştıracığı için yeşil bir yaklaşım kazanılmasını sağlayacaktır. Bu nedenle bu çalışmada ılımlı koşullar altında altın temelli heterojen katalizörler ile gliserinden laktik asit üretilmesi amaçlanmıştır. Bentonit destekli altın katalizörleri hazırlanmış, hidrotalsit destekli katalizörler ile karşılaştırılmıştır. Kimyasal ve termal olarak 500 °C’ de aktive edilen bentonit destekler kullanılarak hazırlanan ağırlıkça %1 Au/bentonit katalizörlerin gliserinden laktik asit üretim tepkimelerinde kullanılmış ve farklı reaksiyon parametreleri incelenerek en uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Optimum reaksiyon koşullarının belirlenebilmesi amacı ile ortamdaki katalizörün indirgenmesi etkisinin yanı sıra reaksiyon ortamında oksijen varlığı, baz çeşidi, NaOH/Gliserin mol oranı, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametreleri incelenmiştir. Alınan en iyi sonuç 90 °C reaksiyon sıcaklığı, 240 dakikalık reaksiyon süresi, NaOH/Gliserin mol oranı 8 ve 0,25 gram katalizör kullanılarak elde edilmiştir. Bu koşullarda ağırlıkça %1 Au/bentonit katalizörü ile laktik asit %67 civarında verime ulaşmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Bentonit, Gliserin, Katalizör, Laktik Asit.

## **INVESTIGATION OF REACTING CONDITIONS WITH Au BASED CATALYSTS IN LACTIC ACID PRODUCTION FROM GLYCERINE**

### **ABSTRACT**

With the increase in biodiesel production, the amount of by-product glycerine that is produced increases and becomes waste. Thus, studies on the transformation of glycerine into valuable chemicals become important. Lactic acid is an important organic acid formed by the transformation of glycerine. It is also the raw material of polylactic acid, which is biodegradable plastic. The conversion of glycerine into valuable chemicals will remove glycerine from waste and promote a green approach as it will expand the use of environmentally biodegradable plastics. Therefore, this study aimed to produce lactic acid from glycerine with gold-based heterogeneous catalysts under mild conditions. Bentonite supported gold catalysts were prepared and compared with hydrotalcite supported catalysts. It was used in lactic acid production reactions from glycerine of 1% Au/bentonite catalysts prepared by using bentonite supports activated chemically and thermally at 500 °C and it was aimed to determine optimal reaction conditions by examining different reaction parameters. In order to determine the optimum reaction conditions, oxygen presence, base type, NaOH/glycerine mole ratio, amount of catalyst, reaction temperature and reaction time parameters were studied in the reaction environment as well as the effect catalyst reduction parameter. The best result was obtained using a reaction temperature of 90 °C, reaction time of 240 minutes, NaOH/glycerine mole ratio of 8 and 0.25 g catalyst amount. In these conditions, lactic acid with 1 wt% Au/bentonite catalyst has reached a yield of around 67 %.

**Keywords:** Bentonite, Glycerine, Catalyst, Lactic Acid.

## GİRİŞ

Fosil yakıtlar esas olarak birincil enerji kaynağıdır. Çevresel Etki Değerlendirmesi (ÇED) dünyadaki enerji talebinin 2012'den 2040 yılına kadar %48 artacağını öngörmektedir. Ancak, artan nüfus ile birlikte fosil yakıt kaynakları tükenmek üzeredir ve yenilenebilir enerjiye yönelimler gelişmektedir. Yenilenebilir enerji dünyanın en hızlı büyüyen enerji kaynağı olarak yılda %2,6 oranında artmaktadır. Giderek artan sanayileşme ile fosil yakıtların tüketilmesi, enerji yetersizliği ve asit yağmurlarını, ozon tabakasının incelmelerini, küresel iklim değişikliği gibi çevresel kaygıların artmasına sebep olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, yenilenebilir yakıttan biyogaz, biyoetanol ve biyodizel, fosil yakıtın yerini almak için büyük ilgi görmüştür (Rahim ve diğ., 2020).

Biyogaz, biyoetanol ve biyodizel sırasıyla doğal gaz, benzin ve dizel yerine kullanılmaktadır. Biyodizel ve biyoetanol üretim aşamaları sırasında ham gliserin, toplam biyodizelin ağırlıkça yaklaşık %10'unu ve biyoetanolün %7-8'ini oluşturan bir yan üründür. Bu yeşil enerji kaynaklarının hızlı üretimi ve tüketimi ile gliserinin meydana gelmesi kaçınılmaz olarak yıldan yıla artış göstermiş ve aşırı miktarda atık olarak ortaya çıkmıştır. 2008-2012 yılları arasında gliserin üretimi yıllık bazda %9,3 artmıştır ve bu oran çoğunlukla biyodizel üretiminden kaynaklanmıştır. Ayrıca Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü (Organisation for Economic Co-operation and Development – OECD,) raporunda 2020 yılının sonuna kadar 42 milyar litre biyodizelin üretilmesiyle 4,2 milyar litre gliserin ortaya çıkacağı beklenmektedir (Rahim ve diğ., 2020).

Gliserin atığının fazlası, bertaraf maliyeti ve arıtma maliyeti ile ilgili biyoyakıt endüstrisi için ciddi bir tehdit olarak görülmüştür. Gliserin gıda, kozmetik ve ilaç endüstrilerinde hammadde olarak kullanılabilir, ama üretimi küresel ihtiyaçtan çok daha yüksektir. Bu da gliserini atık yapmaktan kaçınılmaz hale getirmiştir. Düzenli depolama ve yakma gliserin atıklarını azaltmak için kullanılan genel süreçlerdir. Bu teknikler, metanın atmosfere kontrolsüz salınması nedeniyle çevre dostu değildir.

Gliserin atıklarının kötü yönetimi biyoyakıt pazarını ve insan sağlığını kötü etkilemiştir. Bütün bu sorunlar araştırmacıları, gliserin atığının geri dönüşümü üzerine çözüm bulmaya itmiştir. Yüksek katma değerli kimyasalların düşük dereceli ham gliserinden elde edilmesi, gliserin değerini arttırmanın ve arıtma süreci maliyetlerini azaltmanın tek yoludur. Gliserin dönüşümü için hidrojenoliz, dehidrasyon, fotokataliz, esterifikasyon, seçici oksidasyon, oligomerizasyon, karboksilasyon ve fermantasyon gibi teknikler araştırılmıştır (Rahim ve diğ., 2020).

Laktik asit (LA), süt veya ekmek gibi belirli temel gıda maddelerini üretmek için kullanılan popüler bir katkı maddesidir. LA, dezenfektan ve keratolitik (soyucu) özellikleri nedeniyle ilaç ve kozmetik ürünlerinde de kullanılmaktadır. Ayrıca, reaktif yapısı nedeniyle LA, çeşitli ara ürünleri sentezlemek için kullanılan önemli kimyasallardan biridir. Daha da önemlisi, LA biyolojik olarak parçalanabilen, plastik malzemeler için kullanılabilir polilaktik asit (PLA) sentezinde bir hammadde olarak kullanılmaktadır. 2020 yılında LA için tahmini talebin 600.000 tonun üzerinde olacağı öngörülmektedir. Buna ek olarak, dünya genelindeki LA'ların %95'i sınırlı verimlilik ve üretkenliğe sahip fermantasyon yöntemleriyle üretilmektedir. Bu nedenler, gliserinin LA'ya katalitik dönüşümünün geliştirilmesine yönlendirmiştir. LA üretiminde geliştirilecek reaksiyonlar ile LA'nın maliyetinin düşmesi sağlanacak ve böylece çevre dostu ürünlerin üretimi ve kullanılması daha ekonomik hale gelecektir (Feng ve diğ., 2020).

Bu çalışmada gliserinden laktik asit üretimi tepkimesi için ağırlıkça %1 Au/bentonit katalizörünün ve belirlenen tepkime koşullarının etkileri incelenmiştir. Birinci bölümde katalizör hazırlama, reaksiyon sistemi ve reaksiyon koşullarının incelenmesinden önce yapılan literatür araştırmasının bir özeti verilmiştir. Literatür bilgisine ve daha önceki tez verilerine dayanarak altın metali tercih edilmiş, destek olarak ise hidrotalsit ve bentonit denenmiştir. Daha önceki çalışmalarda hazırlanan hidrotalsit destek yeni hazırlanan bentonit destek ve aktivasyonu, altın emdirilmesi, reaksiyon koşullarının incelenmesi ikinci bölümde detaylı bir şekilde belirtilmiştir. Üçüncü bölümde ise, bahsedilen katalizörlerin karakterizasyonları ile birlikte gerçekleştirilen deney sonuçları verilmiş ve tüm bulgular tartışılmıştır. Dördüncü ve son bölümde ise yapılan çalışmaların tüm sonuçları paylaşılmış, tartışılmış ve ileri çalışmalar için tavsiyelerde bulunulmuştur.

## 1. LİTERATÜR ÖZETİ

### 1.1. Gliserin

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) tarafından standartlaştırılmış ismi propan-1,2,3-triol olan gliserin, renksiz, higroskopik, tadı tatlı olan sıvı bir kimyasaldır. Gliserin organik bir bileşiktir ve  $C_3H_8O_3$  kimyasal formülüne sahiptir. Açık formülü  $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$  şeklindedir. Gliserin, her bir karbona bağlı bir hidroksil grubu olan üç karbon zincirinden oluşan bir alkoldür. Doğal veya petrokimyasal hammaddelerden elde edilebilir.

Gliserin hem insan hem de çevre için neredeyse toksik değildir. Gliserinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1. Gliserinin fiziksel ve kimyasal özellikler (Tan ve diğ., 2013)

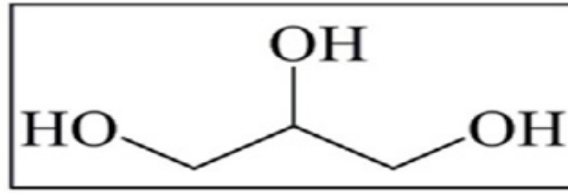
Özellikler	Değerler
Molekül Ağırlığı	92,09 g / mol
Renk	Renksiz
Koku	Kokusuz
Tat	Tatlı
Erime Noktası	181 °C
Kaynama Noktası	290 °C
Yanma Noktası	393 °C
Yoğunluk	1,261 g/cm <sup>3</sup>
Viskozite	1,5 Pa.s



Moleküller arası yoğun hidrojen bağı olan gliserin, nemi çekebilir. Gliserin içindeki üç hidroksil grubu ile suda ve alkollerde tamamen çözünür, eterde az çözünür, ancak hidrokarbonda çözünmez. Hidroksil grubunu içermesinden dolayı iyot, brom ve fenol gibi birçok madde için iyi bir çözücü özelliği vardır.

Gliserin, normal depolama ve taşıma koşulları altında kimyasal olarak kararlıdır, ancak potasyum klorat gibi güçlü oksitleyici maddelerle temas ettiğinde patlayıcı özellik kazanabilir.

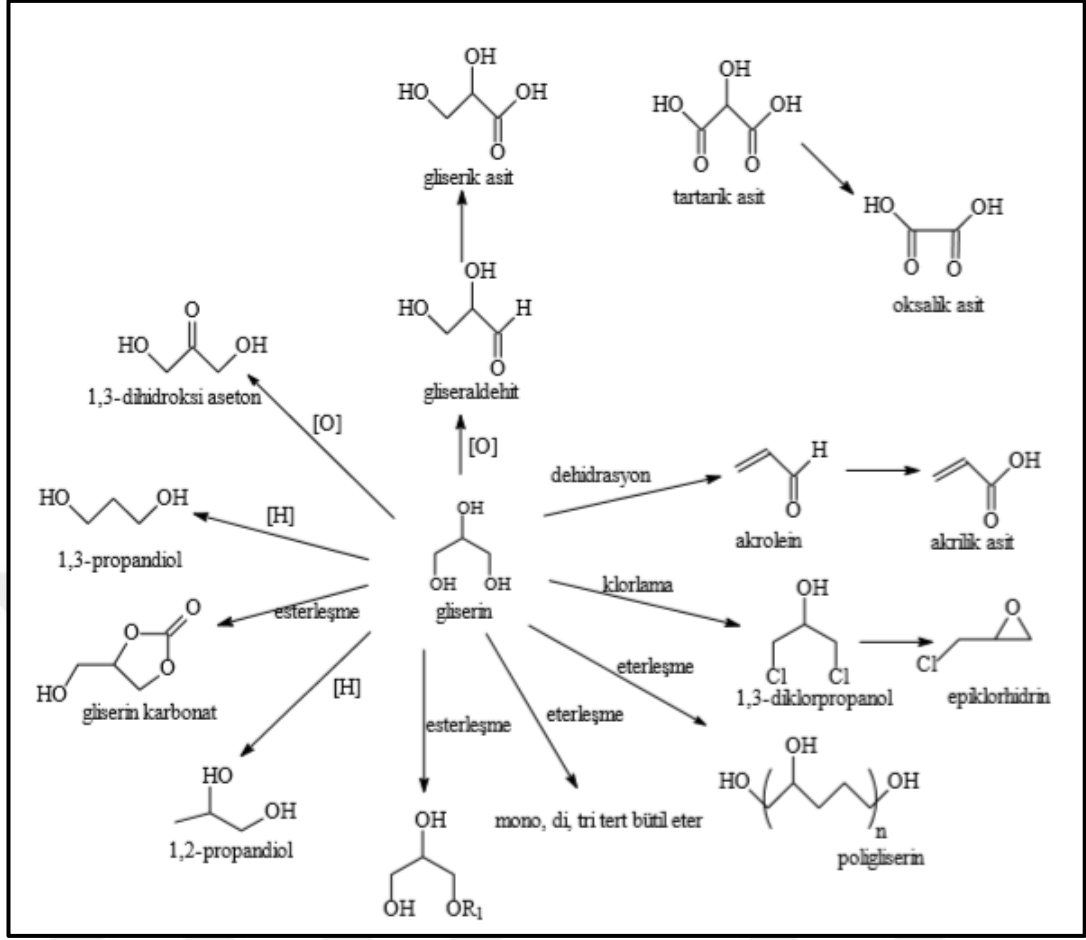
Gliserinin sahip olduğu birincil ve ikincil alkol grupları, diğer kimyasal gruplarla değiştirilebilir ve bu gliserini daha fazla sayıda reaksiyona sahip reaktif bir molekül yapar. Ayrıca, eter, ester, amin ve aldehit gibi diğer türevlerini oluşturmak için çeşitli reaksiyonlara girebilir. Gliserinin molekül yapısı Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1. Gliserinin molekül yapısı (Wang ve diğ., 2019)

Gliserin, çeşitli reaksiyonlar ile yenilenebilir değerli kimyasalların (2000'den fazla ürün) kaynağı olarak kullanılabilir. Ayrıca, gliserin moleküllerinden oluşan birincil ve ikincil hidroksil grupları, hidrojenoliz, esterleşme, dehidrasyon, eterleştirme, oksidasyon, piroliz, transesterifikasyon, oligomerizasyon, polimerizasyon ve karboksilasyon gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlara karşı hassastır (Kiakalaieh ve diğ., 2018).

Gliserin, gıda ve ilaç sanayi, kozmetik ve deterjan ürünlerinde doğrudan kullanılmasının yanı sıra asetol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, akrolein, alil alkol, 1,3 dihidroksiaseton, gliseraldehit, asetaldehit, formaldehit, epiklorhidrin, gliserin karbonat, etilen glkol gibi kimyasalların eldesinde de kullanılmaktadır. Gliserinden elde edilen değerli kimyasallar ve bu kimyasalların hangi reaksiyonlar ile üretilebileceği Şekil 1.2’de verilmiştir (Gürel, 2009).

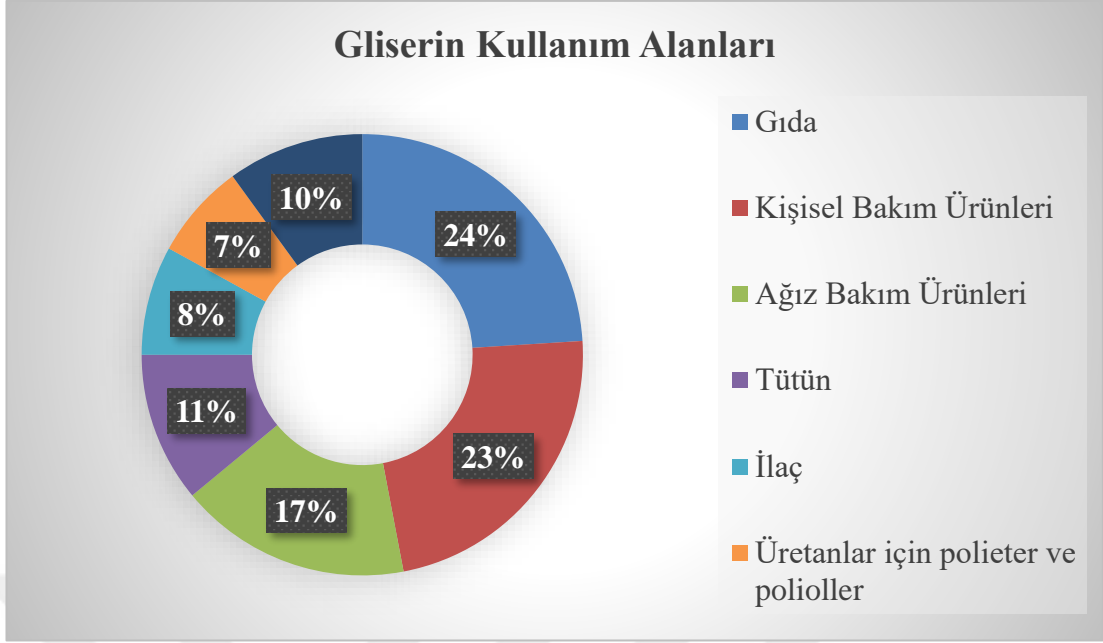


Şekil 1.2. Gliserinden elde edilen değerli kimyasallar ve reaksiyonlar (Gürel, 2009)

Gliserin pazarı için 2004 yılı “ilk biyodizel devrimi” denilen bir dönüm noktasıdır. O yıldan beri, biyodizel endüstrisinin hızlı gelişim ve esterleşme süreci gliserin için ana kaynak haline gelmiştir 2010 yılında ise, atık bazlı biyodizeli popüler kılan “ikinci biyodizel devrimi” dediğimiz dönem başlamıştır. Bununla birlikte, hem biyodizel üretiminde kullanılan hammaddenin yapısı hem de esterleştirme işlemi için katalizörün gliserin saflığı üzerinde etkisi, piyasadaki ham gliserin kalitesini de etkilemiştir (URL-1).

Biyodizel pazarının hızla gelişmesi, gliserin üretim hacmini son 10 yılda artırarak maliyet ve talep arasında dengesizliklere neden olmuştur. Atığa sebep olabilecek daha fazla gliserin üretilmiş ve bu yan ürün için yeni kullanımlara acil ihtiyaç doğmuştur.

Gliserinin ilaç, gıda, kozmetik, tekstil, kağıt, patlayıcı, tütün, plastik, etanol gibi kimyasal üretiminin olduğunu geniş bir pazarı vardır. Bu kullanım alanları ve pay dağılımları Şekil 1.3’de gösterildiği gibi özetlenmiştir (URL-1).



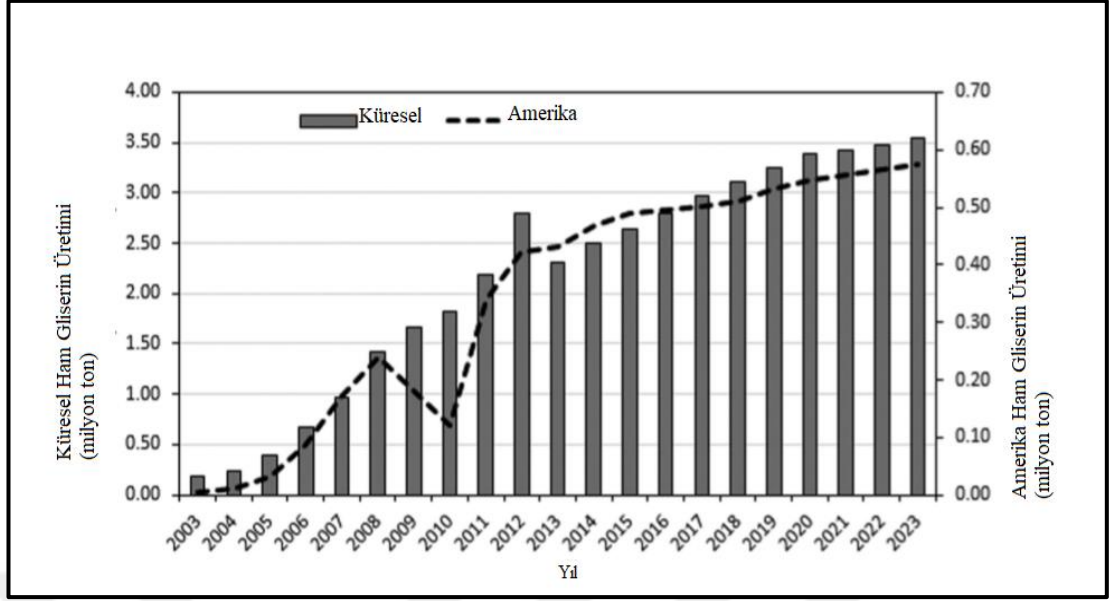
Şekil 1.3. Gliserinin kullanım alanları (URL-1)

Son zamanlarda, gliserin H<sub>2</sub> (hidrojen) üretimi için potansiyel stoklardan biri olmuştur ve bu hammaddenin potansiyel kullanım alanları üzerine araştırmalar dünya çapında kapsamlı bir şekilde gerçekleştirilmeye devam etmiştir.

Biyodizel üretiminin yan ürünü olan gliserin, ekonomik olmayan saflaştırma aşamalarından dolayı kriz ile karşı karşıya kalmakta ve ticari değerini düşürmektedir. 2013 yılında yapılan bir pazar araştırmasında, küresel gliserin üretiminin yaklaşık %63'ü biyodizel transesterifikasyon işlemi ile yaklaşık 1,4 milyon ton gliserin üretilmesi şeklinde gösterilmiştir. Şekil 1.4, son on yılda Amerika Birleşik Devletleri (ABD) ve diğer ülkelerdeki biyodizel endüstrisinden elde edilen ham gliserin üretimini göstermektedir ve önümüzdeki on yıl boyunca ham gliserin üretimini öngörmektedir. 2011 yılında dünya genelinde 2 milyon tondan fazla gliserin üretilmiştir. Aynı zamanda sadece ABD'de yaklaşık 340.000 ton ham gliserin piyasaya gönderilmiştir.

Küresel ham gliserin, 2013 yılında biyodizel üretimindeki düşüş nedeniyle azalmıştır buna rağmen ham gliserinin üretimi önümüzdeki on yıl içinde mevcut yıllık büyüme oranının %5' inden daha fazla artış göstermesi beklenmektedir.

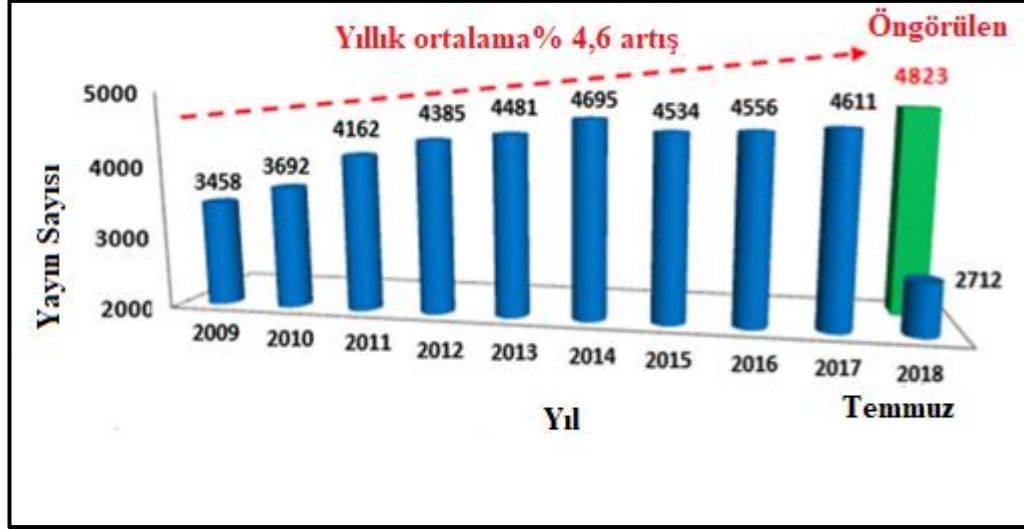
2023 yılında öngörülen küresel biyodizel yetkileri 54 milyon ton olacaktır. ABD'nin 2023 ham gliserin üretimi tahmini yaklaşık 580.000 tondur (Ye ve Ren, 2014).



Şekil 1.4. 2003- 2023 yılları arası küresel ve Amerika Birleşik Devletleri ham gliserin üretimi (Ye ve Ren, 2014)

Ham gliserin çevresel ve bertaraf problemleri de yaratır. Alkol, reaksiyona girmemiş gliseritler, yağ asitleri, su ve katalizörler gibi safsızlıkların varlığı nedeniyle, ham gliserin çoğu uygulamada doğrudan kullanılamaz. Ham gliserinin damıtma işlemiyle saflaştırılması pahalıdır ve özellikle küçük ölçekli bir biyodizel tesisi için ekonomik olarak mümkün değildir. Saflaştırma işleminin yanı sıra, birçok biyodizel tesisi, doğrudan yanma işlemi yoluyla enerji üretimi için ham gliserin kullanır. Yanma işlemini gliserinin yüksek viskozitesi olumsuz etkiler ve yüksek tutuşma sıcaklığı yanmanın etkinliğini azaltarak yüksek derecede toksik akrolein oluşumuna katkıda bulunur. Bu nedenle, gliserinin diğer katma değerli kimyasallara değerlendirilmesinin, biyodizel küresel pazarını arttırmak için en iyi yol olduğu bulunmuştur (Roslan ve diğ., 2019).

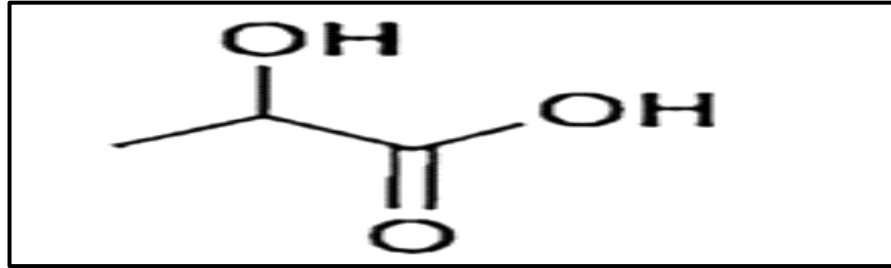
Gliserinin kimya endüstrisindeki ilk 12 materyalden biri olarak önemine ve gliserinden üretilebilecek ürünlerin insan yaşamı üzerindeki önemli etkisine dayanarak, gliserin ile ilgili araştırma çalışmalarının sayısı son zamanlarda önemli ölçüde artmıştır. Şekil 1.5'te gliserin ile ilgili çalışma sayısının son 10 yılda iki katına çıktığını açıkça gösterilmektedir (Kiakalaieh ve diğ., 2018).



Şekil 1.5. Gliserin araştırmalarının artan önemi (Kiakalaieh ve diğ., 2018)

## 1.2. Laktik Asit

Laktik asit ilk kez 1780 yılında İsveçli bir bilim adamı C.W. Scheele tarafından ekşi süt ve doğal kökenli ürünlerden keşfedilmiştir. Kiral bir karbon atomuna sahip en basit 2-hidroksikarboksilik asittir ve optik olarak aktif L (+) ve D (-) iki stereo izomeri bulunur. Hidroksi propanoik asit olarak da bilinir (Razali ve Abdullah, 2017). Laktik asidin iki boyutlu molekül yapısı Şekil 1.6'da verilmiştir.



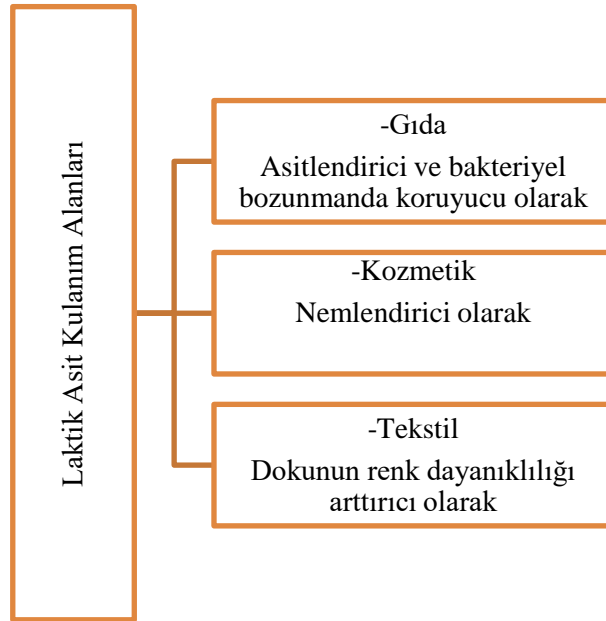
Şekil 1.6. Laktik asidin molekül yapısı (Razali ve Abdullah, 2017)

Laktik asidin kimyasal davranışını fiziko-kimyasal özellikleri belirler. Sulu ortamda asidik, bir karboksil ve bir hidroksil grubuna sahip olmasıyla ilgili iki işlevli reaktivite gösterir. Tablo 1.2'de yaygın uygulamalarından sorumlu fiziksel ve kimyasal özellikleri listelenmektedir.

Tablo 1.2. Laktik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikler	Değerler
Kimyasal Formülü	$C_3H_6O_3$
Kimyasal Adı	(S)-2-hidroksi-propanoik asit
Molekül Ağırlığı	90,08 g/mol
Fiziksel Görünüşü	Akışkan Sıvı
Tat	Ekşi Süt
Erime Noktası	53 °C
Kaynama Noktası	>200 °C
Suda Çözünürlük (g/100 g H <sub>2</sub> O)	Çözünebilir

Değerli ve çok işlevli özelliklere sahip olması nedeniyle laktik asit endüstriyel alanda büyük ve gittikçe gelişen bir pazara sahiptir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, artan pazar talebini karşılamak için gliserini laktik aside dönüştürmeyi hedeflemiştir. 2008 yılında konvansiyonel pazarlar için %100 laktik asit saflığında 260.000 ton üretim kaydedilmiştir.



Şekil 1.7. Laktik asit kullanım alanları

Laktik asit asitlendirici, nemlendirici ve renk dayanıklılığını arttırıcı olarak endüstride görev alır. Bu kullanım alanlarının detayları Şekil 1.7' de gösterilmiştir (Razali ve Abdullah, 2017).

Yinelenen birimleri laktik asitten oluşan poli (laktik asit) (PLA), alifatik polyesterler grubuna giren bir polimerdir. Biyolojik olarak bozunabilen bir polyester olan polilaktik asit iyi işlenebilirliği ve diğer biyolojik olarak bozunabilir polimerlere kıyasla daha iyi özelliklere sahip olması nedeniyle son 20 yılda büyük ilgi görmüştür. Ek olarak özellikleri, polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polikarbonat (PC) ve polietilen tereftalat (PET) gibi petrol bazlı polimerlerle uyumludur (Hamad ve diğ., 2018).

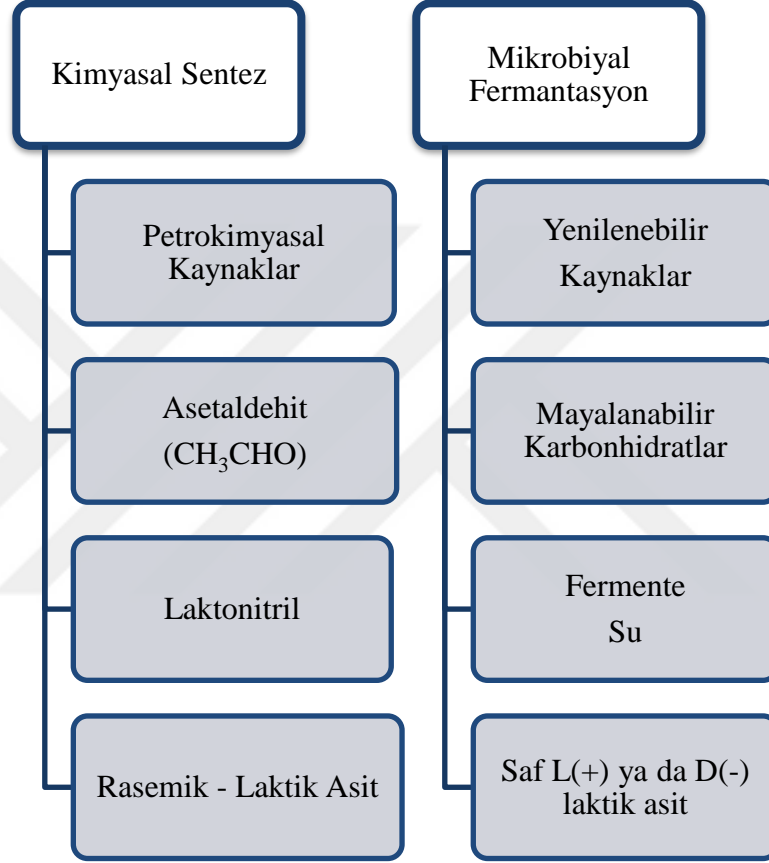
Literatürdeki bazı çalışmalarda önemli miktarda laktik asit verimi elde etmek için birkaç etkili yöntem belirtilmiştir. Günümüzde laktik asit, fermantasyon yöntemi ile üretilmektedir. Fermantasyonun nötralizasyon aşamasına gelince, işlemin laktat tuzlarına dönüştürülmesinde büyük miktarda atık üretimi gerçekleşmiştir. Bu nedenle, gliserinden laktik asit üretme yöntemi, daha yeşil ve daha ekonomik bir üretim elde etmek için fermantasyon yönteminden katalitik dönüşüme yönelmiştir (Razali ve Abdullah, 2017).

### **1.3. Laktik Asidin Ticari Üretim Yöntemleri**

Laktik asit molekülü bitkilerde, mikroorganizmalarda ve hayvanlarda doğal olarak bulunur ve ayrıca karbonhidratların fermantasyonu veya kömür, petrol ürünleri ve doğal gazdan kimyasal sentez yoluyla üretilebilir. Laktik asit üretimi ticari olarak, kimyasal sentez veya fermantasyon yoluyla olabilir. Şekil 1.8' de laktik asit üretiminin iki ana işlemini gösterilmektedir. Laktik asit bakterileri hem D (-) hem de L (+) laktik asit veya her iki izomerin rasemik karışımını üretir. Rasemik karışım bir kiral molekülün sol ve sağ enantiyomerlerinin eşit oranda karışımı demektir.

Rasemik karışım şeklinde olan laktik asit her zaman petrokimyasal kaynaklardan kimyasal sentezle üretilse de uygun mikroorganizma seçildiğinde yenilenebilir kaynakların mikrobiyal fermantasyonu ile optik olarak saf bir L (+) veya D (-) laktik asit elde edilebilir. Uygulamaya bağlı olarak, optik olarak saf laktik asidin bir formu diğerine tercih edilir.

Bununla beraber, mikrobiyal fermantasyon yöntemi ucuz, yenilenebilir substratlar, düşük üretim sıcaklıkları ve düşük enerji tüketimi gibi avantajlara sahiptir. Bu avantajlar mikrobiyal fermantasyonu en sık kullanılan üretim süreci yapar (Komesu ve diğ., 2017).



Şekil 1.8. Laktik asidin kimyasal sentez ve mikrobiyal fermantasyonu (Komesu ve diğ., 2017)

### 1.3.1. Kimyasal sentez

Akrilonitril teknolojisinin bir yan ürünü olan laktonitril yolu kullanılarak kimyasal sentezle laktik asit üretimi, 1863 yılında Wislicenus tarafından keşfedilmiştir. İlgili reaksiyonlar (1.1) ve (1.4) denklemleri arasında verilmiştir;







Laktonitril üretimi katalizör varlığında sıvı asetaldehite ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) hidrojen siyanürün ( $\text{HCN}$ ) yüksek basınçlı ve bazik ortamda eklenmesi ile gerçekleşir (Denklem 1.1). Laktonitril geri kazanılır (Denklem 1.2), damıtılarak saflaştırılır ve laktik asit ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ) ve amonyum tuzu ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) elde etmek için sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kullanılarak hidroliz işlemi gerçekleştirilir. Denklem (1.3)'te görüldüğü gibi, laktik asit, metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ile esterleştirilir ve oluşan metil laktat ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOOCH}_3$ ) geri kazanılır daha sonra damıtma işlemi ile saflaştırılır ve laktik asit metanol üretmek için asitleştirilmiş su ile hidrolize edilir. Denklem (1.4)'teki gibi metanol damıtılarak ayrılır (Komesu ve diğ., 2017).

Kimyasal sentez yöntemiyle önemli miktarlarda laktik asit üretmiş olan ilk şirket 1963'te Monsanto' dur (Texas, ABD). ABD'de tüketilen laktik asidin %40'ını (4,500 ton) üretmişlerdir. 1990 yılı başında üretimini sona erdirmiş olan Sterling Chemicals şirketi de kimyasal sentez yöntemini kullanmıştır. Bu şirkete ek olarak doğuda Musashino Chemical da bu yöntemi kullanmış ancak daha sonralarda üretimlerini fermantasyondan yana kullanmışlardır.

Kimyasal işlem basamakları, şekerlerin baz katalizörleri kullanılarak bozunmasını, propilen glikolün oksidasyonunu, kloropropiyonik asidin hidrolizini, propilenin nitrik asit oksidasyonunu ve asetaldehit, karbon monoksit ve suyun yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda reaksiyonunu içerir. Kimyasal sentezle laktik asit üretiminde hammadde olarak laktonitril tercih edilmesi dışındaki reaksiyonlar teknik ve ekonomik açıdan uygun değildir. Kimyasal yolla yapılan üretimin fosil yakıtlardan elde edilen diğer endüstriyel yan ürünlere bağlı olması laktik asit üretimini pahalı kılmaktadır (Komesu ve diğ., 2017).

Hammaddelerin pahalı olması, elde edilen ürünün safsızlığı ve hammaddelere yönelik diğer endüstrilere olan bağımlılık kimyasal sentez yönteminin yerini fermantasyon yöntemine bırakmıştır.

### 1.3.2. Mikrobiyal fermantasyon

Dünya çapında mikrobiyal fermantasyondan laktik asit üretimi, toplam laktik asit üretiminin yaklaşık %90'ını oluşturmaktadır.

Kimyasal senteze kıyasla saf izomerlerin üretimi ve substrat olarak yenilenebilir kaynakların kullanılması gibi avantajlara sahiptir. Fermantasyon işlemi, substratın (glukoz) bir mikroorganizma topluluğu (biyokütle) tarafından etil alkol, sitrik asit ve laktik asit gibi metabolitlere biyolojik olarak parçalanması ile ifade edilir. Laktik asit üretiminde kullanılan çeşitli mikroorganizmalar ve hammaddelerin birkaç örneği Tablo 1.3'te verilmiştir.

Tablo 1.3. Laktik asit üretiminde farklı substratlar ve mikroorganizmalar (Komesu ve diğ., 2017)

Substrat	Mikroorganizma	Fermantasyon Prosesi
Selüloz	<i>B. coagulans 36D1</i>	Sürekli
Glukoz	<i>Lb. lactis BME5-18M</i>	Sürekli
Gliserin	<i>E. coli AC-521</i>	Kesikli
Mısır	<i>B. coagulans LA204</i>	Sürekli
Şeker kamışı	<i>Lc. lactis IO-1</i>	Kesikli

Yüksek saflıkta bir fermantasyon ürünü, şeker kamışı ve şeker pancarından süzkroz gibi saf bir substrat kullanıldığında elde edilir, bu da saflaştırma maliyetinde bir azalmaya neden olur. Bununla birlikte, gıda endüstrilerinden, tarım endüstrilerinden, şeker kamışı değirmenlerinden ve biyokütleden atık ürünler kullanılabilir, bu da çevresel ve ekonomik açıdan avantajlıdır. Hammadde maliyeti, laktik asitin ekonomik üretimindeki ana faktörlerden biridir. Substrat maliyeti proses ölçeği ile azaltılamayacağından, şu anda laktik asit üretimi için yeni substratları araştırmak için kapsamlı çalışmalar devam etmektedir (Komesu ve diğ., 2017).

Laktik asit üretimi için potansiyel hammaddeler; buğday, mısır, patates, pirinç, çavdar, arpa gibi nişastalı malzemeler olarak sayılabilir. Ticari olarak temin edilebilen laktik asidin yaklaşık %90'ı, mısırın su altında fermantasyonu ile üretilir.

Son zamanlarda, peynir imalatının yan ürünü olarak peynir altı suyu üretildiği bildirilmiştir. Birkaç çalışma yakın zamanda peynir altı suyu kullanarak laktik asit üretimi rapor etmiştir.

Laktik asit üretiminde kesikli fermantasyon, sürekli fermantasyona kıyasla üstün dönüşüm ve verime sahiptir, ancak hacimsel verimlilik olarak daha düşüktür. Sürekli fermantasyon için mümkün olan en yüksek verim, yüksek seyreltme oranından ve işlemin uzun süre devam etmesinden kaynaklanmaktadır.

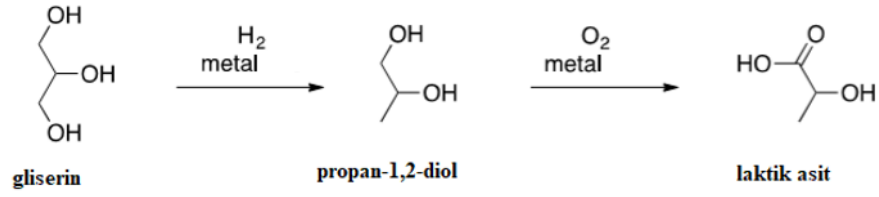
Laktik asit üretimi için başka bir yaklaşım, biyodizel üretiminin bir yan ürünü olan gliserindir. Gliserinin laktik aside dönüşümü hidrotermal ve heterojen kataliz yöntemlerine dayanır.

#### **1.4. Gliserinin Kimyasal Dönüşümü ile Laktik Asit Üretimi**

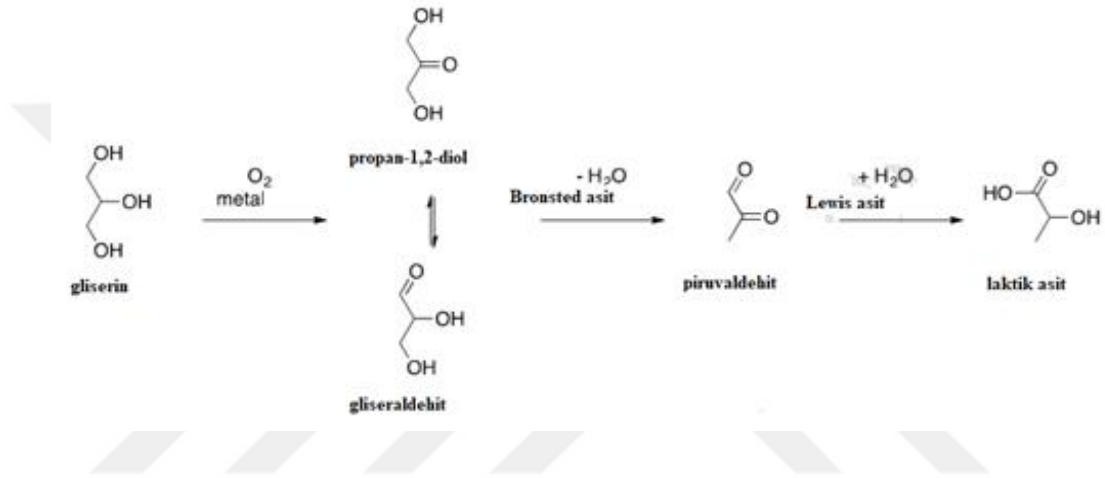
##### **1.4.1. Katalitik seçici oksidasyon reaksiyonu ve mekanizması**

Laktik asit, oldukça değerli bir kimyasal moleküldür ve aynı zamanda gliserinden oluşan biyopolimerler için bir öncüdür. Gliserinin laktik aside kimyasal dönüşümü üç farklı yol kullanılarak gerçekleştirilebilir; metal destekli katalizörler varlığında hidrojenolizden propan-1,2-diol'e ve daha sonra seçici oksidasyona geçiş yöntemi (reaksiyon 1); piruvaldehide oksidasyon ve Cannizaro reaksiyonunun yeniden düzenlenmesi (reaksiyon 2) seçici dehidrojenasyon ile dihidroksiasetona, katı asit katalizörü varlığında piruvaldehide dehidrasyonla ve daha sonra asidik koşullar altında Cannizaro reaksiyonunun yeniden gerçekleşmesi (reaksiyon 3). Bu reaksiyonların genel mekanizması Şekil 1.9' da verilmiştir (Varma ve Len, 2018).

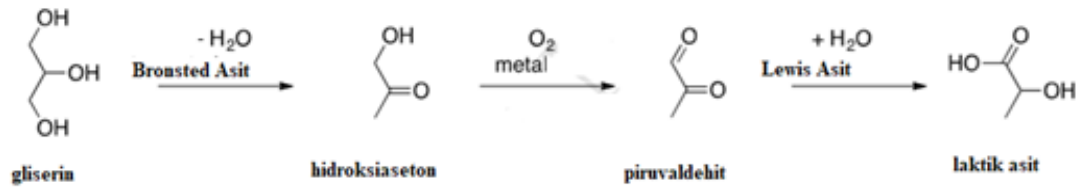
Reaksiyon 1;



Reaksiyon 2;



Reaksiyon 3;



Şekil 1.9. Gliserini laktik aside dönüştürmek için reaksiyon yolları (Varma ve Len, 2018)

Laktik asit üretmek için, gliserinin seçici oksidasyon reaksiyonunda oksidan olarak oksijen kullanılması çevre açısından temiz bir yöntem yapar. Bu yöntem ılımlı reaksiyon koşullarında (düşük sıcaklık ve basınç) gerçekleştirilebilir. Literatür çalışmaları seçici oksidasyon yönteminin, reaksiyon basamaklarının karmaşık yapısına katkıda bulunduğunu belirtmiştir. Özel katalizörlere göre, aşağıdakilere bağlı olarak çok çeşitli ürünler oluşturulabilir;

- Oksidasyon bölgelerinin tipi,
- Kararlı durumdaki oksitlenmiş alanların sayısı,
- Oksidasyon derecesi ve
- Eşlik eden yan reaksiyonlar (Razali ve Abdullah, 2017).

Gliserin oksidasyonu, gliserik asit, laktik asit, dihidroksiaseton, hidroksipirüvik asit, glikolik asit, oksalik asit ve tartarik asit gibi bir dizi değerli oksijenli bileşiğin oluşmasına yol açar. Gliserin oksidasyon reaksiyonuyla oluşan bileşikler Şekil 1.10' da gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Gliserinin oksidasyonu ile oluşan değerli bileşikler (Razali ve Abdullah, 2017)

#### 1.4.2. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşmesinde katalizör etkisi

Oksidasyon reaksiyonunda altın destekli katalizörler ve baz kullanıldığında laktik asit seçimliliği olumlu yönde etkilenmiştir. Kullanılan altın desteğin parçacık boyutunun artışı seçimliliği olumlu yönde etkilemiştir. Bimetalik katalizörlerin performansları monometalik olanlara kıyasla daha iyi sonuçlar göstermiştir. Gliserin oksidasyon reaksiyonunda kullanılan çeşitli katalizörler ve reaksiyon koşullarının detayları Tablo 1.4' te özetlenmiştir.

Genel olarak, seçici oksidasyon reaksiyonunda ürün dağılımı, birincil ve ikincil hidroksil gruplarının aktivasyonu için çeşitli katalizörlerin seçimliliğinden etkilenir.

Tablo 1.4. Gliserinin oksidasyon reaksiyon koşulları ve kullanılan çeşitli katalizörler (Razali ve Abdullah, 2017)

Reaksiyon Koşulları	Katalizör	LA Seçimlilik (%)	Gliserin Dönüşümü (%)	Açıklamalar
T: 200-230 °C, süre:4 s, NaOH/Gly molar oran: (0,75;1,1;1,25)	% 10 Pd/C %5 Pt/C	68 74	99 99	Bu işlem, daha düşük sıcaklık ve gliserin / alkali oranları gerektirmiştir.
T: 90 °C, 1 atm O <sub>2</sub> , 2,5x10 <sup>-3</sup> mmol metal NaOH/Gly= 4:1	Au/TiO <sub>2</sub> Pt/ TiO <sub>2</sub> Au-Pt/TiO <sub>2</sub>	73,8 84,8 85,6	- - -	NaOH varlığında Au-Pt arasındaki etkileşim LA seçimliliğini arttırmıştır.
T: 90 °C, P:1 atm, hava akışı: 0,15L/dk NaOH/Gly= 4:1	% 1 Au/CeO <sub>2</sub> %3 Au/CeO <sub>2</sub> %5 Au/CeO <sub>2</sub>	83,0 79,7 79	98 98 98	Altın partikül boyutu artışı LA seçimliliğini arttırmıştır.
T: 100 °C, P (O <sub>2</sub> ): 5 bar süre: 30 dk, NaOH/Gly= 4:1 Gliserin: 0,17 M	Au/CeO <sub>2</sub> Pt/CeO <sub>2</sub> Au-Pt/CeO <sub>2</sub>	60 68 80	76 82 99	Bimetalik katalizörlerin performansı monometalik olanlardan daha iyi sonuçlar vermiştir.
T: 90°C, P: 0,1 MPa süre: 6 s nGliserin/ nPt: 2400	Pt/AC + NaOH Pt/AC – bazsız	44,9 0	58,5 18,6	LA seçimliliği için KOH <NaOH <LiOH sonuçları kaydedilmiştir.

Gliserindeki hidroksil gruplarının aktivasyonu için bir baz kullanılması ve aktif metalin Lewis asit bölgesine eklenmesi reaksiyon hızını ve laktik seçimliliği artırmak için önemli roller oynar.

İstenilen oksidasyon reaksiyonları genellikle platin, paladyum, bizmut veya altın gibi çeşitli metaller tarafından katalize edilir (Razali ve Abdullah, 2017).

Yang ve diğerleri (2016), katalize edilen gliserinin dönüşümü için katalizör miktarının etkisini incelemek için çeşitli CuO / ZrO<sub>2</sub> katalizörleri tarafından bir azot atmosferi altında bazik çözelti içinde 0,2 g katalizör, NaOH/ gliserin molar oranı 1, reaksiyon süresi 6 saat ve 433 K sıcaklığında gerçekleştirmiş ve sonuçlar Tablo 1.5' de özetlenmiştir.

Bu deneysel sonuçlar, katalizör bileşim miktarının reaksiyonda önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Tablo 1.5'te gösterildiği gibi, katalizör olarak %5CuO / ZrO<sub>2</sub> kullanıldığında, gliserin %12,5 dönüşüm göstermiş ve ana ürün içerisinde gliserik asit, az miktarda oksalik asit, formik asit ile birlikte laktik asit bulunmaktadır (Yang ve diğ., 2016). Laktik asit, gliserik asit, formik asit, oksalik asit ve glikolik asit için seçimlilikler sırasıyla %82,9, %11,7, %4,2, %0,18 ve %0,65 olarak kaydedilmiştir.

Tablo 1.5. Gliserinin çeşitli miktardaki CuO / ZrO<sub>2</sub> katalizörleri üzerindeki laktik aside katalitik dönüşümü (Yang ve diğ., 2016)

<b>Katalizör</b>	<b>Gliserin Dönüşüm (%)</b>	<b>LA Seçimliliği (%)</b>
%5 CuO / ZrO <sub>2</sub>	12,5	82,9
%10 CuO / ZrO <sub>2</sub>	18,4	77,4
%15 CuO / ZrO <sub>2</sub>	33,3	86,5
%20 CuO / ZrO <sub>2</sub>	43,4	82,1
%30 CuO / ZrO <sub>2</sub>	67,5	85,0
%30 CuO / ZrO <sub>2</sub> -IM	52,7	78,7
%30 CuO / ZrO <sub>2</sub> -CP	26,1	59,8

Tablo 1.5. (Devam) Gliserinin çeşitli miktardaki CuO / ZrO<sub>2</sub> katalizörleri üzerindeki laktik aside katalitik dönüşümü (Yang ve diğ., 2016)

%45 CuO / ZrO <sub>2</sub>	68,3	77,9
%60 CuO / ZrO <sub>2</sub>	64,7	74,2

Katalizörlerde artan CuO konsantrasyonu ile gliserin dönüşümü kademeli olarak artış göstermiştir. Bu artışa rağmen, ürünlerdeki seçimliliklerde meydana gelen değişikliklerde belirgin bir eğilim gözlemlenmemiştir.

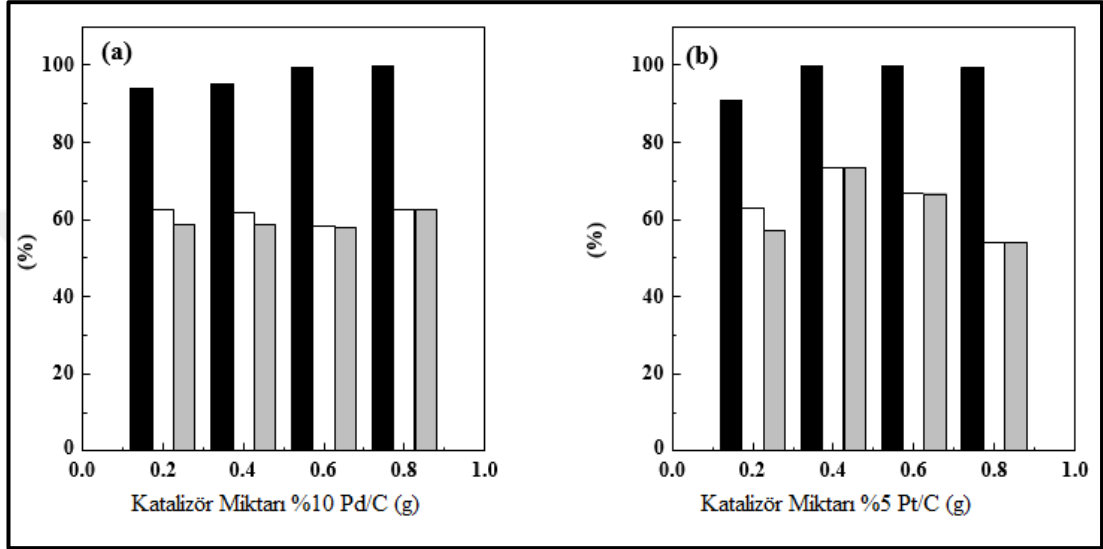
%30 CuO / ZrO<sub>2</sub> kullanıldığında, gliserin dönüşümü %67,5 ve laktik asit seçimliliği %85,0 iken, %45 CuO / ZrO<sub>2</sub> katalizöründe dönüşüm %68,3 ve seçimlilik %77,9'dur. Katalizör olarak %60 CuO / ZrO<sub>2</sub> kullanımı, gliserin dönüşümünü %64,7'ye ve laktik asit seçimliliğini %74,2'ye düşürmüştür.

Gliserin dönüşümünün %60 CuO / ZrO<sub>2</sub> katalizörü üzerinde azalması, ZrO<sub>2</sub> gözeneklerinin fazla CuO ile bloke edilmesinden ve katalizörün spesifik yüzey alanındaki azalmadan kaynaklanmıştır. Katalizör konsantrasyonundaki artış gliserik asit seçimliliğindeki artışa neden olmuştur, bunun nedeni fazla miktarda CuO, gliserinin gliseraldehite dehidrojenasyonunu ve gliserik aside daha fazla dönüşümünden meydana gelmiştir. Sonuçlar, gliserinin tüm katalizörler arasında laktik aside dönüştürülmesi için %30 CuO / ZrO<sub>2</sub>'nin en etkili olduğunu ortaya koymuştur (Yang ve diğ., 2016).

Reaksiyon koşullarının 100 ml 0,5 M gliserin çözeltisi, 230 °C, 3 saat olduğu Arcanjo ve arkadaşlarının (2017) yaptığı diğer bir çalışmada, %10 Pd / C ve %5 Pt / C katalizörlerinin miktarlarının etkisi Şekil 1.12'de gösterilmiştir. %10 Pd / C katalizörünün miktarı 0,2'den 0,8 g'a yükseltildiğinde dönüşümün %93,9-99,6 değerleri arasında arttığı ve LA'ya seçimliliğin (%62,6) aynı kalarak önemli ölçüde değişmediği gözlemlenmiştir. Verim değerlerinde de benzer bir eğilim kaydedilmiştir (%58,8-62,4) (Arcanjo ve diğ., 2017).



%5 Pt / C katalizörü de benzer bir davranış sergilemiştir. Katalizör miktarını 0,4'ten 0,8 g'a yükselmesi, dönüşüm değerlerinde (%99,8-99,4) önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Bununla birlikte, laktik asidin seçimliliği ve verimi sırasıyla %62,9-54,2 ve %57,1-53,9 değerleri arasında azalmıştır. Bu nedenle, %10 Pd/C ve %5 Pt / C kullanılan bu çalışmada diğer deneyler için 0,2 g Pd ve Pt' den 0,4 g katalizör miktarı tercih edilmiştir.



Şekil 1.11. Katalizör miktarının (g) gliserin dönüşümü % (■), % LA seçimliliği (□) ve Verim % LA (■) üzerine etkisi. (a) %10 Pd / C katalizörü ve (b)%5 Pt / C katalizörü (Arcanjo ve diğ., 2017)

Altın (Au), sıvı fazdaki alkolün oksijen tarafından oksidasyonu için mükemmel bir katalizördür ve genellikle yüksek aktivite, seçimlilik ve deaktivasyona karşı direnç gösterir. Purushothaman ve diğ. (2014) nanokristalin (nCeO<sub>2</sub>) üzerinde desteklenen monometalik Au (ağırlıkça %0,4) ve Pt (ağırlıkça %0,5) katalizör ve bimetalik (Au-Pt) (ağırlıkça %0,7) katalizörlerini araştırmışlardır.

Bimetalik katalizör sistemi, monometalik katalizöre göre %80 laktik asit seçimliliği ve %99 gliserin dönüşüm aktivitesi göstermiştir. Bimetalik sistemin sinerjisi aktif yerleri iyileştirir ve katalizörün daha yüksek seçimlilik ve stabilite göstermesini sağlar.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C ve ZrO<sub>2</sub> üzerinde platin içeriği (%0,6-5,0) arasında olan platin katalizörleri incelenmiştir. Elde edilen laktik asidin seçimliliği, katalizörün bileşimine bağlı olarak %34 ile 70 arasında, gliserin dönüşüm oranı %36-87 arasında değişmiştir.

Bununla birlikte ağırlıkça düşük yükte hazırlanan Au / Pt katalizörleri, yüksek laktik asit seçimliliğini başarıyla elde etmişlerdir. Ana katalizörün özellikleri, bimetalik katalizörlerin aktivitesini büyük ölçüde etkiler. Au – Pt nanoparçacık boyutu dağılımı, Au' nun Pt yüzeyi üzerine kaplanması kullanılan H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> çözeltisinin konsantrasyonuna bağlıdır (Razali ve Abdullah, 2017).

Lakshamanan ve diğ. (2013), kimyasal olarak indirgenmiş CeO<sub>2</sub> destekli altın nanoparçacık katalizörleri, ağırlıkça %1,3 ve %5 farklı yüklemeleri çökeltme yoluyla incelemiştir. Sonuçlar, ortalama altın parçacık boyutunun, artan katalizör / gliserin oranıyla arttığını göstermiştir. Katalizör / gliserin oranındaki artış, nanoparçacıklar arasında daha düşük çarpışma sıklığı ve katalizör taneciklerinin daha zayıf ayrılmasıyla sonuçlanmış, bu durum toplam mekanizma ile nano kristallerin büyümesini arttırmış ve laktik asidin seçimliliğinin azalmasına neden olmuştur (Razali ve Abdullah, 2017).

Katalizör hazırlama ve katalizör tekrar kullanılabilirliği için farklı tekniklerin etkisine değinmek için az sayıda çalışma yapılmıştır. Bu bağlamda, katalizör aktif faz dispersiyonunu geliştirmek için dikkate alınması gereken en önemli noktalardan biri uygun desteklerin seçilmesidir. Süzölmeye karşı dirençli olan ve istenen ürünü üretmede yüksek verimlilik ve seçimlilik sağlayabilen daha iyi tekrar kullanılabilirlik gösteren katalizörlerin geliştirilmesi acilen gereklidir.

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı, kullanım alanları ve birim maliyetleri düşürme hedefiyle, bu çalışmada son ürün olarak laktik asit seçilmiştir.

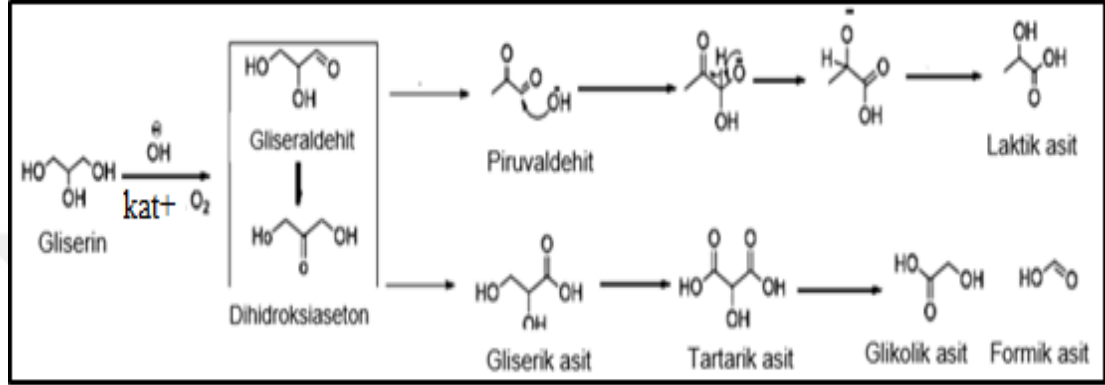
Çalışmanın amacı; gliserinden laktik asit üretimi sağlayabilecek, ılımlı koşullarda çalışan, yüksek seçimlilik ve verime sahip bir katalizör geliştirmek ve reaksiyon koşullarının incelenmesidir. Böylece hali hazırda kullanılan üretim yöntemleri yerine daha yeşil, daha verimli, yenilikçi ve yenilenebilir bir yöntem kazanılacaktır.

#### **1.4.3. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşmesinde sıcaklık etkisi**

Gliserin oksidasyonu ile laktik asit üretimi tepkimesinde laktik asit seçimliliği üzerinde sıcaklığın önemli bir etkisi vardır.

Sıcaklık parametresi tepkimenin gliserik asit ya da gliseraldehit üzerinden laktik aside doğru ilerlemesini belirler (Şekil 1.12).

Purushothaman ve diğ., (2014) yaptıkları çalışmada CeO<sub>2</sub> destekli bimetalik Au-Pt katalizörü ile standart koşullarda ve 30 dakika reaksiyon süresinde sıcaklığın etkisini incelemişler ve sonuçlar kaydedilmiştir.

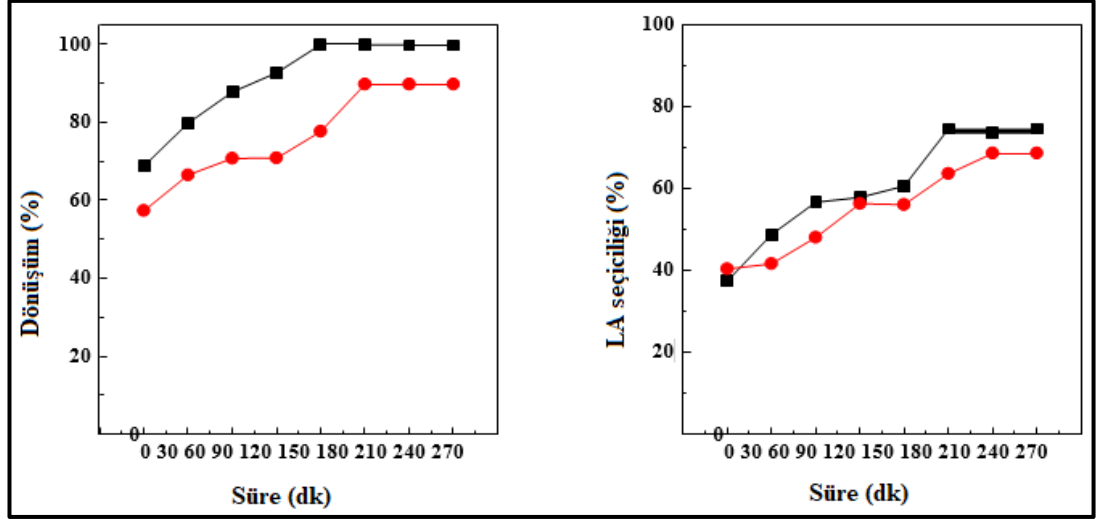


Şekil 1.12. Gliserinin laktik aside ve yan ürünlere dönüştürülmesi için önerilen reaksiyon yolu (Purushothaman ve diğ., 2014)

Sonuçlar incelendiğinde, sıcaklık artışının gliserin dönüşümünü arttırdığı görülmektedir. Gliserin dönüşme değeri 333 K' da %56 iken 373 K' da %99 olarak elde edilmiştir. Sıcaklık artışıyla laktik asidin seçimliliği de artış göstermiştir. Elde edilen bu veriler, gliseraldehit-laktik asit yolunun reaksiyon hızının, gliseraldehit-gliserik asit yolundan daha fazla sıcaklığa bağımlı olduğunu gösterir (Purushothaman ve diğ., 2014).

Arcanjo ve diğ., (2017)'nin yaptığı bir diğer çalışmada %10 Pd / C ve %5 Pt / C katalizörleri kullanmışlardır. Gliserin dönüşümü ve laktik asit verimi üzerindeki sıcaklık etkisi 4 saat boyunca iki sıcaklıkta (200 °C ve 230 °C), 0,4 g katalizör, NaOH / gliserin = 1,1 mol oranındaki deney koşullarında gözlenmiştir.

Bu çalışmada, kullanılan sıcaklık 230 °C olduğu için önceki çalışmalarda listelenen oluşması beklenen ürünlerin varlığı tespit edilmemiştir, bu da muhtemelen laktik asit ve oluşabilecek diğer bileşiklerin üretimi için uygun değildir (Arcanjo ve diğ., 2017).



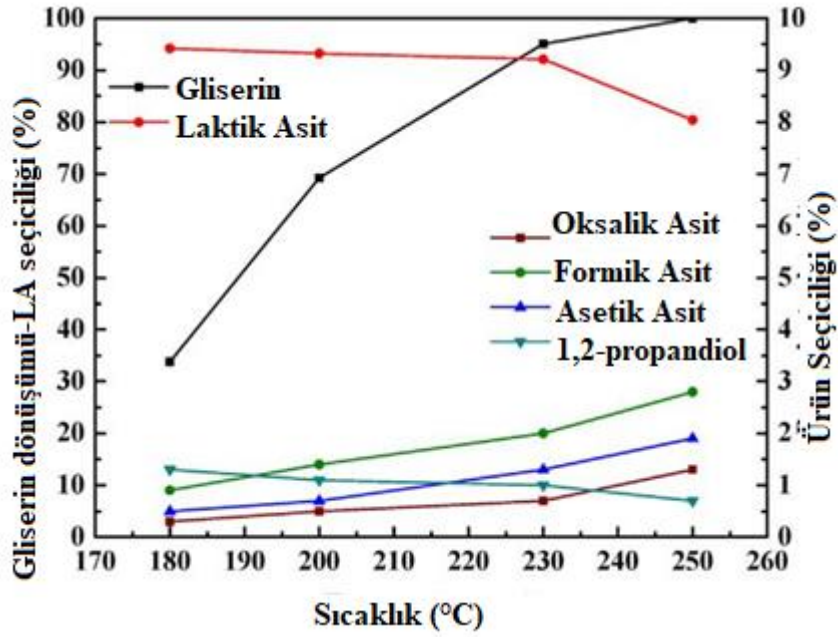
Şekil 1.13. %5 Pt / C katalizörü eşliğinde dönüşüm ve seçiciliğe reaksiyon sıcaklığı 200 °C (kırmızı), 230 °C (siyah) ve süresinin etkisi (Arcanjo ve diğ., 2017)

Diğer bir çalışma Yin ve arkadaşlarının 2018 yılında grafit üzerinde desteklenen Ni<sup>0</sup> nanoparçacıklarının gliserinin laktik aside katalitik dönüşümü için incelediği çalışmadır. Söz konusu katalizörün olumlu yönde katalitik aktiviteler sergilediğini ortaya çıkmıştır. Reaksiyon koşulları; 1,0 M gliserin konsantrasyonu, 1,1: 1 NaOH / gliserin mol oranı, 0,552 g katalizör miktarı ve 2 saatlik reaksiyon süresi ile gliserin sulu çözeltisi (100 ml) seçilmiştir.

Farklı reaksiyon sıcaklıklarında Ni<sub>0.3</sub> / grafit tarafından katalize edilen gliserinin hidrotermal dönüşümündeki gliserin dönüşümleri ve ürün seçimlilikleri Şekil 1.14'te gösterilmektedir. Reaksiyon sıcaklıklarının 180 ile 250 °C arasında artmasıyla gliserin dönüşümleri %33,8'den %100'e artış gösterirken laktik asit seçimliliği %94,2'den %80,4'e düşmüştür.

Oksalik asit, formik asit, asetik asit ve 1,2-propandiol gibi yan ürünlerin seçimliliği %3'ten az gözlenmiştir. Oksalik asit, formik asit, asetik asit ve 1,2-propandiol gibi yan ürünlerin seçimliliği %3'ten azdır.

Sonuçlar, yüksek reaksiyon sıcaklığının gliserinin laktik aside katalitik dönüşümünü desteklediğini ortaya koyarken seçimliliği olumsuz yönde etkilemiştir. Bu verilere göre söz konusu katalizör ve reaksiyon koşullarında 250 °C'den düşük sıcaklıklar önerilmiştir (Yin ve diğ., 2018).



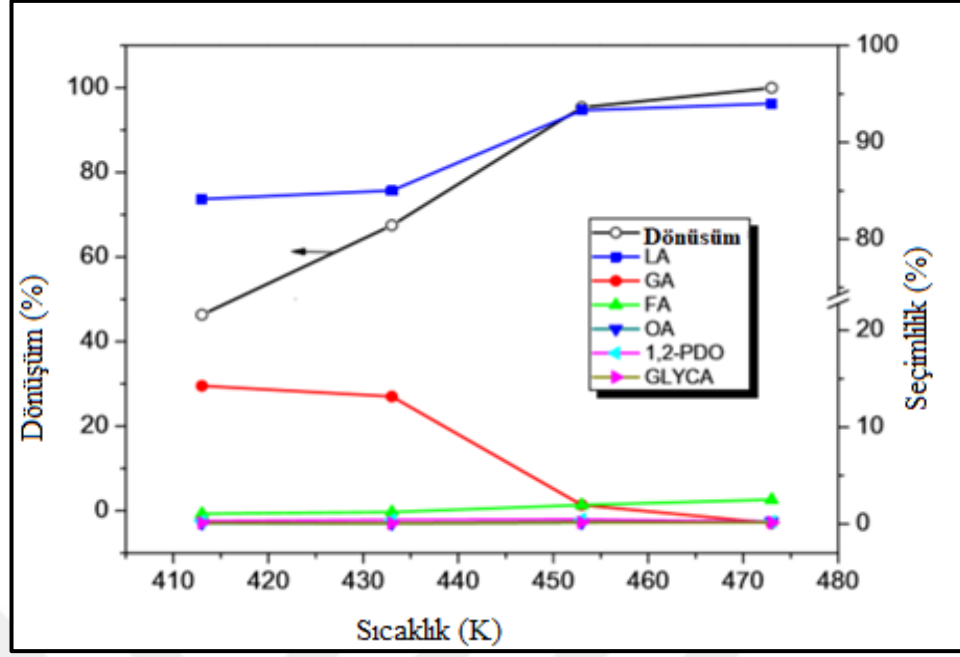
Şekil 1.14. Reaksiyon sıcaklığının  $Ni_{0,3}$  / grafit katalizörü ile gliserinin dönüşümünde etkisi (Yin ve diğ., 2018)

Bir diğer çalışmayı Yang ve çalışma arkadaşları (2016) gerçekleştirmişlerdir. İşlem parametrelerinin gliserinin dönüşümü üzerindeki etkilerini araştırmak için katalizör olarak %30 CuO / ZrO<sub>2</sub> seçilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak gliserin dönüşümünün ve ürün seçiciliğinin sonuçları Şekil 1.15'te gösterilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 413 K'den 473 K'ye yükseltirken gliserin dönüşümü %46,4'ten %100'e çıktığı gözlemlenmiştir.

Laktik asit seçiciliği %84,1'den %94,1'e artış göstermiştir. Bu sonuçların aksine, gliserik asit için seçicilik %14,3'ten %0,1'e düşmüştür.

Sonuçlar, laktik asit için seçiciliğin, gliseraldehitin laktik aside ve gliserik aside karşı iki paralel reaksiyonunun oranlarının bir fonksiyonu olduğunu ve daha yüksek sıcaklıkların laktik aside dönüşümü desteklediğini göstermektedir.

Gliserinin gliseraldehide doğrudan hidrojen giderme reaksiyonu endotermiktir ve yüksek denge dönüşümleri elde etmek için sıcaklığın yüksek olması gerekmektedir. 453 K üzerindeki sıcaklıklarda hem gliserin dönüşümünde hem de laktik asit veriminde sadece küçük değişiklikler vardı; bu nedenle bu katalizör ile diğer çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığı 453 K'de sabitlenmiştir (Yang ve diğ., 2016).



Şekil 1.15. Reaksiyon sıcaklığının, gliserin dönüşümünde %30 CuO / ZrO<sub>2</sub> katalizörü varlığında etkisi (reaksiyon koşulları; 0,2 g katalizör, 10 ml gliserin çözeltisi (1,4 M), NaOH / gliserin molar oranı = 1, 6 saat) (Yang ve diğ., 2016)

#### 1.4.4. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşümünde reaksiyon süresinin etkisi

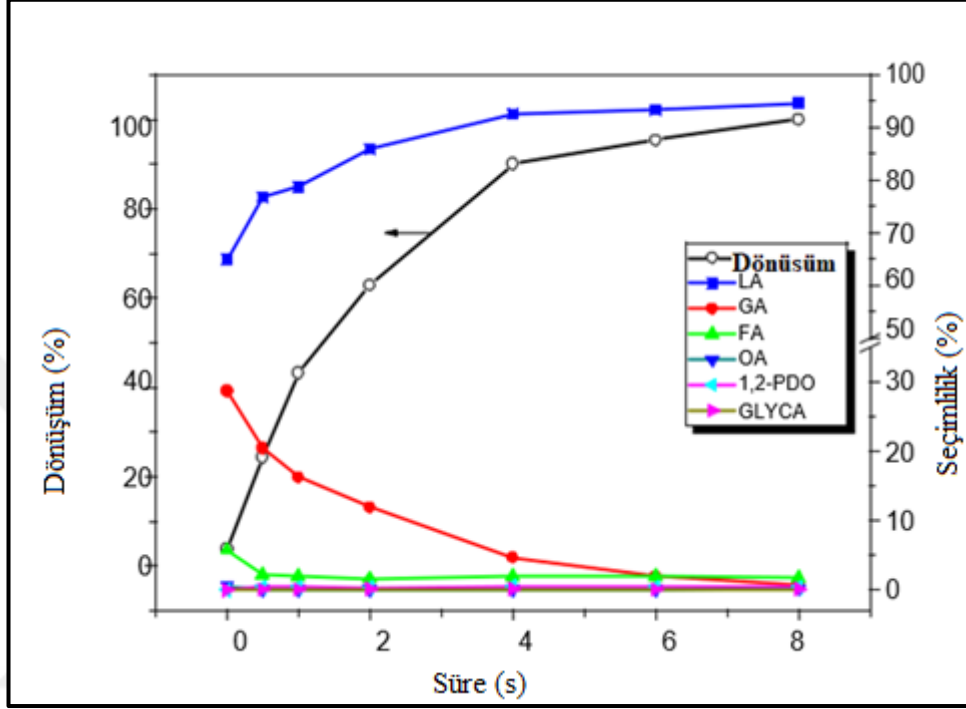
Bimetalik Au – Pt / nCeO<sub>2</sub> katalizörü kullanılarak gliserik asit ve laktik asit ile katalitik deneylerde süre parametresi denenmiştir (Purushothaman ve diğ., 2014). Tüm katalitik deneyler için oksidasyon ile tartarik asit, glikolik asit, asetik asit ve formik asit gibi ürünlerinin oluşumu gözlenmiştir.

Bunların gliserik asit veya laktik asit reaksiyon yollarından birinde (Şekil 1.12.) oluşup oluşmadığına dair bulgular elde etmek için, başlangıç malzemeleri olarak gliserik asit ve laktik asit seçilerek deneyler yapılmıştır.

Gliserin ile katalitik bir deneyde tipik bir reaksiyon süresi olan 30 dakikada reaksiyon sonucunda laktik asit dönüşümü gözlenmemiştir. Süreler uzatılarak 3,5 saat denenmiş ve %5 laktik asit dönüşümü ile sonuçlanmıştır.

Sonuçlara göre, laktik asit daha fazla oksidasyon reaksiyonlarına eğilimlidir, ancak düşük reaksiyon oranlarından dolayı gliserin oksidasyon reaksiyonu için standart reaksiyon zamanında (30 dakika) dönüşüm ihmal edilebilir düzeydedir.

Yang ve diğ., (2016)'nın yaptığı çalışmada 453 K'de %30 CuO / ZrO<sub>2</sub> üzerinde reaksiyon süresi incelenmiştir. Reaksiyon başlangıcında, 453 K' de gliserin dönüşümü %3,9' dur ve oluşan ana ürünler ve seçimlilikleri sırasıyla laktik asit, gliserik asit, formik asit %64,9, %28,7, %5,8 olarak kaydedilmiştir.



Şekil 1.16. Reaksiyon süresinin gliserinin %30 CuO ZrO<sub>2</sub> katalizörü üzerindeki dönüşümüne etkisi (reaksiyon koşulları; 0,2 g katalizör, 10 ml gliserin çözeltisi (1,4 M), NaOH / gliserin molar oranı = 1, 4 MPa N<sub>2</sub>, 453 K) (Yang ve diğ., 2016)

Sonuçlara bakıldığında dönüşümün, ilk ısınma sırasında hedef reaksiyon sıcaklığına kadar gerçekleştiğini göstermektedir. Uzun süreli reaksiyon süresi ile laktik asit için seçimlilik yavaş yavaş artış gösterirken, gliserik asit ve formik asit için seçimlilikler azalmıştır.

Böylelikle daha uzun reaksiyon sürelerinin laktik asit oluşumunu desteklediği ve bu katalizör için seçilen sürenin 8 saat olması gerektiği sonucuna varılmıştır (Yang ve diğ., 2016).

Yin ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada (2018), Ni/grafit katalizörleri üzerinde farklı reaksiyon süreleri incelenmiştir.

Reaksiyon koşulları olarak gliserin: 1,0 M, NaOH / gliserin mol oranı 1,1: 1, katalizör miktarı 0,552 g ve reaksiyon sıcaklığı 230 °C gliserin sulu çözeltisi 100 ml olarak hazırlanmış reaksiyon süreleri 1 ile 4 saat aralığında seçilmiştir.

Şekil 1.17’de, farklı reaksiyon zaman periyotları için 230 °C’de Ni / grafit katalizörleri üzerindeki gliserin dönüşümleri ve ürünlerin seçimlilikleri gösterilmiştir.

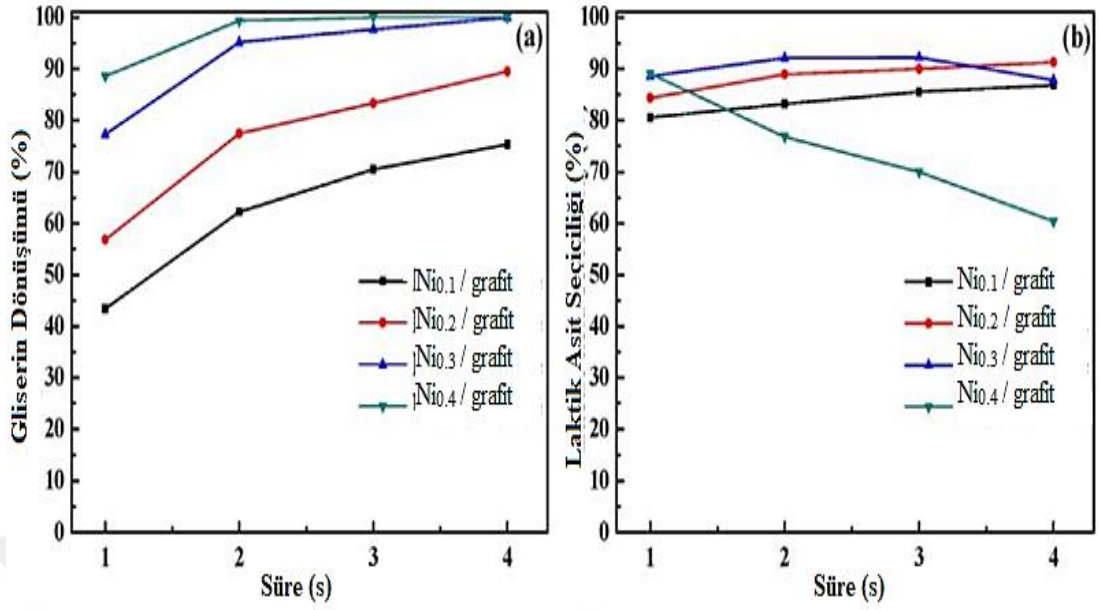
Katalizörler olarak Ni<sub>0.1</sub> / grafit, Ni<sub>0.2</sub> / grafit, Ni<sub>0.3</sub> / grafit ve Ni<sub>0.4</sub> / grafit kullanıldığında, reaksiyon sürelerinin 1 ile 4 saat arasında uzatılmasıyla gliserin dönüşümleri Tablo 1.6’da verilmiştir. Katalizörler arasında Ni<sub>0.3</sub>/ grafitin kullanıldığı dört saatlik reaksiyon sonucunda %77,3-99,9 gliserin dönüşüm aralığı ile, %92,2 laktik asit seçimliliği kaydedilmiştir.

Tablo 1.6. Farklı sürelerde Ni / grafit katalizörleri üzerinde dönüşüm ve seçimlilik değerleri (Yin ve diğ., 2018)

<b>Katalizör</b>	<b>Süre (s)</b>	<b>Gliserin Dönüşümü (%)</b>	<b>Laktik asit Seçimliliği (%)</b>
Ni <sub>0.1</sub> / grafit	4	43,4 -75,3	86,8
Ni <sub>0.2</sub> / grafit	4	56,8-89,5	91,3
Ni <sub>0.3</sub> / grafit	3	77,3-99,9	92,2
Ni <sub>0.4</sub> / grafit	1	88,6-100	89,2

Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerde, oksalik, formik, asetik asit ve 1,2-propandiol seçimlilikleri sırasıyla %5’in altında kaydedilmiştir. Ni<sub>0.3</sub> / grafit katalizörünün varlığında laktik asit seçimlilikleri 2-3 saat reaksiyon süresinden sonunda %95,1-97,6 aralığında ve gliserin dönüşümleri %92 olarak gözlemlenmiştir. Diğer Ni / grafit katalizörleri ile karşılaştırıldığında, Ni<sub>0.3</sub> / grafit katalizörü, gliserinin laktik aside hidrotermal dönüşümü için daha geniş bir reaksiyon süresi içinde yüksek katalitik aktivite sergilemiştir (Yin ve diğ., 2018).



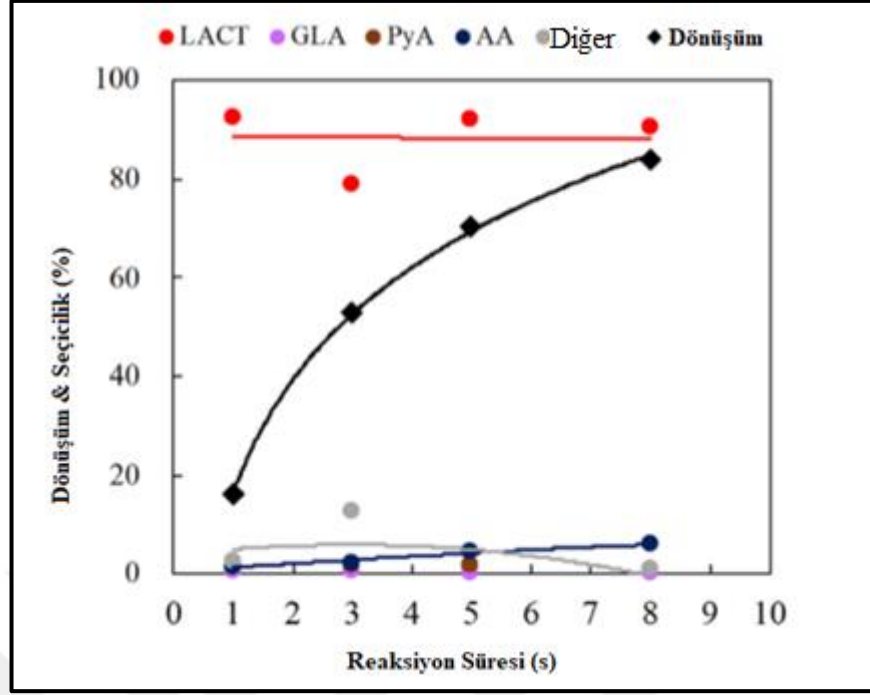


Şekil 1.17. Ni/grafit katalizörü eşliğinde reaksiyon süresinin gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi (Yin ve diğ., 2018)

Feng ve diğerlerinin (2020) yaptığı çalışmada, Pt / L-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizörü hazırlanmış ve ilk kez LA' nın tek adımda sentezi için uygulanmıştır. Farklı tepkime sürelerinde katalizör etkinliği incelenmiştir. Ağırlıkça farklı Pt yüklerine sahip Pt / L-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizörü 413 K sıcaklıkta incelenmiştir. Ağırlıkça 0,1 Pt yüklendiğinde, LA %90'ın üzerinde seçimlilik ile üretilmiştir. Pt yüklemesi arttıkça, LA seçimliliği yavaş yavaş azalırken gliserin dönüşümünde artış gözlenmiştir.

Ağırlıkça 0,5 Pt / L-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durumunda, reaksiyon süresinin 3 saatten 8 saate çıkarılması, LA veriminin %91 seçimlilik ile %76'ya çıkmasına neden olmuştur (Şekil 1.18). İncelenen reaksiyon koşulları; katalizör 150 mg, gliserin 3 mmol, su 10 ml, 413 K, O<sub>2</sub> akışı 0,5 MPa şeklindedir.

Şekilde verilen sonuçlara bakıldığında, istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu azaltmak için asitle katalizlenen reaksiyonda, C-C bağı bölünmesinin ve reaksiyon oranlarının dengeli bir şekilde kontrol edilmesinin, gerekli olduğunu düşündürmektedir (Feng ve diğ., 2020).



Şekil 1.18. 0,5 Pt / L-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizörü üzerinde LA' nın tek kap sentezinde zaman akışı (Feng ve diğ., 2020)

#### 1.4.5. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşümünde farklı baz etkisi

Zhang ve arkadaşları (2016), atmosfer basıncında alkali sulu çözeltide (Pt / AC) katalizörü üzerinde laktik asit üretmek için gliserin oksidasyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bir bazın kullanımı, LA' ya gliserin oksidasyonunda önemli bir faktördür, bu nedenle alkali ortam tipinin, Pt / AC katalizörü üzerindeki gliserin oksidasyonunun performansı üzerindeki etkisi araştırılmış ve sonuçlar Tablo 1.7' de özetlenmiştir.

Deneyleerde üç alkali metal hidroksit lityum hidroksit, soydum hidroksit, potasyum hidroksit (LiOH, NaOH ve KOH) ve baryum hidroksit Ba(OH)<sub>2</sub> kullanılmıştır. Diğer hidroksitler zayıf çözünürlükleri nedeniyle reaksiyonlarda kullanılmamıştır.

Baz olarak LiOH seçildiğinde, 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda gliserin dönüşümü %60,4 ve LA seçimliliği %60,1 ölçülmüştür; bu değerler dört alkali baz arasında en yüksek oranları vermiştir. NaOH bazı eklendiğinde gliserin dönüşümü ve LA seçimliliği sırasıyla %62,6 ve %51,2 olarak kaydedilmiştir.

KOH sulu çözeltisinde, gliserin dönüşümü LiOH ve NaOH ile bazları ile benzer sonuçlar vermiş, ancak LA seçimliliğini olumsuz etkileyerek %43,3'e düşürmüştür.

Ba(OH)<sub>2</sub>, çok daha düşük gliserin dönüşümü (%41,8) ve LA seçimliliği (%24,8) göstermiştir.

Önceki üç hidroksit, Ba(OH)<sub>2</sub>'den daha düşük elektrik yüküne, daha düşük molekül ağırlığına ve daha küçük bir yapıya sahiptir; bu özellikler de reaksiyon çözeltisinde ayrılmalarını ve hızla hareket etmelerini sağlayarak reaksiyon ağlarını desteklemek için ayrılmış hidroksil iyonları sağlar. Bunun aksine, Ba(OH)<sub>2</sub>'nin daha yüksek elektrik yükü ve daha büyük iyon yarıçapına sahiptir. Bu nedenle, LA üretiminde gliserin dönüşümü ve seçimlilik yüzdeleri için alkali metal hidroksitler (LiOH, NaOH ve KOH), Ba(OH)<sub>2</sub>'den daha iyi sonuçlar verir.

Üç alkali metal hidroksit benzer gliserin dönüşümleri gösterse de LA seçimlilikleri KOH < NaOH < LiOH sırasıyla açık bir şekilde farklılık göstermiştir. Bu, metal iyonlar tarafından oksidasyon reaksiyonu davranışı üzerinde önemli bir etki bıraktığı mekanizmayı önermektedir (Zhang ve diğ., 2016).

Tablo 1.7. Pt/Ac katalizörü üzerinde farklı bazların gliserin oksidasyon reaksiyonu üzerine etkisi (Zhang ve diğ., 2016)

Baz	nBaz / nGliserin	Dönüşüm (%)	Laktik Asit Seçimliliği (%)
LiOH	2	60,4	60,1
NaOH	2	62,6	51,2
KOH	2	63,4	43,3
Ba(OH) <sub>2</sub>	1	41,8	24,8

#### 1.4.6. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşmesinde NaOH/Gliserin mol oranı etkisi

Purushothaman ve diğ. (2014), bir CeO<sub>2</sub> desteği üzerinde monometalik ve bimetalik Au ve Pt bazlı katalizörler kullanılarak oksidatif koşullar altında gliserinin dönüşümünü incelemiştir. Au-CeO<sub>2</sub> katalizörü aldehitler, ketonlar ve alkoller için etkili bir oksidasyon katalizörü olduğu için tercih edilmiştir.

Reaksiyonlar baz kullanılmayan ortamlarda gerçekleştirildiğinde ürün karışımlarında önemli miktarlarda ara maddelere (gliseraldehit, piruvaldehit) rastlanmıştır.

İki bileşenin önerilen reaksiyon dizisine (Şekil 1.12) olası katılımını daha fazla değerlendirmek için, gliseraldehit veya piruvaldehit ile deneyler standart koşullarda 373 K, NaOH/ Gliserin mol oranı: 4, Au–Pt/nCeO<sub>2</sub> katalizörü ve oksijen varlığında gerçekleştirilmiştir. Gliseraldehit için, yarım saat sonra tam dönüşüm gerçekleşmiş ve %65-70'e kadar bir laktik asit seçimliliği gözlenmiştir. Reaksiyon sonunda glikolik asit (%4), formik asit (%4) gibi ürünler de gözlenmiştir.

NaOH/gliserin farklı mol oranları denendiğinde mol oranı arttıkça dönüşüm yüzdesinin arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca mol oranının artması oluşan laktik asidin seçimliliğini de olumlu yönde etkilemiştir. Dolayısıyla laktik asit oluşumu aslında bir oksidasyon katalizörüne gerek kalmadan baz katalizli bir yol içermektedir (Purushothaman ve diğ., 2014). Kullanılan baz miktarının dönüşüm ve seçimlilik üzerine etkisi Tablo 1.8' de verilmiştir.

Sonuçlara genel olarak bakıldığında gliserinin laktik aside dönüştürülmesine yönelik reaksiyon mekanizmasının bir oksidasyon ve dehidrasyon adımı gerektirdiği sonucuna varılmıştır (Şekil 1.12' deki reaksiyon mekanizmasında gösterildiği gibi).

Tablo 1.8. Baz miktarının bimetalik Au-Pt/nCeO<sub>2</sub> katalizörü performansı üzerine etkisi (Purushothaman ve diğ., 2014)

<b>Deneyler</b>	<b>NaOH/Gliserin (mol/mol)</b>	<b>Dönüşüm (%)</b>	<b>LA Seçimlilik (%)</b>
<b>1</b>	0	25	19
<b>2</b>	2	60	65
<b>3</b>	4	99	80

Arcanjo ve arkadaşlarının (2017) gerçekleştirdiği diğer bir çalışmanın amacı gliserinin laktik aside dönüşüm mekanizmasında Pd / C ve Pt / C'nin katalitik performansını araştırmaktır. Katalizör varlığı, katalizör miktarı, NaOH / gliserin molar oranı, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi işlem koşulları sistematik olarak incelemiştir.

Katalizörlerin incelenen örneklerin katalitik aktivitesini düzenleyen faktörleri daha iyi anlamak için çeşitli deneysel tekniklerle karakterizasyonları sağlanmıştır.

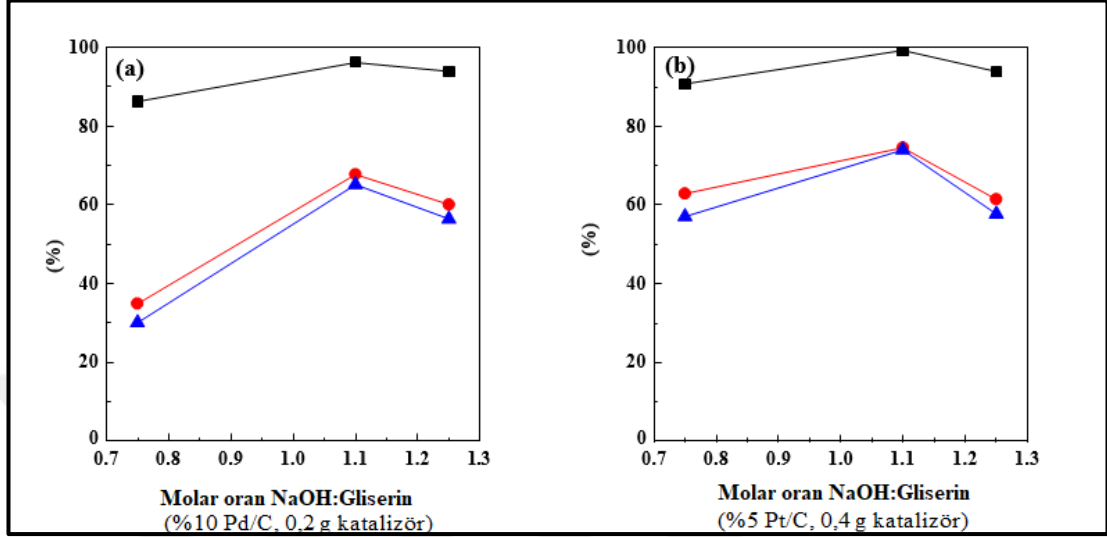
Oksidasyon reaksiyonu, indirgeyici veya inert koşullar altında bir hidrojen giderme aracı ile, oksitleyicilerle veya elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Dehidrasyon genellikle asidik koşullar gerektirir, ancak literatürde alkali ortamda birçok gliserin reaksiyonu bildirilmiştir. Ortamdaki baz, piruvaldehitin laktik aside dönüşümünü destekleyen faktörlere bağlı laktik asit oluşumunu hızlandırır ve dengeyi laktik asit oluşumuna doğru kaydırır (Arcanjo ve diğ., 2017).

Söz konusu çalışmada %10 Pd / C ve %5 Pt / C katalizörleri için NaOH / gliserin mol oranının etkisi Tablo 1.9' da verilmiştir. 0,75'lik bir molar oran kullanılarak gliserin dönüşüm değerleri sırasıyla %10 Pd / C ve %5 Pt / C katalizörleri kullanılarak %86 ve %90 ölçülmüştür. Oranı 1,25'e kadar arttırıldığında, elde edilen dönüşümler daha yüksektir ve her iki örnek için de yaklaşık %93 civarındadır. Bununla birlikte, en yüksek gliserin dönüşümü, 1,1 molar oranında %10 Pd / C ve %5 Pt / C katalizörleri için sırasıyla %96 ve %99 olarak kaydedilmiştir.

Tablo 1.9. %10 Pd / C ve %5 Pt / C katalizörleri için baz oranının dönüşüm üzerindeki etkisi (Arcanjo ve diğ., 2017)

<b>Katalizör</b>	<b>NaOH/ gliserin mol oranı</b>	<b>Gliserin Dönüşümü (%)</b>
<b>%10 Pd / C</b>	0,75	86
	1,1	96
	1,25	~93
<b>%5 Pt / C</b>	0,75	90
	1,1	99
	1,25	~93

Reaksiyon koşullarının 230 °C ve 3 saat olduğunu deneyde, molar oranın 1,1'den 1,25'e çıkarılmasıyla, laktik asidin seçimliliğinde bir azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuçların grafiğe dökülmüş hali Şekil 1.19' da gösterilmiştir.



Şekil 1.19. Molar oranın %10 Pd / C ve %5 Pt / C üzerinde %dönüşüm (■), %seçimlilik LA (●) ve %verime LA (▲) etkisi (Arcanjo ve diğ., 2017)

Literatürdeki talebe göre sunulan sonuçlar umut vericidir, paslanmaz çelik reaktörlerin şiddetli korozyonunu en aza indirmek için daha düşük OH konsantrasyonu ve daha düşük reaksiyon sıcaklıkları gibi daha az korozif koşullar altında çalışabilen aktif katalizörlerin geliştirilmesi, endüstriyel üretimde kullanıma uygun prosesler için gereklidir (Arcanjo ve diğ., 2017).

Yin ve diğerlerinin (2018), gliserin konsantrasyonunun ve NaOH / gliserin mol oranının Ni/grafit katalizörleri üzerine etkisi incelediği çalışma sonuçları Tablo 1.10'da görüldüğü gibi kaydedilmiştir. Gliserinin katalitik dönüşümü, gliserin konsantrasyonlarını artırarak (0,5-3,0) 1,1: 1 NaOH / gliserin mol oranı ile 2 saat 230 °C' de 0,552 g Ni<sub>0.3</sub> / grafit katalizör tarafından katalize edildiğinde, gliserin dönüşümleri %98,9'dan %76,5'e, laktik asit seçimlilikleri %93,1'den %76,6'ya düşmüştür.

NaOH/gliserin mol oranı 1,0'dan 1,5' a yükseltildiğinde gliserin dönüşümleri %94,1'den %99,0'a yükselmiştir. Ölçülen tüm yan ürünlerin seçimliliği %2,5'in altında kaydedilmiştir.

Sonuçlar, düşük bir gliserin konsantrasyonu kullanıldığında, gliserinin laktik aside dönüştürülmesi için yeterli Ni<sup>0</sup> aktif bölgelerinin mevcut olduğunu ve yüksek bir laktik asit verimi verdiğini ortaya koymuştur (Yin ve diğ., 2018). Elde edilen verilere yüksek NaOH / gliserin mol oranının gliserin dönüşümünü laktik aside dönüştürdüğünü göstermiştir.

Tablo 1.10. Gliserin ve NaOH konsantrasyonlarının Ni<sub>0,3</sub>/grafit katalizörü ile gliserinin hidrotermal dönüşümü üzerindeki etkisi (Yin ve diğ., 2018)

Gliserin (mol L <sup>-1</sup> )	NaOH (mol L <sup>-1</sup> )	Gliserin Dönüşümü (%)	Laktik Asit Seçimliliği (%)
0,5	0,55	98,9	93,1
1,0	1,1	95,1	92,1
2,0	2,2	88,3	83,6
3,0	3,3	76,5	76,6
1,0	1,0	94,1	91,4
1,0	1,3	97,0	90,0
1,0	1,5	99,0	89,4

#### 1.4.7. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşmesinde basıncın etkisi

Purushothaman ve diğerlerinin 2014 yılında yaptığı çalışmada oksijen basıncının Au–Pt/nCeO<sub>2</sub> katalizörü üzerinde ürün seçimliliğine etkisi belirlenmiş, yüksek basınçlı otoklav reaktörü kullanılmış ve sonuçlar Tablo 1.11’de verilmiştir.

Tabloda görüldüğü gibi, atmosferik koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonlar, 3 saat reaksiyon sonunda sadece %10 gliserin dönüşümü sağlamıştır, ancak laktik aside karşı %99 seçimlilik vermiştir (Purushothaman ve diğ., 2014).

Katalitik işlemden ilk adım gliserinin gliseraldehite ilk oksidasyonunun destek tarafından katalizlenmesidir.

CeO<sub>2</sub> ile gliserinin gliseraldehite stokiyometrik oksidatif dehidrojenasyonu için, bir mol gliserin için iki mol CeO<sub>2</sub> gereklidir. Tipik bir reaksiyon için, maksimum % 17 mol gliserin dönüşümü mümkündür. Ek olarak, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün moleküler oksijen ile yeniden aktivasyonu eşzamanlı olarak meydana gelebilir ve bu da daha yüksek gliserin dönüşümlerine yol açabilmektedir. Gerçek dönüşüm, muhtemelen kinetik sınırlamalar nedeniyle, %10 mol civarındadır ve maksimum seviyelerin oldukça altındadır.

Termodinamik olarak çok daha az tercih edilse de oksidatif bir hidrojen giderme reaksiyonu yerine alkol dehidrojenasyonunun meydana gelmesi mümkündür. Gliserinin doğrudan dehidrojenasyon reaksiyonu endotermiktir ve yüksek denge dönüşümleri elde etmek için yüksek sıcaklıklar gerektirir. Oksijen basıncından 0 ila 5 bar arasındaki artış gliserin dönüşümünün artmasına yol açmıştır ve kantitatif olarak gliserin dönüşümü, 5 barda 30 dakika ve 3 barda 1 saat sonunda gerçekleşebilmiştir.

Oksijen varlığında laktik asit seçimliliği dar bir aralık olan %74-80 mol civarındadır. Laktik asit seçimliliği, gliseraldehidin (i) laktik aside ve (ii) gliserik aside (Şekil 1.12.) iki paralel reaksiyonunun kısmi oranları ile belirlenmektedir. Önerilen reaksiyona bakıldığında daha yüksek oksijen basınçlarında gliseraldehitten gliserik aside istenmeyen yolun gerçekleşmesi beklenir, bu da daha yüksek oksijen basınçlarında daha düşük bir laktik asit seçimliliğine yol açmaktadır (Purushothaman ve diğ., 2014).

Tablo 1.11. Bimetalik Au-Pt / CeO<sub>2</sub> katalizörü için oksijen basıncının katalizör performansı üzerine etkisi (Purushothaman ve diğ., 2014)

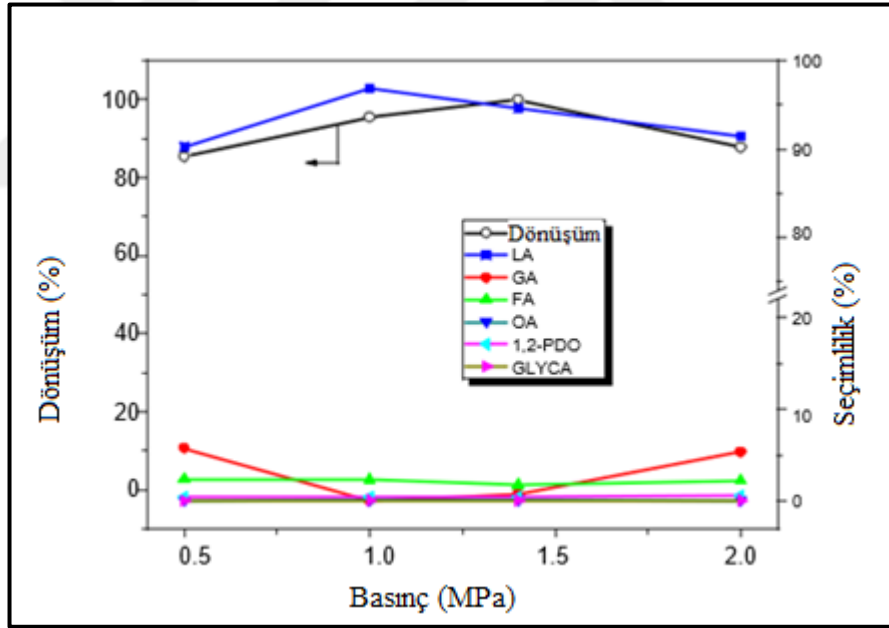
	<b>P(O<sub>2</sub>)</b>	<b>Süre (s)</b>	<b>Gliserin Dönüşümü (%)</b>	<b>LA Seçimliliği (%)</b>
<b>1</b>	0	3,0	10	99
<b>2</b>	1	1,0	55	77
<b>3</b>	3	0,5	53	76
<b>4</b>	3	1,0	99	74
<b>5</b>	5	0,5	99	80



Yang ve arkadaşları (2016) %30 CuO / ZrO<sub>2</sub> katalizörü kullanarak, reaksiyon koşulları; 0,2 g katalizör, 10 ml gliserin çözeltisi, NaOH / gliserin mol oranı:1, 453 K, 8 saat reaksiyon koşulunda farklı basınçların etkisini incelemek için deneyler yapmışlardır. Tüm reaksiyonlar, mekanik bir karıştırıcı ile donatılmış 35 mililitrelik paslanmaz çelik bir otoklavda gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon basıncının gliserin dönüşümü üzerindeki etkisi Şekil 1.20' de özetlenmiştir. Şekildeki grafikte görüldüğü gibi, azot (N<sub>2</sub>) basıncı 0,5'ten 1,4 MPa' ya yükseltildiğinde, gliserin dönüşümü kademeli olarak %85,3'ten %100'e yükselmiştir.

Basıncı 2 MPa olduğunda gliserin dönüşümü %87,7' ye düşer. Bu sonuçlara göre laktik asit için seçicilik basınç ile önemli ölçüde değişiklik göstermemiştir. Bu nedenle, diğer deneylerde, reaksiyon basıncı 1,4 MPa olarak sabitlenmiştir (Yang ve diğ., 2016).



Şekil 1.20. Reaksiyon basıncının gliserinin dönüşümünde %30 CuO / ZrO<sub>2</sub> katalizörü üzerindeki etkisi (Yang ve diğ., 2016)

#### 1.4.8. Gliserinin laktik aside katalitik dönüşümünde farklı destek etkisi

Genel olarak, gliserin oksidasyon reaksiyonunda ürün dağılımı, ürün seçiciliği ve katalizörün uzun ömür stabilitesini etkileyen en önemli parametreler;

(1) Reaksiyon ortamında NaOH varlığı, (2) farklı katalizör hazırlama yöntemleri, (3) metal nanoparçacıklarının parçacık büyüklüğü, (4) desteğin temel veya asidik özellikleri, (5) mono-metalik yerine iki veya çok metalik nanoparçacıkların uygulanmasıdır (Kiakalaieh ve diğ., 2018).

Tablo 1.12’ de farklı metal destekli katalizörler üzerine gliserinin katalitik oksidasyonu ile ilgili daha önceki çalışmaların bazı sonuçlarını özetlenmektedir.

Araştırma çalışmaları bu tabloda sınıflandırılmıştır. Tüm çalışmalar temel ve bazsız ortamlardan oluşan iki ana gruba ayrılarak ve her bölüm mono-metalik, bi-metalik, çok metalik ve diğer katalizörlerin alt bölümlerini içermektedir. Bu tablodaki araştırmalar çeşitli koşullarda yapılan çalışmaların karşılaştırmasını kolaylaştırmıştır.

Soy metallerin elde edilen istenen ürünler üzerindeki etkisi bu sonuçlardan açıkça görülebilir. Ayrıca hem temel hem de bazsız ortamlarda karbon nanotüpler (CNT) üzerinde desteklenen mono- (Pt veya Pd) ve bi-metalik (Pt-Cu) bazlı katalizörlerin katalitik aktivitesini karşılaştırılmıştır.

Tablo 1.12. Bazlı ve bazsız ortamlarda gliserinin farklı desteklenen katalizörler üzerinde katalitik oksidasyonu (Kiakalaieh ve diğ., 2018)

			<b>Katalizör</b>	<b>Reaksiyon koşulları</b>	<b>Dönüşüm (%)</b>	<b>Seçimlilik (%)</b>
Bazlı Ortam	Mono-Metalik	Altın Destekli	%1 Au/C	0,3 M Gly, NaOH/Gly=4 303 K, 20s, O <sub>2</sub> (0,3 MPa)	100	92
Bazlı Ortam	Mono-Metalik	Altın Destekli	Au/TiO <sub>2</sub>	333 K, 145 dk, 1 MPa O <sub>2</sub>	83	61
Bazlı Ortam	Mono-Metalik	Altın Destekli	Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300 cm <sup>3</sup> kesikli reaktör, 333 K, 5s, 0,6 MPa O <sub>2</sub>	77	30
Bazlı Ortam	Mono-Metalik	Altın Destekli	Au/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	363 K, NaOH/Gly=2, 6 bar O <sub>2</sub>	93	45

Tablo 1.12.(Devam) Bazlı ve bazsız ortamlarda gliserinin farklı desteklenen katalizörler üzerinde katalitik oksidasyonu (Kiakalaieh ve diğ., 2018)

Bazlı Ortam	Mono-Metalik	Platin Destekli	%1 Pt/C	0,3 M GLY, NaOH/Gly=4, 4s, O <sub>2</sub> (0,3 MPa)	81,6	50
Bazlı Ortam	Mono-Metalik	Platin Destekli	%1Pt/CNT	333 K,7s, 6 bar O <sub>2</sub>	88	60
Bazlı Ortam	Mono-Metalik	Platin Destekli	%1Pt-%0,65Cu/CNT	333 K,7s, 6 bar O <sub>2</sub>	90	56
Bazlı Ortam	Mono-Metalik	Paladyum Destekli	%5 Pd/C	%10 Gly, 333 K, %30 NaOH, 5s, O <sub>2</sub> (0.1 MPa)	100	70
Bazlı Ortam	Bi-Metalik		Au-Pd/C	100 ml reaktör, 323 K, 4s, 0,3MPa O <sub>2</sub>	90,4	71,1
Bazlı Ortam	Bi-Metalik		Au-Pd/TiO <sub>2</sub>	50 cm <sup>3</sup> reaktör, 333 K, 4s, 1 MPa O <sub>2</sub>	100	52,7
Bazlı Ortam	Bi-Metalik		Au-Pt/C	1,5 M Gly, NaOH/Gly=2, 333 K, 1,5s, O <sub>2</sub> (0,1 MPa)	50	36
Bazsız Ortam	Mono-Metalik	Altın Destekli	Au/SiO <sub>2</sub>	353 K, 24 s	100	99
Bazsız Ortam	Mono-Metalik	Altın Destekli	Au/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	373 K,1MPa O <sub>2</sub> , 3s	43	61
Bazsız Ortam	Mono-Metalik	Platin Destekli	%1 Pt/CNT	333 K, 7s, 6 bar O <sub>2</sub>	<25	10
Bazsız Ortam	Mono-Metalik	Platin Destekli	%1 Pt-%0,65 Cu/CNT	333 K, 7s, 6 bar O <sub>2</sub>	<40	15
Bazlı Ortam	Mono-Metalik	Platin Destekli	%5 Pt/C	1M Gly, 333 K, 21s, %30 NaOH, O <sub>2</sub> (0,1 MPa)	60	47,5

Ayrıntılı olarak tabloya bakılırsa, mono-metalik Pt / CNT ve Pd / CNT örnekleri, bazik ortamdaki %88-90 dönüşüm ile bazsız ortamlara göre yüksek aktivite göstermiştir. Özellikle Pt / CNT, bazsız ortamda tamamen aktif olmamıştır.

Benzer şekilde, bazik ortamda iki metalik (%1 Pt-%0,65 Cu / CNT) üzerinde %90'dan fazla gliserin dönüşümü ve %56 seçimlilik elde edilirken, baz kullanılmayan ortamda seçimlilik %40 reaksiyon dönüşümünde %15'in altına düşmüştür.

Kiakalaieh ve diğerlerinin (2018) yaptığı bu çalışmada baz ve bazsız ortamların belirgin etkisi açıkça gösterilmiş, bu nedenle farklı araştırmaları çalıştıkları ortama göre ayırmak iyi bir yöntem olacaktır.

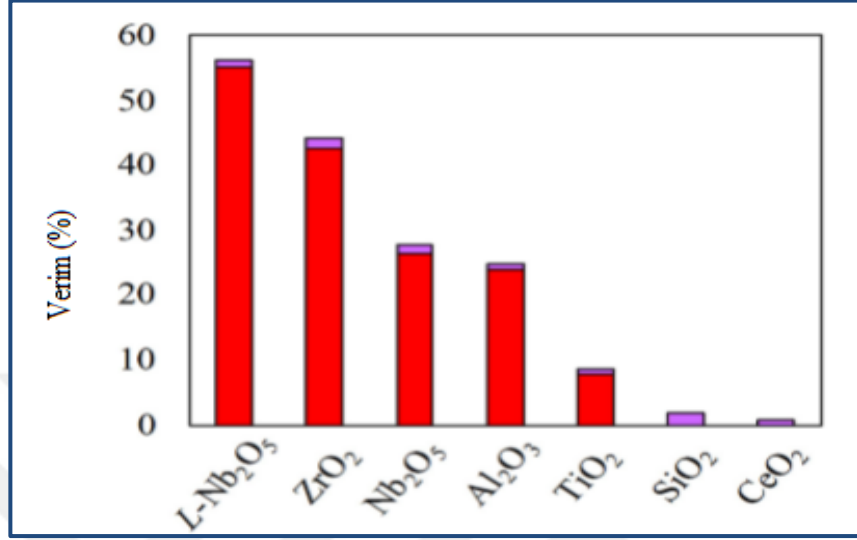
Daha önce belirtildiği gibi, sentez yönteminde baz ortamı ve kullanılan destek oldukça önemli faktörlerdir (Kiakalaieh ve diğ., 2018). Bununla birlikte bu çalışmada polioller (PO) ve ıslak emdirme tekniğinin uygulanmasıyla sentezlenen Pt / AC mono-metalik numunenin katalitik aktivitesi de karşılaştırmıştır.

Sonuçlarda diğer teknikler (çökeltme, sol-jel) %55 reaksiyon dönüşümünde istenen ürünlerin seçimliliğinde (%35 gliserik asit ve %15,7 dihidroksiaseton) belirgin iyileşme gösterirken, ıslak emdirme yöntemi reaksiyon dönüşümünde (%18,8) ve ürün seçimlerinde yaklaşık %40 azalmayla önemli bir düşüşe yol açmıştır.

Günümüzde, karbon, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ve zeolitler gibi çeşitli destekler, bir alkali varlığında gliserinin LA' ya dönüşümü için iyi bir performans göstermektedir. Bazsız koşullar altında Pt nanoparçacıkların (Pt NPs) ve çeşitli metal oksitlerin (TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>) kombinasyonları Feng ve arkadaşları (2020) tarafından araştırılmıştır.

Test edilen destekler arasında, TiO<sub>2</sub>'nin, yüksek doza dayanıklı Lewis asit sahaları yoğunluğu nedeniyle gliserinin LA' ya dönüşümünde en etkili destek olduğu bulunmuştur. Şekil 1.21' de, katkı maddesi içermeyen koşullar altında çeşitli destekler üzerinde desteklenen Pt (ağırlıkça %1) üzerinde gliserinden LA' nın sentezinin sonuçlarını gösterilmiştir. Reaksiyon koşulları; katalizör miktarı 150 mg, gliserin (3 mmol), su (10 ml), 453 K, 3 saat, O<sub>2</sub> (0,5MPa)'tır (Feng ve diğ., 2020).

%59 seçimlilik ile en yüksek laktik asit verimi (%55), %1 Pt / L-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizörü üzerinde elde edilmiştir. Farklı oksit desteklerine göre LA verimi şu şekilde sıralanmıştır: L-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>> ZrO<sub>2</sub>> Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> TiO<sub>2</sub>.



Şekil 1.21. Farklı destekli katalizörlerinin LA'nın sentezi üzerindeki etkisi (■ LA, ■ GLA) (Feng ve diğ., 2020)

LA verimi ile bir katalizörün spesifik yüzey alanı arasında bir korelasyon gözlenmemiştir. %1 Pt / SiO<sub>2</sub> ve %1 Pt / CeO<sub>2</sub> örneklerindeki reaksiyon sonuçlarında LA tespit edilmemiş, ancak az miktarda GLA saptanmıştır. Bir katalizör kullanılmadığında, eser miktarda gliserin harcanmış ve LA tespit edilmemiştir. Bu sonuçlar Pt nanoparçacıklar için bir metal oksidin, gliserinden LA'ya dönüşüm sentezi için vazgeçilmez olduğunu göstermiştir (Feng ve diğ., 2020).

Bu çalışmada gliserinden laktik asit üretim tepkimesi için ağırlıkça %1 Altın/Bentonit katalizörünün ve belirlenen tepkime koşullarının etkileri incelenmiştir. Literatür bilgisine dayanılarak laktik asit seçimliliği sonuçlarına göre altın metali tercih edilmiş, destek olarak ise hidrotalsit ve bentonit denenmiştir. Bentonit destek içerisindeki kimyasal bileşenlerin baziklik ve oksitleyici özelliklere sahip olmasıyla laktik asit üretimini gerçekleştirebilecek bir katalizör hazırlanması hedeflenmiştir. Daha önceki çalışmalarda hazırlanan hidrotalsit destek yeni hazırlanan bentonit destek ve aktivasyonu, altın emdirilmesi, reaksiyon koşullarının incelenmiştir. Bahsedilen katalizörlerin karakterizasyonları ile birlikte gerçekleştirilen deney sonuçları verilmiş, tüm bulgular tartışılmış ve ileri çalışmalar için tavsiyelerde bulunulmuştur.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Katalizör hazırlama esnasında ve reaksiyon boyunca kullanılan kimyasallar, üretici firmaları ve ürün kodları Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar, üreticileri ve ürün numaraları

Kimyasal Adı	Kimyasal Simge	Üretici Firma	Ürün Kodu
Hidroklorik asit	HCl	J.T. Baker	9529-07
Magnezyum nitrat	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	63087
Alüminyum nitrat	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Merck	1.01086
Bentonit	-	Ünye Madencilik	-
Sodyum karbonat	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck	1.06392
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck	1.06462
Kloroaurik asit	HAuCl <sub>4</sub> .xH <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	254169
Silikon yağı	-	Ultrakim	SF350
Gliserin	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Merck	1.04092
Oksijen	O <sub>2</sub>	Linde Gaz	-
Sülfürik asit	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	1.00713
Laktik asit	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Merck	1.00366

## 2.2. Deneylerde ve Analizlerde Kullanılan Cihazlar

Yapılan deneyler ve analizler için Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı (KARGEL), Reaksiyon Laboratuvarı, Polimer Laboratuvarı ve Kocaeli Üniversitesi Teknopark içerisinde bulunan Alternatif Yakıtlar Araştırma ve Geliştirme Merkezi olanakları kullanılmıştır. Ayrıca, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi için Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkezi Laboratuvarından (MERLAB) hizmet alımı yapılmıştır. Kullanılan cihazların listesi ve bu cihazların modelleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazların listesi ve modelleri

<b>Cihazın İşlevi</b>	<b>Cihazın Modeli</b>
Elek	Fritsch Analysette 3 Spartan
Kül fırını	Protherm PLF 120/5
Manyetik karıştırıcı	WiseStir MSH-20D
Deiyonize su üretici	MP Minipure Dest
Kurutma fırını (etüv)	Memmert UN55
Peristaltik pompa	Isolab
Isıtcılı manyetik karıştırıcı	IKA C-MAG HS7
Ultrasonik banyo	Bandelin Sonorex
FTIR	Perkin Elmer Spectrum 100
XRD	Rigaku Miniflex II
HPLC	HP Agilent 1100
Organik asit kolonu	Biorad HPX-87H
ICP-OES	Perkin Elmer Optima 4300DV

Tablo 2.2. (Devam) Deneyleerde ve analizlerde kullanılan cihazların listesi ve modelleri

Şırınga Filtresi	Sartorius RC 0,45 µm
Termokupl	IKA ETS-D5
Huni	Isolab
Analitik Terazi	Shimadzu ATX-224
Vakum Pompası	Blupump

### 2.3. Katalizörlerin Hazırlanması

Bu çalışmada %1 Au/bentonit katalizörleri eşliğinde gliserinin laktik aside dönüşüm tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hidrotalsit destekli altın katalizörlerin de söz konusu tepkimede etkinlikleri incelenmiş fakat bentonit katalizörlere kıyasla daha az gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliği elde edilmesine neden olmasından dolayı çalışmaya bentonit destekli altın katalizörler ile devam edilmesine karar verilmiştir.

#### 2.3.1. Hidrotalsit destek hazırlanması

Hidrotalsit destekler literatürde yapılan bir çalışma için daha önceden hazırlanmış ve laboratuvarında mevcut olduğundan tekrar hazırlanmayıp sadece tepkimelerdeki etkinlikleri incelenmiştir (Çelik, 2018). Literatürdeki bilgiye dayanarak hidrotalsit destek hazırlanması şu şekilde özetlenebilir; magnezyum ve alüminyum elementlerinin nitratlı tuzları ( $Mg(NO_3)_2$  /  $Al(NO_3)_3$ ) oranının 3,5 olacağı şekilde çözelti içine alınmıştır.

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



Aktarma işlemi tamamlandıktan sonra son çözelti 20 saat boyunca 65 °C’de ısıtıcıly manyetik karıştırıcıda, karıştırma yapılmadan bekletilmiştir. Daha sonra süzülen örnekler 4 kere deiyonize su ile yıkanıp filtreden geçirilip 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutulan hidrotalsitler 45 mesh (ASTM) elekten elenmiş ve şişelenerek desikatörde saklanmıştır. Termal aktivasyon hidrotalsit destekler üzerine 450 °C’de 8 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

### 2.3.2. Bentonit destek hazırlanması

Kullanılan bentonit örnekleri Ünye Madencilikten tedarik edilmiştir. 45 mesh (ASTM) elek altı olarak tedarik edilen bentonit, kullanım öncesinde tekrar aynı boyuttaki elekten geçirilmiş ve şişelenerek desikatörde saklanmıştır. Kullanılan bentonit desteğin üretici firma tarafından tanımlanan kimyasal yapısı Tablo 2.3’te verilmiştir.

Tablo 2.3. Ünye Madencilikten temin edilen bentonitin kimyasal yapısı

<b>Kimyasal Bileşik</b>	<b>Yüzde Oranı (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	73,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,50
CaO	1,72
MgO	1,67
K <sub>2</sub> O	1,17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76
Na <sub>2</sub> O	0,32
TiO <sub>2</sub>	0,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02

Bentonite uygulanan termal işlemleri inceleyen literatür çalışmalarına bakıldığında, ısı işlem sıcaklığının 700 °C'ye ulaştığı noktada bentonit yapısındaki dehidroksilasyon sürecinin tamamlandığı (Erdoğan Alver ve Alver, 2012) ve bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında ise adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitelerinin büyük bir düşüş gözlemlenmiştir (Sarıkaya ve diğ., 2000).

Bu bilgilerle ve Çelik' in (2018) yapmış olduğu çalışmalara göre, termal aktivasyon için en uygun olacak sıcaklık 500 °C seçilmiş ve aktive edilmemiş bentonit desteğin 2 saat boyunca 500 °C'ye ayarlanmış kül fırınında ısı işlemine tabi tutularak termal aktivasyon gerçekleştirilmiştir. İki saat sonunda fırından alınan bentonit desikatörde soğutulmaya bırakılmış ve şişelenerek saklanmıştır. Daha sonra bu desteğe kimyasal aktivasyon uygulanmıştır.

Kimyasal aktivasyon işlemi için literatür araştırmalarına bakıldığında HCl (hidroklorik asit) ile değişen molaritelerde aktivasyon koşullarının çalışıldığı görülmektedir (Erdoğan Alver ve diğ., 2012; Toor ve diğ., 2015).

### **2.3.3. Kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile katalizör hazırlanması**

Bentonit destekler üzerine kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle altın metali eklenerek katalizörler hazırlanmıştır. Bentonitin su tutma kapasitesi hesaplandıktan sonra, her bir desteğin üzerine, son oran ağırlıkça %1 Altın/ Bentonit destek olacak şekilde altın çözeltisi emdirilmiştir.

Katalizör hazırlamada kullanılacak kuru bentonit destek maddesinin, deneyde kullanılacak miktarda tartılarak 500 °C' ye ısıtılmış kül fırınında 2 saat boyunca termal olarak aktivitesi sağlanmıştır. 2 saat sonunda bentonit desikatörde soğutulmaya bırakılmıştır. Bu sırada 0,5 M, 100 ml HCl çözeltisi hazırlanmıştır.

Manyetik karıştırıcıda 1 ml HCl çözeltisi 500 dev/dk hızla 15 dakika boyunca bentonit ile karıştırılmıştır. Eklendikten sonra 2 kez deiyonize su ile yıkanmış ve süzülmüştür. Daha sonra 24 saat boyunca 55 °C'de etüvde kurutulmaya bırakılmıştır.

Hazırlanmış olan destek maddesinin üzerine aktif metal olan altının emdirilmesi amacıyla laboratuvarında mevcut olan %5'lik olarak hazırlanmış altın çözeltisi %1 olacak şekilde seyreltilmiştir. Ulaşılabacak son katalizör miktarına göre yapılan hesaplar sonucunda, destek üzerinde ağırlıkça %1 altın olması için gereken altın kütlesi belirlenmiştir.

Hava geçirmez bir kapta ultrasonik banyo içerisinde destek maddesi 15 dk boyunca çalkalanmıştır. Hazırlanmış olan altın çözeltisi 5 ml/dk hızda ultrasonik banyoda vakum altında desteğe aktarılmıştır. Aktarım tamamlandıktan sonra 45 dakika daha ultrasonik banyoda ve vakum altında örnekler çalkalanmaya devam etmiştir. Altın emdirme işlemi bittikten sonra 100 °C'de 24 saat süreyle etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. 5 saat 650 °C'de kalsine edilmiş örnekler belirlenen parçacık boyutuna (45 mesh) elenmiş ve cam tüplere konularak reaksiyonlara hazır hale getirilip desikatörde muhafaza edilmiştir. Katalizör hazırlanma ile ilgili hesaplama detayları Ek-A'da verilmiştir.

#### **2.4. Reaksiyon Düzenegi**

İlımlı koşullarda gerçekleştirilen ve yüksek laktik asit veriminin hedeflendiği bu çalışmada altın ile hazırlanan katalizörler iki farklı destekle denenmiştir. Ağırlıkça %1 altın temelli bentonit ve Mg/Al= 3,5 mol oranına sahip hidrotalsit kullanılmıştır.

Reaksiyon ortamı atmosferik basınç altında hazırlanmıştır. Ortam sıcaklığını sabit tutmak ve iyi bir karışım sağlamak amacıyla ısıtıcı manyetik karıştırıcı ve yağ banyosu tercih edilmiştir. Reaksiyon sistemi Şekil 2.1' de görüldüğü gibidir. Reaksiyonlar 100 ml hacmindeki çözelti ortamı 3 boyunlu balon jodede gerçekleştirilmiş boyunlardan biri atmosferik ortama açık bırakılmış, diğer boyunlar tıpa ile kapatılmış termokupl ile ortam sıcaklığının ölçümü sağlanmıştır.

Reaksiyon bitiminde öncelikle katalizörler reaksiyon ortamından süzgeç kağıdı ve huni yardımıyla süzölmüştür. Reaksiyon çözeltisi şırınga kullanılarak mikrofiltreden geçirilmiş ve kullanılan katalizörün çözeltiden arındırılması gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerden sonra analiz edilmiş ve çözeltiler buzdolabında muhafaza edilmiştir.



Şekil 2.1. Reaksiyon sistemi

## 2.5. Reaksiyon Ortamının Hazırlığı

Literatür çalışmalarına göre, ılımlı koşullardaki yapılan deneyler arasından en umut verici sonuçların 90 °C sıcaklıkta ve 1 atm basınçta alındığı görülmüştür. Farklı reaksiyon parametrelerini denemek amacıyla ilk koşul bu tercih edilmiştir.

Sıcaklığın reaksiyon boyunca sabit tutulabilmesi için ısıtıcılı manyetik karıştırıcının üstüne konulan kaptaki silikon yağı kullanılmıştır, kap içerisine yerleştirilen balon jolenin bir ucundan termokupl bağlanırken, bir ucu atmosfere açık bırakılıp diğer ucu tıpa yerleştirilmiştir.

Reaksiyon ortamında kullanılmak için hazırlanan gliserin ağırlıkça %10 oranını sağlayacak kadar saf su ile seyreltilmiş ve bu karışıma mol olarak NaOH/Gliserin oranı 4/1 olacak şekilde NaOH katısı eklenmiştir.

Farklı parametreler denendiğinde bu oranlar değiştirilmiştir. NaOH katılarının tamamen erimesinden sonra balon jole içerisine belirlenen miktarda katalizör eklenerek ısıtıcılı manyetik karıştırıcının üzerine alınmıştır. Cihazın karıştırma hızı 800 dev/dk'ya ayarlanmış ve termokupl konumlandırılmıştır.

Reaksiyon süresi boyunca sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Reaksiyon süresi literatür baz alınarak ilk aşamada 240 dakika olarak belirlenmiştir. Reaksiyon ortamının hazırlığı ile ilgili hesaplama detayları Ek-B’de verilmiştir.

## **2.6. İncelenen Reaksiyon Parametreleri**

Bu çalışmada, yüksek laktik asit seçimliliği ve gliserin dönüşümü elde etme amacıyla reaksiyonlarda farklı parametreler incelenmiştir. Bu parametreler;

- Farklı destek türünün etkisi
- Reaksiyon ortamındaki O<sub>2</sub> varlığının etkisi,
- Katalizör indirgenmesinin etkisi,
- NaOH/ Gliserin mol oranı etkisi,
- Farklı baz kullanımının etkisi,
- Reaksiyon ortam sıcaklığının etkisi,
- Reaksiyon süresinin etkisi,
- Katalizör miktarı etkisi.

### **2.6.1. Farklı destek türünün etkisi**

Reaksiyon koşullarının NaOH/ Gliserin: 4 (mol/mol), 240 dk, 90 °C, 0,25 g katalizör olduğu atmosfer ortamında hazırlanan ve reaksiyonları gerçekleştirilen hidrotalsit ve bentonit destekli altın katalizörlerinin verdiği laktik asit seçimliliği ve gliserin dönüşüm sonuçları karşılaştırılmıştır.

### **2.6.2. Reaksiyon ortamındaki O<sub>2</sub> varlığının etkisi**

Mg/Al=3,5 olan hidrotalsit destekli altın katalizörüne ve bentonit destekli altın katalizörlerinin kullanıldığı reaksiyon koşullarının NaOH/ Gliserin: 4 (mol/mol), 240 dk, 90 °C, 0,25 g katalizör olduğu ve ortama 100 ml/dk akış hızında O<sub>2</sub> gönderilip gönderilmeyeceğine karar vermek için 2 farklı deney yapılmıştır.

### **2.6.3. Katalizör indirgenmesinin etkisi**

Hazırlanan katalizörlerin etkinliğinin artırılması amacıyla, reaksiyon öncesi indirgeme işlemi denenmiştir.

En yaygın kullanılan indirgeme yöntemi hidrojen ile yapılandır. Fakat Lakshmanan ve diğ. (2013) çalışmasında gliserin ile katalizör indirgeme özelliğinden faydalandığı görülmektedir. Söz konusu çalışmada, farklı mol oranlarında gliserin/katalizör denenmiş ve bu oranın etkisi indirgeme yapıldıktan sonraki deneylerle incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında gliserin ile yapılan indirgemenin hidrojen ile yapılan indirgemenin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Bu çalışmadan yola çıkılarak reaksiyon başlamadan önce gliserinin 24 saat boyunca 0,25 gram katalizör ile manyetik karıştırıcıda indirgenmesi sağlanmıştır. İndirgeme yapılmayan katalizörler ile karşılaştırılmıştır.

#### **2.6.4. NaOH/ Gliserin mol oranı etkisi**

Bazlık oranının reaksiyon sonucuna etkisini ölçmek için reaksiyon koşullarının 240 dk, 90 °C, 0,25 g katalizör ile NaOH/gliserin mol oranı 4, 6, 8, 10 ve 12 olacak şekilde hesaplamalar yapılarak reaksiyon sonuçları kaydedilmiştir. Bu oranların hesaplanması Ek-C'de verilmiştir.

#### **2.6.5. Farklı baz kullanımının etkisi**

Üç farklı baz kullanımında laktik asit seçimlilikleri arasında açık bir şekilde farklılık gözlemleyen Zhang ve diğ. (2016) yaptıkları çalışmadan esinlenerek bentonit destekli altın katalizörleri reaksiyonlarında LiOH, KOH, NaOH bazlarının kullanıldığı durumda elde edilecek laktik asit miktarları incelenmiştir. Reaksiyon koşulları Baz/ Gliserin: 4 (mol/mol), 240 dk, 90 °C, 0,25 g katalizör, atmosfer ortamı olarak ayarlanmıştır.

#### **2.6.6. Reaksiyon ortam sıcaklığının etkisi**

Gliserinden laktik asit üretim reaksiyonunda gliserin dönüşüm yüzdesinin ve laktik asit seçimliliğinin artırılmasının amaçlandığı bu çalışmada sıcaklık parametresinin daha ılımlı hale getirilmesi amaçlanmıştır.

Literatür incelendiğinde katalizör hazırlama yöntemlerinin, sıcaklığın doğrudan reaksiyon verimliliğine etki ettiği görülmüştür. Bu bilgilere göre, reaksiyon ortamı için 90 °C, 110 °C, 130 °C ve 140°C sıcaklıklar seçilerek deneyler koşulların NaOH/ Gliserin: 8 (mol/mol), 240 dk, 0,25 g katalizör ile hazırlanarak gerçekleştirilmiştir.

### 2.6.7. Reaksiyon süresinin etkisi

Purushothaman ve diğ. (2014) yaptığı çalışmada gliserin ile katalitik bir deneyde tipik bir reaksiyon süresi olan 30 dakikada reaksiyon sonucunda laktik asit dönüşümü gözlenmemiştir. Süreler uzatılarak 3,5 saat denenmiş ve %5 laktik asit verimi ile sonuçlanmıştır. Yin ve diğ. (2018) yaptığı çalışmaya göre de gliserin dönüşümünün en iyi sonuç verdiği aralık 120-180 dakika civarındadır. Reaksiyon koşulları NaOH/ Gliserin: 8 (mol/mol), 90 °C, 0,25 g katalizör şeklindedir. Literatür bilgilerinden yola çıkılarak yapılan reaksiyon süreleri 60, 120, 180, 240 ve 300 dakika olarak belirlenmiştir.

### 2.6.8. Katalizör miktarı etkisi

Bentonit destek kullanılan deneylerde katalizör miktarının laktik asit seçimliliğine ve gliserin dönüşümüne olan etkisini anlamak için katalizör miktarları 0,10, 0,25, 0,40, 0,55 ve 0,70 gram olacak şekilde tartılarak reaksiyon ortamına katılmıştır. Diğer reaksiyon koşulları NaOH/ Gliserin: 8 (mol/mol), 240 dk, 90 °C şeklindedir. Yapılan çalışma ve tüm deneylerde incelenen parametrelerin özeti Tablo 2.4' te verilmiştir.

Tablo 2.4. Deneylerde incelenen parametreler

Parametreler	Çalışmalar
Farlı destek türünün etkisi	Hidrotalsit ve bentonit destekli altın katalizörlerinin sonuçlarının karşılaştırılması
O <sub>2</sub> varlığının etkisi	Hidrotalsit- Bentonit/Altın katalizörlerinde oksijen akışı ile oksijen akışı olmayan reaksiyonların karşılaştırılması
Katalizör indirgenmesinin etkisi	Deneylere başlamadan önce gliserin ile katalizöre indirgeme yapıp yapılmayacağını karar verilmesi

Tablo 2.4. (Devam) Deneyleerde incelenen parametreler

NaOH/ Gliserin mol oranı etkisi	Baziklik oranının reaksiyon sonucuna etkisini ölçmek için NaOH/gliserin mol oranının 4,6,8,10 ve 12 seçilmesi
Farklı baz kullanımının etkisi	Farklı reaksiyonlarda LiOH, KOH, NaOH bazlarının kullanılması
Reaksiyon ortam sıcaklığının etkisi	Reaksiyon ortamı için 90 °C, 110 °C, 130 °C ve 140°C sıcaklıkları seçilerek deneylerin gerçekleştirilmesi
Reaksiyon süresinin etkisi	Reaksiyon süreleri 60, 120, 180, 240 ve 300 dk olarak seçilmesi
Katalizör miktarı etkisi	Katalizör miktarları 0,10, 0,25, 0,40, 0,55 ve 0,70 g (gliserine göre %2, %5, %8, %11, %14) şeklinde reaksiyona katılması

## 2.7. Reaksiyon Sonuçlarının Analiz Edilmesi

Reaksiyonlar sonlandırıldıktan sonra sonuçların analizleri için Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuvarında bulunan Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) cihazı kullanılmıştır.

Bu cihazda organik asit kolonu ve Refraktif İndeks Dedektörü (Refractive index detector-RID), Fotodiyot Array Dedektörü (Photodiode array detector-DAD) üzerinden okumalar yapılmıştır. DAD üzerinden laktik asit sonuçları, RID üzerinden gliserin sonuçları ölçülmüştür.

Numuneyi, kolon boyunca taşıyan, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çözücü karışımlar mobil faz olarak adlandırılır. Analizi yapılacak numunenin bileşenlerinin özellikleri, kullanılacak sabit faz ve dedektörün özellikleri gibi parametrelere dikkat edilerek HPLC cihazında mobil faz olarak 5 milimolar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır.

Organik asit kolon sıcaklığı 55 °C ve RI dedektörü purge süresi 30 dk ayarlandıktan sonra set edilen sıcaklık değerlerine ulaşıncaya kadar beklenmiş ve mobil faz akışı 0,6 mL/dk ile sisteme verilmiştir.



Sıcaklıklar sabitlenip cihaz çalışmaya hazır konuma gelince analize hazırlanan örneklerden mikrosiringa yardımı ile 20 µL çekilerek sisteme beslenme yapılmış ve sonuçlar bilgisayar ortamında kaydedilmiştir.

Tüm analizler öncesinde laktik asit ve gliserin kalibrasyonu yapılmıştır. Bu amaçla ağırlıkça %2,5, %5, %7,5, %10, %12,5 ve %15'lik sulu laktik asit çözeltileri hazırlanıp HPLC cihazında analiz edilmiştir.

Aynı amaçla, ağırlıkça %2,5, %5, %7,5, %10, %12,5 ve %15'lik sulu gliserin çözeltileri de HPLC' de analiz edilmiştir. Daha sonra, her konsantrasyon için okunan alan değerleri kaydedilmiş ve kalibrasyon grafiği olarak grafiğe dökülmüştür.

Grafik orjin noktasından geçirilerek en iyi  $R^2$  değerini verecek şekilde denklem elde edilmiştir. Daha sonrasında bu denklemler, gerçekleştirilmiş reaksiyonların sonuçlarının analizlerini yorumlamada kullanılmıştır.

Ayrıca, kalibrasyon verilerinde laktik asit ve gliserin piklerinin görüldüğü süreler de tespit edilmiştir. Çalışma koşulları, akış hızı bilgileri, kolon sıcaklıkları ve üreticinin sunduğu literatür yardımıyla gliserin ve laktik asit piklerinin 12-13 dakikaları arasında okunduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak analiz süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir. İlgili kalibrasyon grafikleri Ek-D'de verilmiştir.

## **2.8. Katalizör Karakterizasyonu**

Yukarıda hazırlıkları ve reaksiyon koşulları detaylı bir şekilde anlatılan katalizörler çeşitli karakterizasyon teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Bentonit destekler, termal ve kimyasal aktivasyon aşamalarının ardından Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy – FTIR) ile incelenmiştir. Altın/bentonit katalizörler tepkime öncesi ve tepkime sonrası X-Işını Difraktometresi (X-Ray Diffractometer – XRD) ile inceleme yapılmıştır.

Hazırlanan katalizörün altın miktarının hesaplarla örtüşüp örtüşmediğini kontrol etmek için Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy – ICP-OES) ile analiz edilmiştir.

%1 Au/Bentonit katalizörü Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkezi Laboratuvarında (MERLAB) taramalı elektron mikroskopisi (Scanning Electron Microscopy- SEM) analizi yapılmıştır.

### **2.8.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi**

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy – FTIR) cihazı endüstride ve akademide çok geniş uygulama alanlarına sahiptir.

Spektrumdan görünen pik frekansları, integre edilmiş şiddetleri ve bant genişlikleri kalitatif ve kantitatif olarak kimyasal kısımların ve fonksiyonel grupların belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Özellikle pik frekansı bilinmeyen kimyasal bileşenlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Temel olarak, bir molekülün ya da bileşiğin yapısındaki bağları tanımlamak amacıyla kullanılır. Çalışma prensibinden kısaca bahsetmek gerekirse, analize konan maddenin cihaz tarafından üretilen kızıl ötesi ışınları soğurması ve yapısındaki bağların titreşerek tepki vermesiyle çalışır. Tepkinin görüldüğü dalga enerjisi ise tepki gösteren bağı tanımlar. Bu cihazdaki çalışmalar farklı dipol momentine sahip moleküller ile sınırlıdır.

Bu çalışmada katalizör desteği olarak tercih edilen bentonitin aktivasyonunun sonrasında FTIR analizleri yapılmış ve destek aktivasyonunun destek yapısına etkisi incelenmiştir.

### **2.8.2. X-ışını difraktometresi**

X-Işını Difraktometresi (X-Ray Diffractometer – XRD) incelenen yapıdaki her bir kristal fazın kendine özgü karakteristik bir düzen içinde X-ışınlarını kırması prensibiyle çalışır. Bu metotta X ışınlarının minarelin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanır. Hazırlanan numunenin üzerine monokromatik X-ışını gönderilir. Toz örnek bir eksen etrafında dönerek X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansımaları sağlanır. Her kristal faz için kırınım profilleri parmak izi gibi özgündür ve XRD ile hem nitel hem de nicel sonuçlar alınır. Bentonitle hazırlanan katalizör ve hidrotalsit destekle hazırlanan katalizörler XRD ile incelenmiş, elde edilen sonuçlar altın metalinin kristal büyüklüğüne çevrilerek yorumlanmıştır.

### **2.8.3. Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)**

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

Enerji seviyeleri arasındaki bu geçiş sırasında ise karakteristik dalga boyunda ışımaya gerçekleşir. Bu karakteristik ışımaya da incelenen örneğin elementel analizini belirler. Ağırılıkça %1 altın metali içerecek şekilde hesaplanarak hazırlanan katalizörler deneysel çalışma sonucunda hesaplanmış olan altın miktarının yüklenip yüklenmediğini görmek amacıyla, analize gönderilmiştir.

### **2.8.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)**

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) karakterizasyon yöntemi katalizörün yüzey topografyasını, yüzeyin kimyasal kompozisyonunu, faz geçişlerini, yabancı maddelerin tortulaşmasını belirlemek için kullanılmaktadır. Belirli bileşenlerin (metal/destek katalizördeki metal parçacıkları) yerleşmeleri ve boyut dağılımı ile ilgili bilgi sağlamaktadır.

Taramalı elektron mikroskopisinde örnek katalizörün yüzeyi 5-20 nm odaklanmış elektron ışını ile nokta nokta taranmaktadır. Elektron ışını ve katı örnek arasındaki etkileşimler uygun dedektör kullanılarak görüntü vermek için kullanılmaktadır.

Bu yöntemde görüntü oluşturmak için en çok, elektron demeti tarafından uyarılan numune atomlarının yaydığı ikincil elektronlardan faydalanılır. Numunenin farklı bölgelerinden kopan ikincil elektronların sayısındaki değişim öncelikle demetin yüzeyle buluşma açısına, yani yüzeyin topografisine bağlıdır.

Standart SEM cihazları yüksek vakumda, kuru ve iletken yüzeyleri incelemek için uygundur. SEM incelemeleri için örneğin yüzeyi elektrik iletkenliği özelliğine sahip olmak zorundadır. Bu çalışmada altın katalizörü kullanıldığından karakterizasyonu için ek bir işlem gerekmemiştir. Bentonit destekli altın katı örneği yeterince ince (<100 nm) olarak hazırlanmış ve analiz için gönderilmiştir.

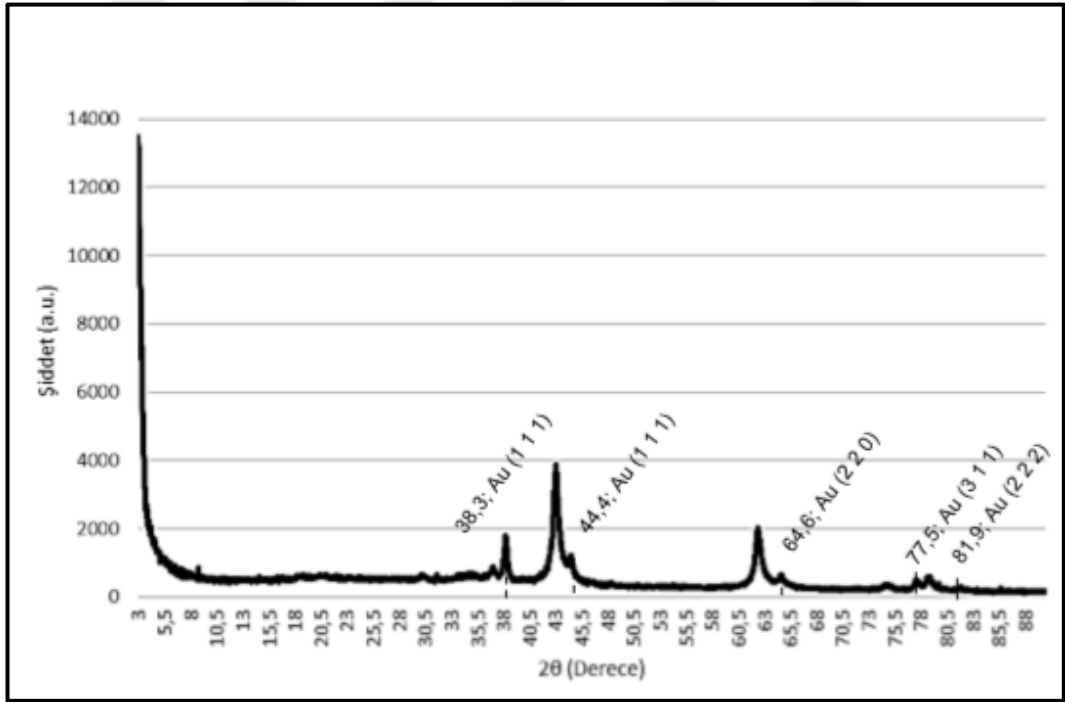


### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Hidrotalsit Destekli Katalizör

Çelik'in (2018) yaptığı çalışmada farklı Mg/Al oranı olan hidrotalsit destekli altın katalizörler hazırlanmıştır. Söz konusu çalışmanın sonucuna göre Mg/Al oranı 3,5 olan destek maddesi ile hazırlanan katalizör seçilmiş ve bu çalışmada laboratuvarında hazır halde bulunan katalizör kullanılmıştır. Kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle altın emdirilerek sentezlenmiş olan bu katalizör kullanılmıştır.

Değişen parametresi Mg/Al (mol/mol) oranı olan hidrotalsit destekle hazırlanan %1'lik altın/hidrotalsit katalizörünün XRD analizi yapılmış ve Şekil 3.1'de verilmiştir. XRD grafiği nicel olarak da sonuçlar vermektedir.

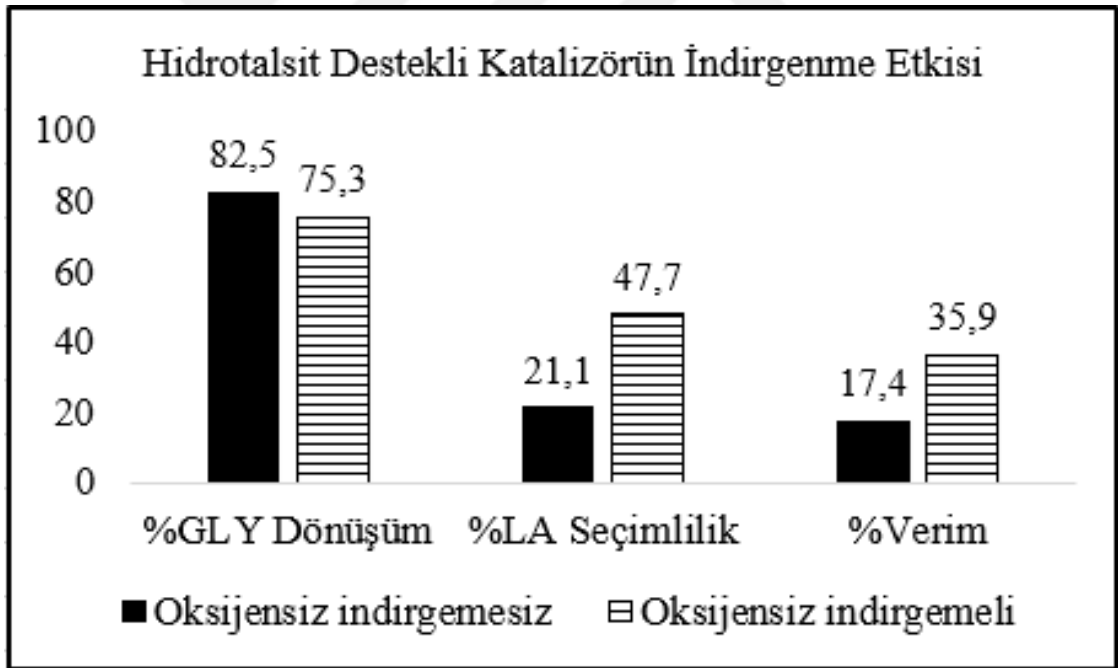


Şekil 3.1. Hidrotalsit desteğin XRD analizi ve işaretli altın pikleri

Grafiğe bakıldığında altın piklerinin çok küçük olması, sentezlenen katalizördeki altın parçacık boyutunun da küçük olduğu anlamına gelmektedir.

İncelenen gliserin dönüşümlü laktik asit reaksiyonunda altın metali üzerinde gliserin okside olmaktadır. Küçük parçacık boyutunun neden olduğu yüzey artışı nedeniyle, hazırlanan hidrotalsit desteklerin oksidatif özelliklerinin daha baskın olması söz konusudur. Buna ek olarak, magnezyum oranının alüminyumdan yüksek olduğu bu destek yapısının gliserin dönüşümüne etkisinin az olduğu söylenebilir.

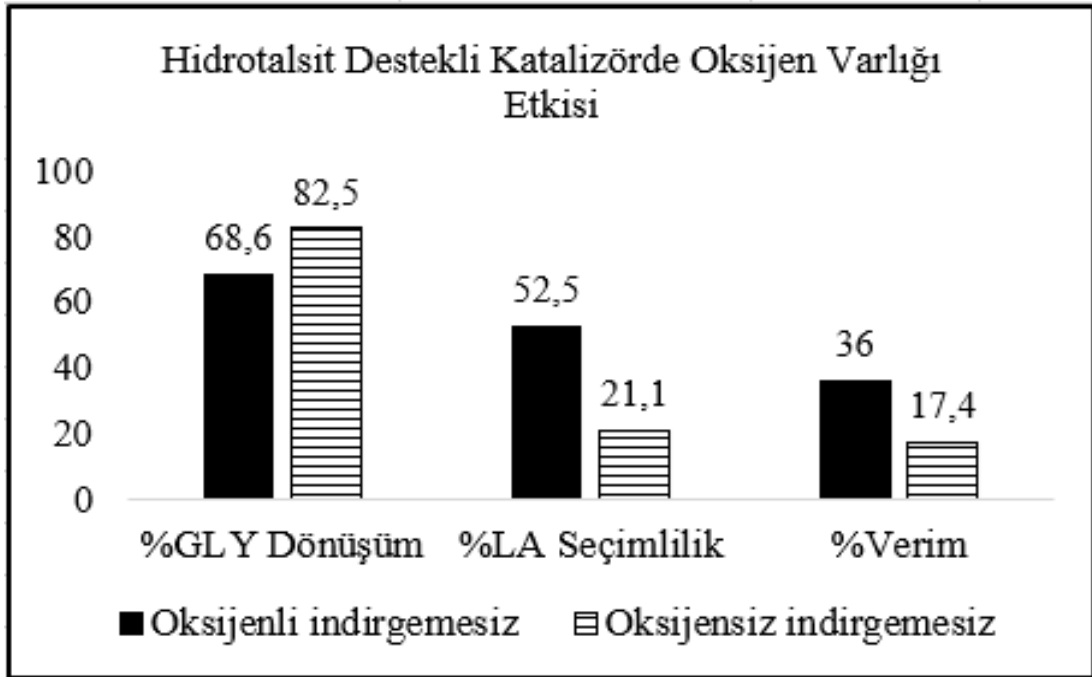
Bu aşamada, Mg/Al oranı 3,5/1 (mol/mol) olan hidrotalsit destekle hazırlanan %1'lik altın/hidrotalsit katalizörüyle oksijen varlığının etkisi ve katalizör indirgenmesinin gerekliliğinin karşılaştırılması yapılmıştır. İndirgemenin etkisinin incelenmesi amacıyla oksijen geçirilmeyen ortamda gliserin ile katalizörlerin indirgenmediği ve indirgenmediği durumlarda tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra oksijen ortamı kullanılarak ve oksijen ortamı kullanılmadan indirgenmemiş katalizörler ile tepkimeler yapılarak oksijen varlığının etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.2 ve 3.3' te verilmiştir.



Şekil 3.2. Hidrotalsit destekli katalizörün indirgenme etkisinin incelendiği reaksiyonların HPLC analizine göre gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimlilik sonuçları (NaOH/ Gliserin: 4 (mol/mol), 240 dk, 0,25 g katalizör, 90 °C, atmosfer ortamı)

Şekil 3.2’de görüldüğü gibi oksijen akımı olmayan tepkime sisteminde indirgenmemiş katalizör ile yapılan tepkimenin sonucunda %82 civarında gliserin dönüşümü ve %21 laktik asit seçimliliği elde edilirken, indirgenmiş katalizör ile %75 civarında dönüşüm ve %48 civarında laktik asit seçimliliği elde edilmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda laktik asit seçimliliğine indirgemenin etkili olduğu görülmektedir. Hidrotalsit desteklerle yapılan reaksiyonlarda oksalik asit, tartarik asit ve glikolik asit oluştuğu gözlenmiştir. Bu üç organik asit önerilen reaksiyon adımlarının oksidasyon yönünde ilerlemesi sonucunda oluşur ve hidrotalsit düşük laktik asit seçimlilik sonuçları göstermiştir.

Şekil 3.3’te ise indirgenmemiş katalizör kullanılarak oksijenli ortamın gliserin dönüşümünü %82 ’den %68 ’e azaltırken laktik asit seçimliliğini %21’ den %52 ’ye artırdığı görülmüştür.



Şekil 3.3. Hidrotalsit destekli katalizörün oksijen varlığı etkisinin incelendiği reaksiyonların HPLC analizine göre gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimlilik sonuçları (NaOH/ Gliserin: 4 (mol/mol), 240 dk, 0,25 g katalizör, 90 °C)

Üzerine çalışılan reaksiyonda altın metali üzerinde gliserin okside olmaktadır. Küçük parçacık boyutunun neden olduğu yüzey artışı nedeniyle, hazırlanmış hidrotalsit desteklerin oksidatif özelliklerinin daha baskın olması söz konusudur.

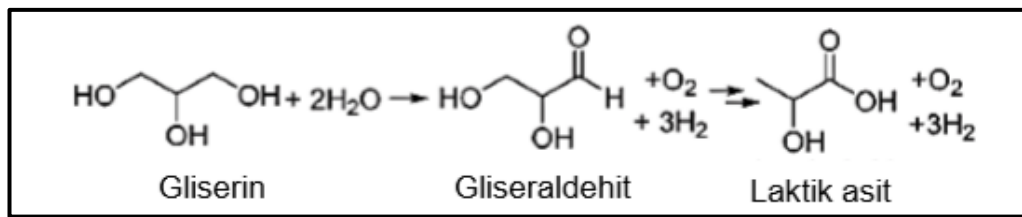
Analiz sonuçlarına bakıldığında magnezyum oranının alüminyumdan yüksek olduğu her reaksiyon koşulunda, destek yapının gliserin dönüşümüne katkısının azaldığı yorumu yapılabilir.

### 3.2. Bentonit Destekli Katalizör

Kimyasal ve termal aktivasyon ile hazırlanan bentonit destekli altın katalizörüyle farklı reaksiyon parametrelerinin denendiği reaksiyonlar sonucunda elde edilen dönüşüm ve seçicilik hesapları bu bölümde incelenmiştir.

500 °C ve 0,5 M HCl ile aktive edilmiş bentonitle hazırlanmış katalizörün gliserin dönüşümleri ve laktik asit seçicilikleri HPLC cihazından okunan analiz sonuçlarına göre yorumlanmıştır. Bu katalizörünün karakterizasyonları FTIR, XRD, ICP-OES ve SEM ile yapılmıştır.

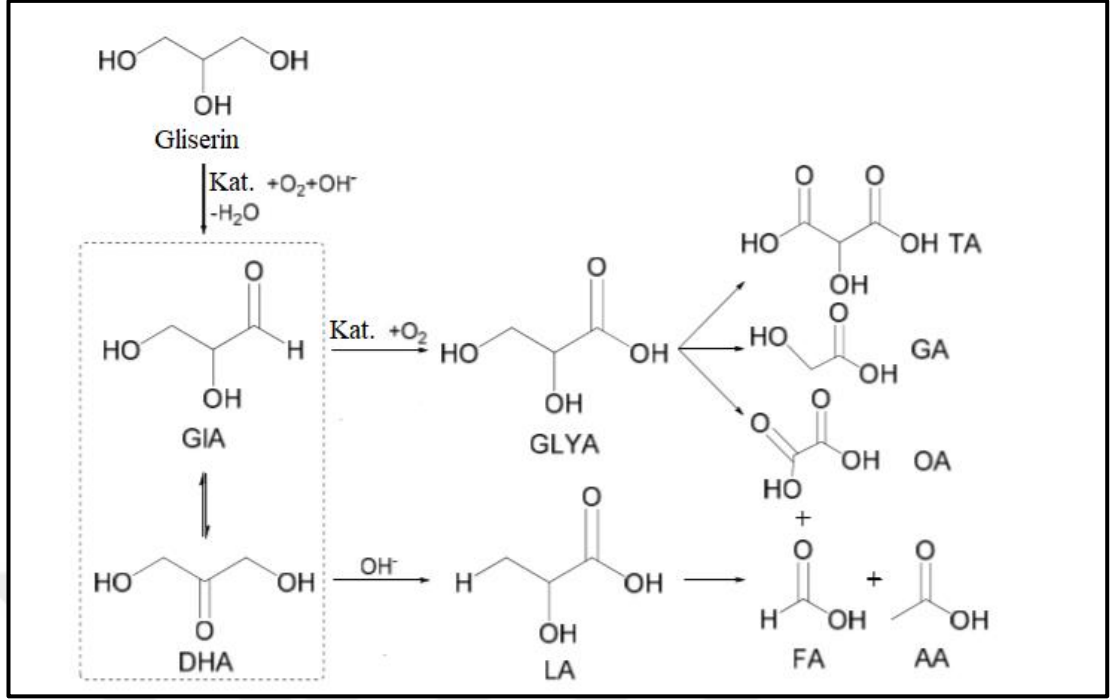
Gliserin dönüşümü sonucunda oluşan laktik asidin literatürde yaygın olarak kabul görmüş olan mekanizması Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Reaksiyonun net olarak çizildiği bu şekilde, gliserin ortamın bazikliği ve katı katalizörün etkisiyle gliseraldehite dönüşecek ve bunun sonucunda oluşan gliseraldehitin ise laktik asit oluşumunda görev alacağı tahmin edilmektedir (Lam ve diğ., 2017). Literatürden edinilen bilgilere göre, dönüşüm reaksiyonunun başlayabilmesi için ortamda bir bazın bulunması ve gliserin oksidasyonu gerekmektedir.



Şekil 3.4. Gliserin dönüşümüyle laktik asit üretiminin önerilen mekanizması (Lam ve diğ., 2017)

Şekil 3.5' te gösterildiği gibi reaksiyonun ilk adımında, birbiriyle dengede olan gliseraldehit (GLA) ve dihidroksiaseton (DHA) oluşması beklenmektedir. Eğer reaksiyon sırasında oksidasyon baskın bir şekilde devam ederse reaksiyon gliserik asit (GLYA) yönüne kayar, ortamdaki baz etkisi ve katalizör aracılığıyla dehidrasyona doğru yani laktik asit (LA) yönüne ilerler.





Şekil 3.5. Gliserik asit ve laktik asitten sonraki ileri reaksiyon aşamaları ve öngörülen son ürünler (Zhang ve diğ., 2016a)

Zhang ve diğerlerini (2016a) yaptığı çalışmada reaksiyonun devam etmesiyle gliserik asidin (GLYA) tartarik aside (TA) dönüşeceği ve sonunda karbon bağlarının kırılıp glikolik asit (GA) ve oksalik asit (OA) oluşacağını tahmin etmişlerdir.

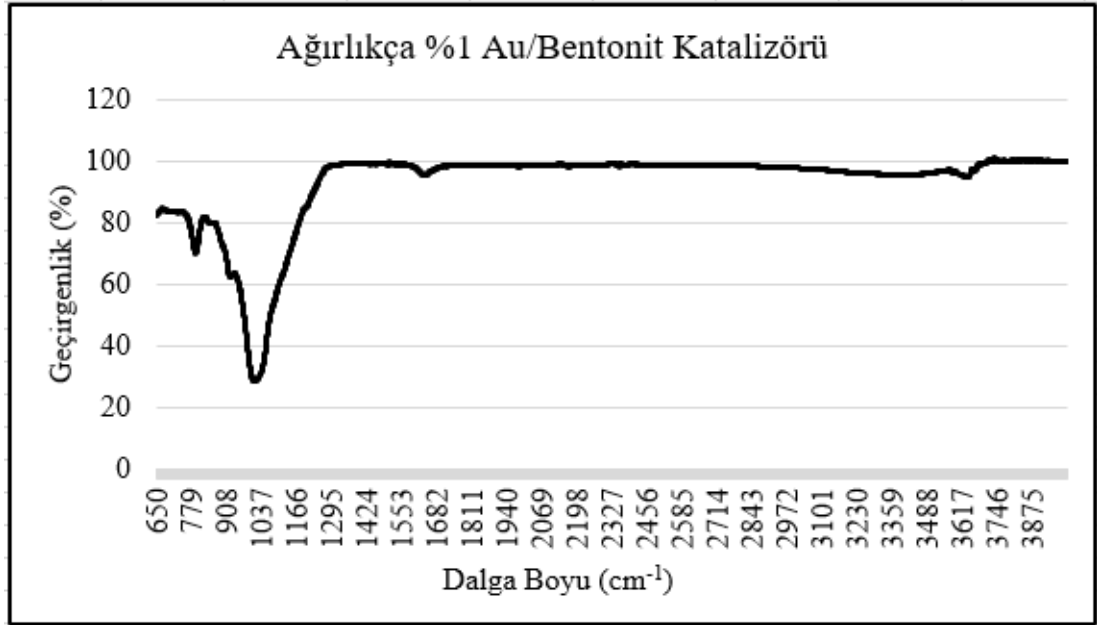
Aynı çalışmada, laktik asit (LA) yönündeki reaksiyonun devam etmesi halinde ise bu yapıdaki karbon bağlarının kırılıp, formik asit (FA) ve asetik asidi (AA) oluşturulacağı öngörülmektedir.

### 3.2.1. Bentonit destekli altın katalizörü Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) sonuçları

Termal aktivasyon ve kimyasal aktivasyon yapılan bentonit desteğin FTIR analiz grafiği Şekil 3.6' da verilmiştir. Analiz incelendiğinde  $3650 \text{ cm}^{-1}$  ve  $920 \text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında pikler görülmüştür. Söz konusu piklerin her ikisi de Al-OH yapısını temsil etmektedir (Erdoğan Alver ve Alver, 2012). Bu çalışmada gerçekleştirilen sıcaklık için 2 saatlik ısı işlemin bentonit destek içindeki suyu uzaklaştırmak için yeterli olmadığı gözlemlenmiş, suyun gerilme ve bükülme titreşimleri mevcuttur. Ayrıca  $1640 \text{ cm}^{-1}$  bandındaki hareketin, yapıdaki su moleküllerinin bükülüm titreşimleri olduğu Erdoğan Alver ve Alver (2012) tarafından belirtilmiştir.

Kimyasal aktivasyonun oksidatif karakteri arttıran etkisinin gliserin dönüşümüne doğrudan katkı yaptığı gözlemlenmiştir. Erdoğan Alver ve Alver (2012) yaptıkları çalışmada, sıcaklık artışının yapısal değişim etkisinin 500 °C mertebelerinde kısmen başladığını belirtmektedir. Sıcaklığın 500 °C'den daha yukarıya çıktığı durumlarda yapının bozulması gliserin oksidasyonunu direkt olarak arttırmaktadır.

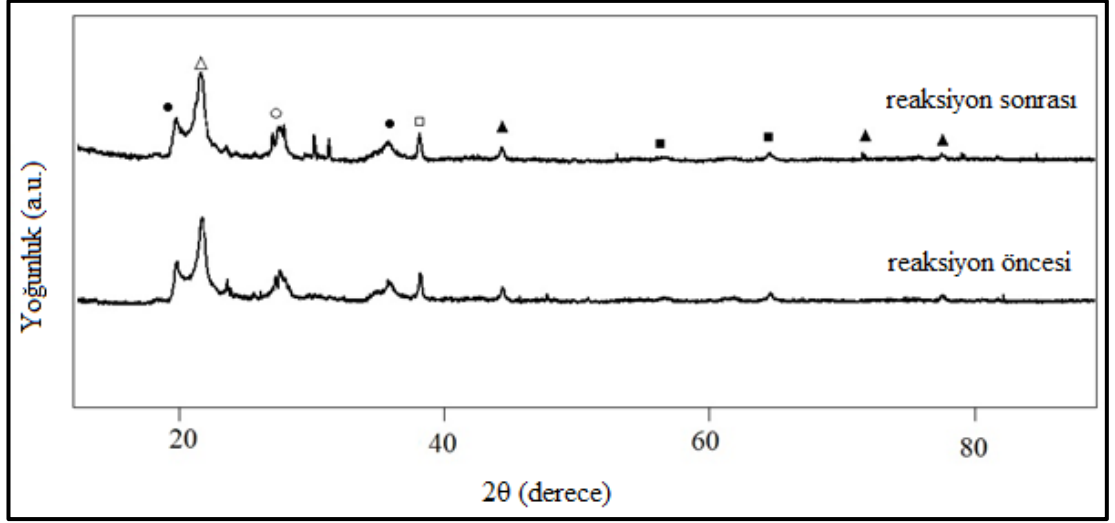
Sıcaklığın ancak 700 °C'ye ulaştığı seviyelerde Al-Al-OH bandının kaybolduğunu belirtilmektedir. Bu bilgiyle beraber yapısal değişimin kısmen başladığı 500 °C'de kimyasal işlemin etkisinin oluşan ara fazlar üzerinde farklı tepkiler verdiği görülmektedir. Termal aktivasyonun daha etkisiz olduğu düşük sıcaklıklarda kimyasal aktivasyon işleminin daha baskın bir etkiye sahip olduğu da görülmektedir.



Şekil 3.6. Ağırlıkça %1 Au / bentonit katalizörünün FTIR sonucu

### 3.2.2. X-ışını difraktometresi (XRD) sonuçları

Şekil 3.7, reaksiyon öncesi ve sonrası ağırlıkça %1 Au / bentonit katalizörünün X-ışını kırınım modellerini göstermektedir. Kullanılan katalizörün XRD şablonu, 0,25 g katalizör miktarı ile ve NaOH / gliserin mol oranının 4 olduğu oranda gerçekleştirilen 240 dakikalık reaksiyondan sonra elde edilmiştir.



Şekil 3.7. Ağırlıkça %1 Au / bentonit katalizörünün XRD sonucu (● SiO<sub>2</sub>, Δ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ○ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ■ TiO<sub>2</sub>, □ Al, ▲ Au)

Şekil 3.7' de, reaksiyonda kullanılan katalizörün X-ışını difraktogramlarının, reaksiyon öncesi katalizörün X-ışını kırınımına benzer olduğu belirtilmektedir. SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al ve TiO<sub>2</sub> spektrumları için önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Ağırlıkça %1 Au / bentonit katalizörünün XRD modelleri, metalik Au' nun varlığını göstermektedir ve ayrıca katalizör için çok küçük Au piki vermiştir. Çok küçük olan altın piklerinin varlığı, metal oksit desteklere kuvvetle bağlanmış az miktarda Au veya küçük Au parçacıklarının (<10nm) bir sonucu olabilir.

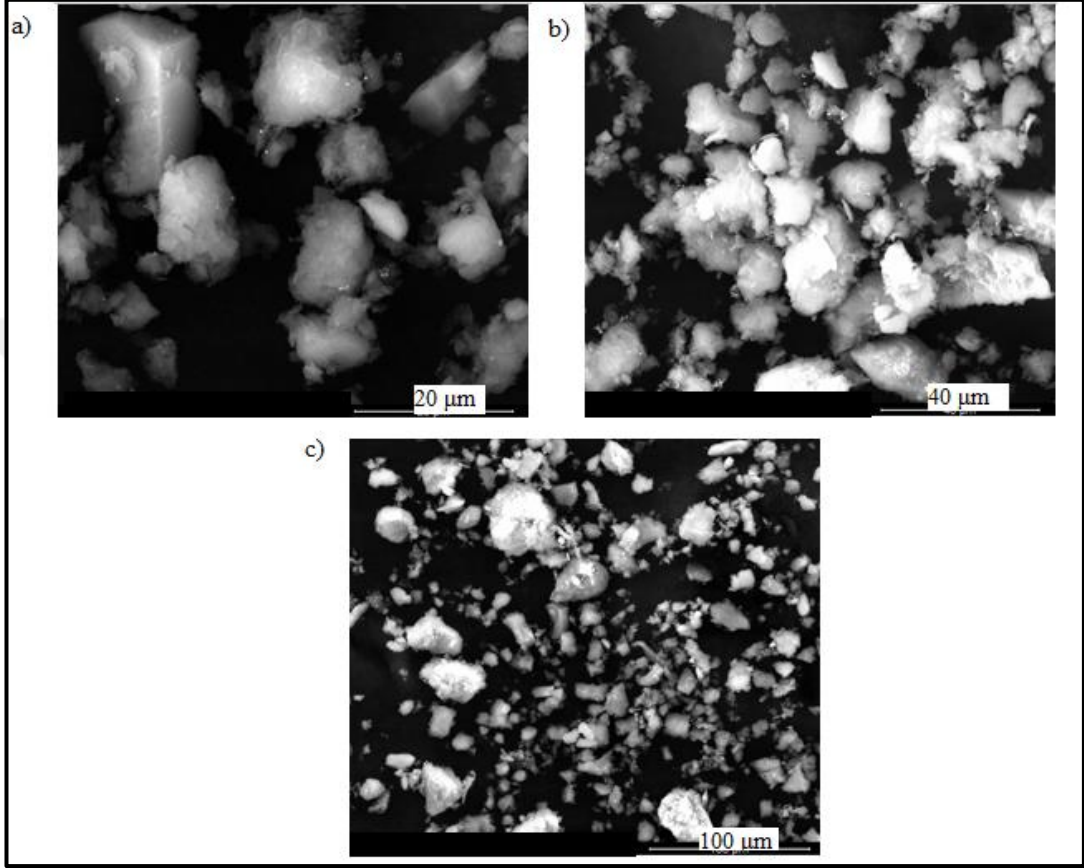
Reaksiyonda kullanılan katalizörün XRD grafiğinde 30,1° ve 32,7° de yeni pik oluşumları gözlenmiştir. Bu pikler Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' ün bazik ortamlarda ayrışması nedeniyle Fe(OH)<sub>3</sub>' ün oluşması şeklinde yorumlanmıştır.

### 3.2.3. Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) sonuçları

Kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle hazırlanan bentonit destekli katalizör örneği, doğrulama amacıyla ICP-OES ile karakterize edilmiştir. ODTÜ Merkez Laboratuvarına analize gönderilen örnekten alınan sonuçlar %1'lik hesaplanarak hazırlanan altın/bentonit örneklerinin %0,9 altın/bentonit olacak şekilde oluştuğunu göstermiştir. Buradaki 0,001'lik hatanın emdirme esnasında hortumda kalan çözelti damlacıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 3.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) sonuçları

Kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle hazırlanan bentonit destekli altın katalizörünün ODTÜ Merkez Laboratuvarında Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Şekil 3.8' de SEM görüntüleri üç farklı ölçekte verilmiştir.



Şekil 3.8. Ağırlıkça %1 Au / bentonit katalizörünün SEM görüntüleri, a) 20 µm, b) 40 µm, c) 100 µm

Şekil 3.8' de gösterilen SEM görüntülerinde daha parlak metalik parçacıklar altın yüzeylere işaret etmektedir. Şekil 3.8 (a) 'da gösterilen görüntünün daha yüksek çözünürlükte olanları Şekil 3.8 (b) ve 3.8 (c)' de verilmiş ve metalik Au parçacıklarının çok iyi ve homojen bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir.

### 3.2.5. Bentonit destekli altın katalizörünün indirgenme etkisi

Lakshamanan ve diğ. (2013) yaptığı çalışmada hidrojen ve gliserin ile yapılan indirgeme işlemleri karşılaştırılmıştır. Gliserinle indirgenmiş numunelerin hidrojenle indirgenmişlere göre daha büyük altın nanopartiküller içerdiği sonucuna varılmıştır.

Gliserin ile katalizör indirgenmesi, altın yüklü bir katalizör ile altın parçacıklarının şeklini ve boyutunu etkilemiştir. Gliserin ile indirgenme basamağı altın nanoparçacıkların çevre dostu ve kolay bir şekilde hazırlanmasına neden olmuştur.

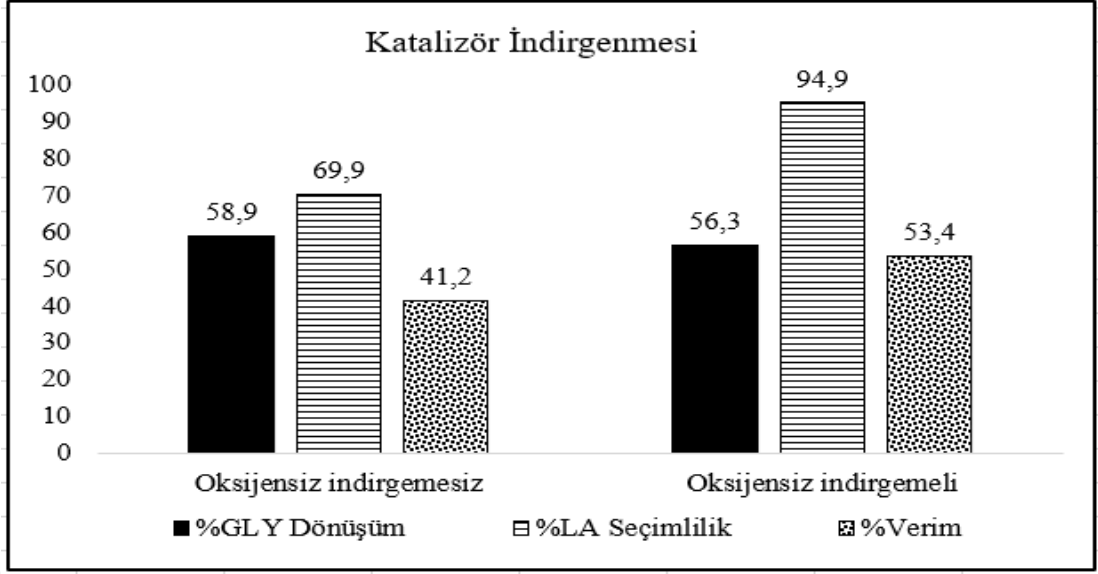
Gliserin ile indirgemenin, hidrojen ile indirgenmiş örnekler ile mümkün olmayan 5 nm'nin üzerinde daha büyük altın partiküllerin oluşumuna yol açabileceğini göstermiştir. Altın katalizörlerin indirgenmesi sırasında artan katalizör / gliserin oranı katalizör ile elde edilen laktik asidin gliserik aside oranında giderek bir artışa yol açar. Başka bir deyişle, ortalama altın parçacık boyutu arttıkça, gliserik aside seçicilik azalır ve laktik aside seçicilik artar.

Katalizör / gliserin ağırlık oranı, ortalama altın partikül boyutunu ve dolayısıyla ürün dağılımını etkiler. Lakshmanan ve diğerlerinin (2013) incelediği gliserin ile indirgenmiş katalizörlerin hidrojen ile indirgenmiş numunelere göre laktik aside daha yüksek seçicilik gösterdiği ve atmosfer basıncında gliserinin laktik aside seçici oksidasyonunu etkili bir şekilde katalize edebileceğini ortaya koymuştur.

Katalizörün indirgenme basamağının tepkimedeki etkinliğinin etkisinin incelenmesi amacıyla aktive edilmiş bentonit ile hazırlanan ağırlıkça %1 altın içeren katalizöre reaksiyonlardan önce gliserin ile indirgeme yapılmış ve indirgeme işlemi yapılmayan katalizörün etkinliği ile karşılaştırılmıştır. İndirgeme işlemi 0,25 g katalizör ile 5 g gliserinin 24 saat boyunca kapalı balon jodede karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Gliserin ile katalizör indirgenmesinin etkisini incelemek amacıyla deneyler oksijensiz/ indirgemesiz ve oksijensiz/indirgemeli şekilde denenmiş, gliserin dönüşme ve laktik ait seçimlilikleri HPLC' de analiz edilip sonuçlar kaydedilmiştir. Bu sonuçlar Şekil 3.9' da gösterilmiştir.

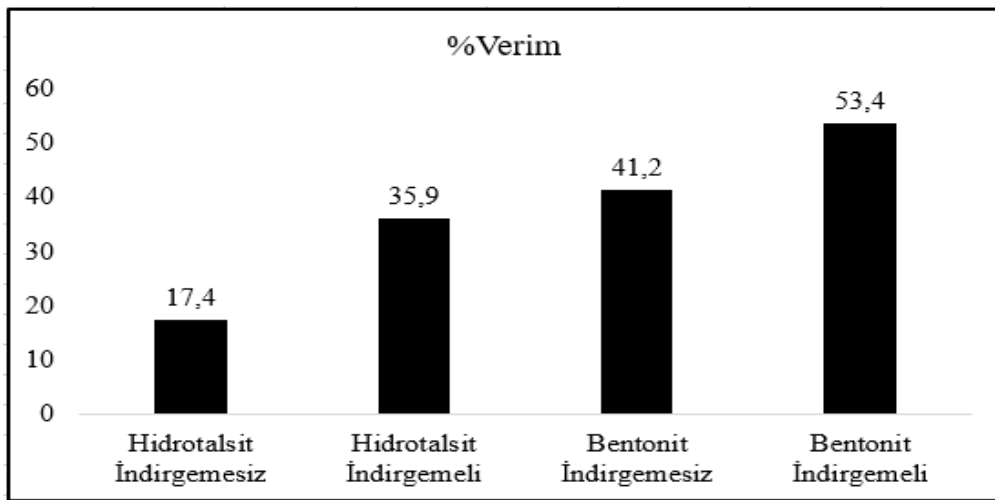
İndirgeme yapılmasıyla gliserin dönüşümünde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Buna karşılık Şekil 3.9' a bakıldığında gliserin ile yapılan indirgeme sonucunda laktik asit seçimliliği %69,9'dan %94,9'a çıkmıştır. İndirgeme basamağı kullanılarak hazırlanan katalizörün indirgemesiz olana kıyasla veriminde %43,2' den %53,4'e artmış olmasından dolayı çalışmanın sonraki basamaklarında indirgeme işleminin kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 3.9. Gliserin ile katalizör indirgenmesinin gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi (NaOH/ Gliserin: 4 (mol/mol), 240 dk, 0,25 g katalizör, 90 °C, atmosfer ortamı)

### 3.2.6. Bentonit ve hidrotalsit destekte katalizörün indirgenme etkisinin karşılaştırılması

Oksijen akışının sağlanmadığı ve NaOH/ Gliserin: 4 (mol/mol), 240 dk, 0,25 g katalizör, 90 °C, atmosfer ortamında gerçekleştirilen deneylerde bentonit ve hidrotalsit destekli katalizörlerde indirgenme etkisi karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan yüzde laktik asit verim değerleri Şekil 3.10' da verilmiştir.



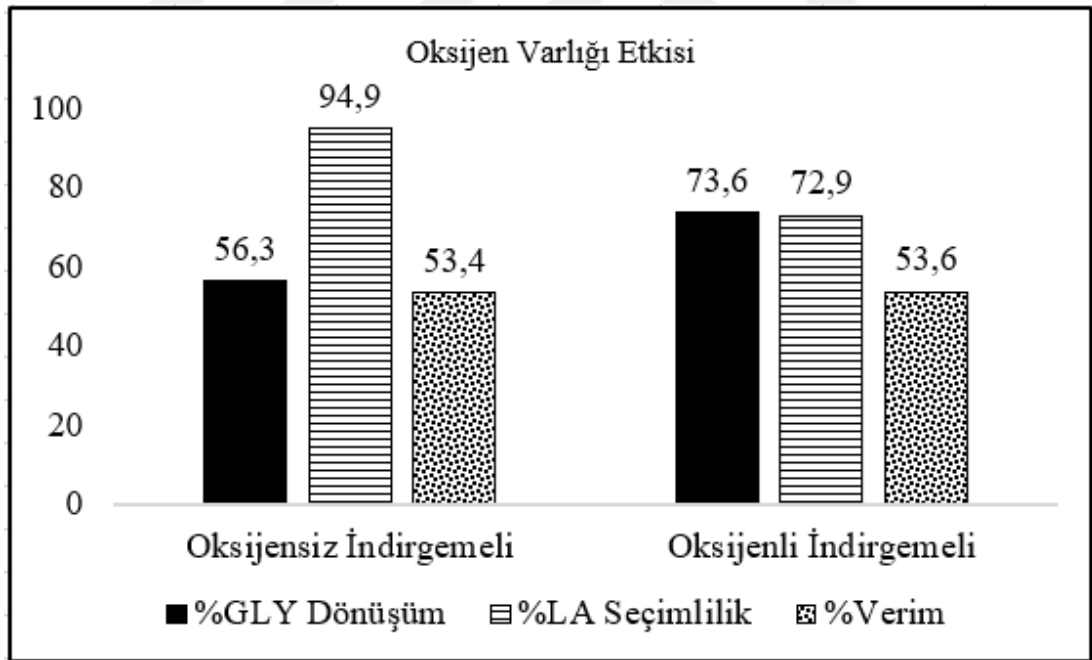
Şekil 3.10. Katalizör indirgenmesinin bentonit ve hidrotalsit destekte karşılaştırılması

Aynı zamanda ve aynı koşullarda elde edilen laktik asit verimlilik sonuçları hidrotalsit destekli katalizörler ile elde edilen sonuçlardan daha olumlu olduğundan diğer tepkime parametrelerinin incelenmesi için bentonit destekli altın katalizör seçilmiş ve çalışmanın devamına bu katalizör ile devam edilmesine karar verilmiştir.

### 3.2.7. Ortamda O<sub>2</sub> varlığının etkisi

Bentonit destekli katalizörde reaksiyon ortamına oksijen akışı gönderilerek ve oksijen akışı gönderilmeden yapılan deneylerle dönüşüm ve seçimlilik sonuçları karşılaştırılmıştır. Oksijen akışı sağlanan reaksiyonda akış 100 ml/dk şeklinde ayarlanmıştır.

Şekil 3.11’de oksijen ve oksijensiz yapılan deneyler sonucu HPLC cihazında analiz edilmiş sonuçlar verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında oksijen kullanımıyla gliserin dönüşümünde %56,3’ ten %73,6’ ya artış kaydedilmiştir. Bu artışla beraber laktik asit seçimliliklerinde %94,9-72,9 arasında düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 3.11. Oksijen varlığının gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi (NaOH/ Gliserin: 4 (mol/mol), 240 dk, 0,25 g katalizör, 90 °C, 100 ml/dk O<sub>2</sub>)

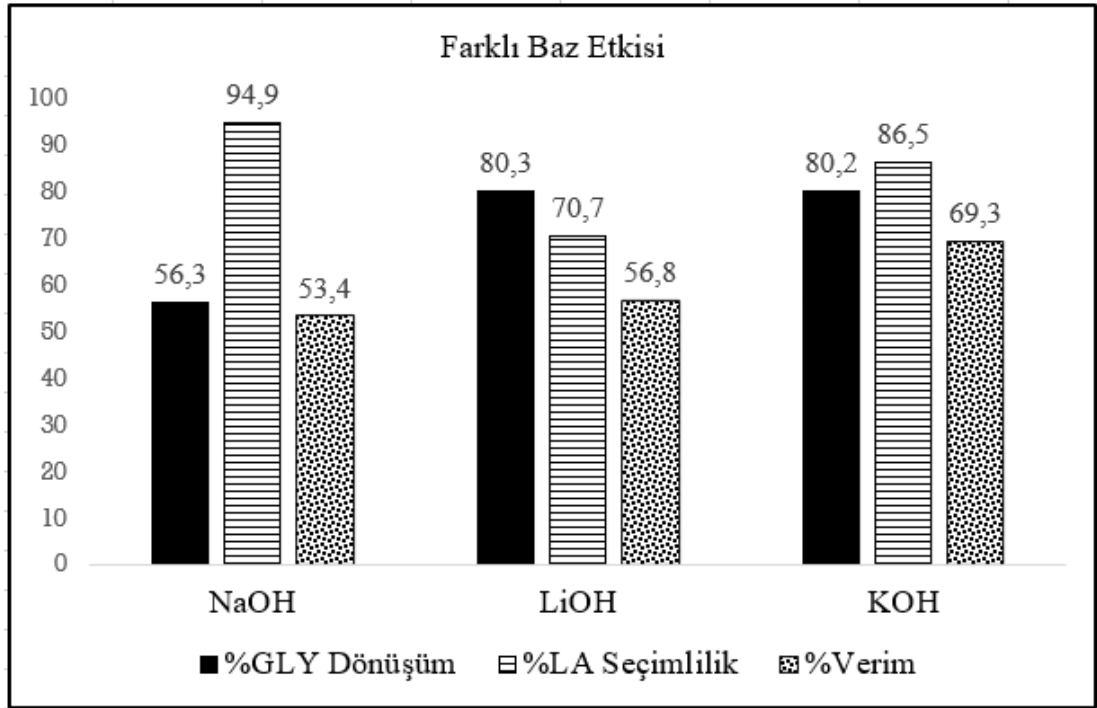
Katalitik işlemden ilk adım gliserinin gliseraldehite ilk oksidasyonunun destek tarafından katalizlenmesidir (Purushothaman ve diğ., 2014).

Ek olarak katalizörün oksijen ile yeniden aktivasyonu eşzamanlı olarak meydana gelebilir ve bu da daha yüksek gliserin dönüşümlerine yol açabilmektedir. Ancak laktik asit seçimliliğinde azalmaya neden olmaktadır. Bu nedenlerle bundan sonra tepkime şartlarının gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisini incelemek amacı ile indirgenmiş altın/bentonit katalizörü eşliğinde ve oksijen akışı olmadan tepkimeler gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.8. Farklı baz kullanımının etkisi

Farklı baz kullanımının gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine olan etkisini incelemek amacıyla NaOH, LiOH ve KOH bazları seçilerek deney ortamına katılmıştır. Baz/ gliserin mol oranı 4 olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir.

Bu üç hidroksit düşük elektrik yüküne, düşük molekül ağırlığına ve küçük bir yapıya sahiptir; bu özellikler de reaksiyon çözeltisinde ayrılmalarını ve hızla hareket etmelerini sağlayarak reaksiyon ağlarını desteklemek için ayrılmış hidroksil iyonları sağlar. Şekil 3.12. farklı bazların gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisini göstermektedir.



Şekil 3.12. Farklı bazların gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi etkisi (Baz/ Gliserin: 4 (mol/mol), 240 dk, 0,25 g katalizör, 90 °C, atmosfer ortamı)



Sonuçlara göre gliserin dönüşümünün sıralaması şu şekildedir; LiOH> KOH> NaOH. Laktik asit seçimliliği NaOH bazı varlığında %94,9 ile en yüksek değerini göstermiştir. Bu sebeple bundan sonraki deneylerde baz olarak NaOH ile devam edilmiştir.

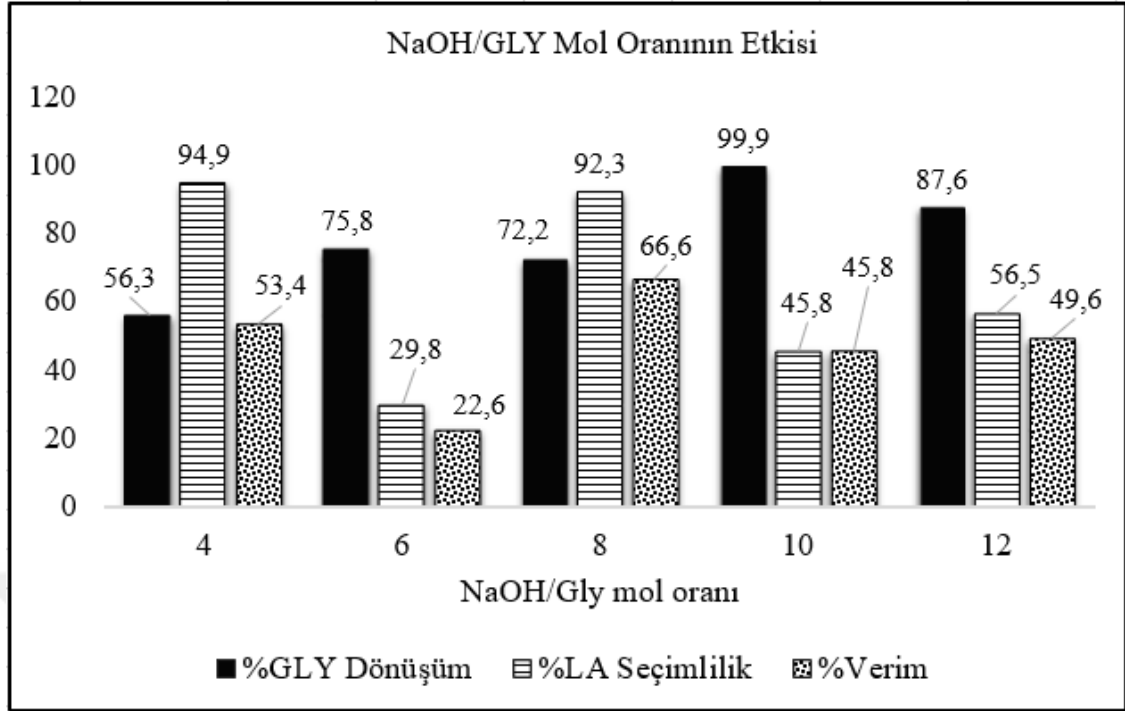
### 3.2.9. NaOH/ gliserin mol oranının etkisi

Gliserin ile 24 saat indirgenen katalizör NaOH / Gliserin mol oranı 4,6,8,10 ve 12 olacak şekilde hazırlanıp reaksiyona ortamına katılmıştır. Bu parametrede sıvı ortam içerisindeki baz miktarının gliserin dönüşümüne ve laktik asit seçimliliğine etkisi incelenmiştir.

Reaksiyonlar baz kullanılmayan ortamlarda gerçekleştirildiğinde ürün karışımlarında ara maddelere (gliseraldehit, piruvaldehit) rastlanmıştır (Purushothaman ve diğ., 2014). Literatür çalışmalarına bakıldığında NaOH/gliserin farklı mol oranları denendiğinde mol oranı arttıkça gliserin dönüşüm yüzdesinin arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca mol oranının belli bir orana artması oluşan laktik asidin seçimliliğini de olumlu yönde etkilemiştir.

Dolayısıyla laktik asit oluşumu aslında bir oksidasyon katalizörüne gerek kalmadan baz katalizli bir yol içermektedir (Purushothaman ve diğ., 2014).

Şekil 3.13. NaOH/ gliserin mol oranının gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisini göstermektedir. NaOH/ gliserin mol oranı 10 olduğunda gliserin dönüşümü en yüksek değerini (%99,9) göstermiştir. NaOH/Gly= 10 değerinden sonraki baziklik artışı gliserin dönüşmesini olumsuz yönde etkilemiştir. En yüksek laktik asit seçimliliği mol oranı 8 olduğunda %92,3 şeklinde elde edilmiştir. Mol oranı 10 ve 12 olduğundaki hariç diğer reaksiyonlarda laktik asit seçimliliği azalmıştır. Bu nedenlerden dolayı bu çalışmanın amacının laktik asit seçimliliği arttırmak olduğu göz önüne alınarak diğer reaksiyon parametrelerinde baziklik oranının 8 olarak ayarlanmasına karar verilmiştir.

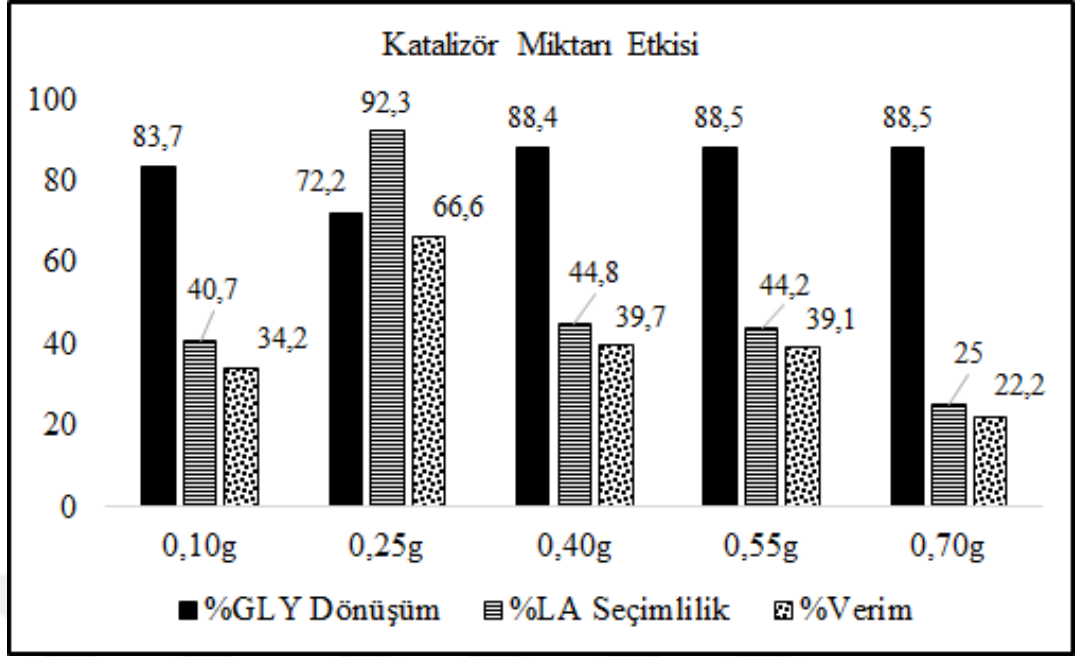


Şekil 3.13. NaOH/ gliserin mol oranının gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi (Reaksiyon koşulları; 240 dk, 0,25 g katalizör, 90 °C atmosfer ortamı)

### 3.2.10. Katalizör miktarının etkisi

Bu parametreye kadar olan reaksiyonlarda katalizör miktarı 0,25 gram olarak seçilmiştir. Literatür çalışmaları baz alınarak katalizör miktarının dönüşüm ve seçimliliğe olan etkisini incelemek için deney ortamına katalizörler 0,10, 0,25, 0,40, 0,55 ve 0,70 (gliserine göre %2, %5, %8, %11, %14) gramlarında tartılarak katılmıştır.

Literatür çalışmalarında katalizör miktarındaki artış gliserin dönüşümünde önemli bir değişikliğe sebep olmazken laktik asit seçimliliği ve verimi üzerine önemli bir değişime sebep olmuştur. Katalizör miktarındaki artış laktik asit haricinde farklı ürünler oluşmasına sebep olduğu için muhtemel seçimlilikte azalma yaşanmaktadır. Ana ürün içerisinde gliserik asit, oksalik asit, formik asit ile bulunabilir (Yang ve diğ., 2016). Tepkimeyi oksidasyon yönüne kaydırmakta ve gliserik asit seçimliliği artışa neden olmaktadır böylelikle laktik aside olan seçimlilik azalmaktadır. Bentonit destekli altın katalizörüyle yapılan bu parametre sonuçları Şekil 3.14' te gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Katalizör miktarının gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi (NaOH/ Gliserin: 8 (mol/mol), 240 dk, 90 °C, atmosfer ortamı)

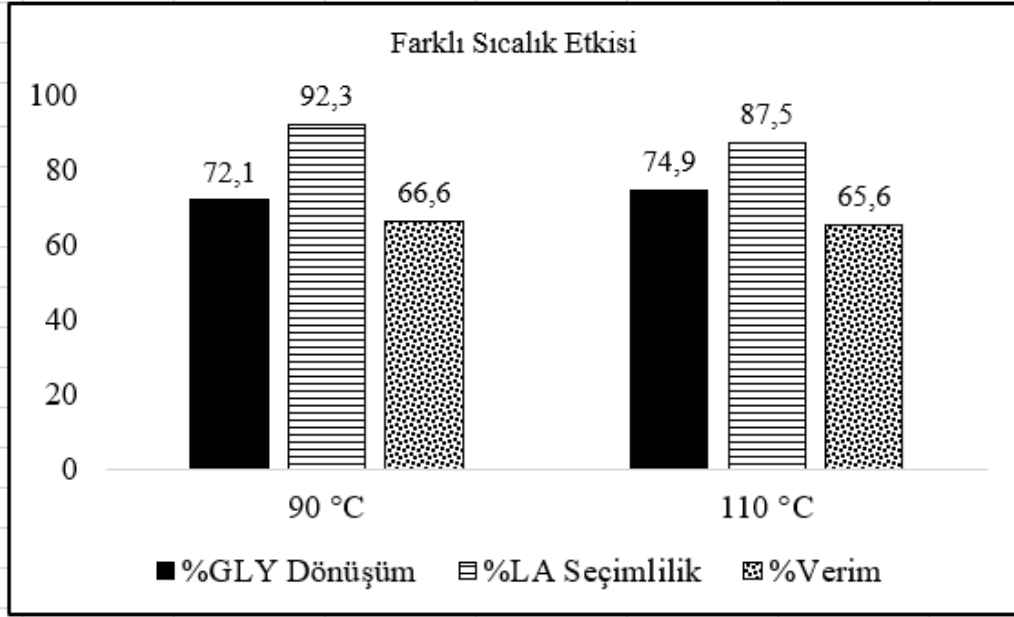
0,25 gram katalizör kullanımında %92,3 laktik asit seçimliliği elde edilmiştir bu deneyler arasındaki en yüksek değerdir. 0,40, 0,55 ve 0,70 gramlarında katalizör kullanıldığında gliserin dönüşümü bu durumdan çok etkilenmemiştir.

En yüksek verim 0,25 gram katalizör kullanıldığında %67 civarında elde edilmiştir. Sonuçlar, gliserinin tüm katalizörler arasında laktik aside dönüştürülmesi için 0,25 gram %1 Au/Bentonit katalizörünün en etkili olduğunu ortaya koymuştur.

### 3.2.11. Farklı sıcaklıkların etkisi

Deneyler reaksiyon koşullarının iyileştirilmesi amacıyla dört farklı sıcaklıkta (90 °C, 110 °C, 130 °C ve 140 °C) gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Analiz sonuçlarına göre dönüşüm ve seçimlilik yüzdeleri Şekil 3.15' te verilmiştir.

Laktik asit oluşumu için seçimlilik, laktik aside baz varlığında katalizlenmiş reaksiyon yolunun ve gliserik aside oksidasyon yolunun (Şekil 1.12.) bir fonksiyonudur ve bu nedenle sıcaklığın reaksiyonun seçimliliğini etkilemesi beklenir (Purushothaman ve diğ., 2014).



Şekil 3.15. Farklı sıcaklıkların gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi (NaOH/ Gliserin: 8 (mol/mol), 240 dk, 0,25 g katalizör, atmosfer ortamı)

Şekil 3.15' teki sonuçlar incelendiğinde sıcaklık artışının gliserin dönüşümüne olumlu yönde katkısı olmuştur. 90 °C de gliserin dönüşümü %72,1 iken 110 °C' de %74,9'dur.

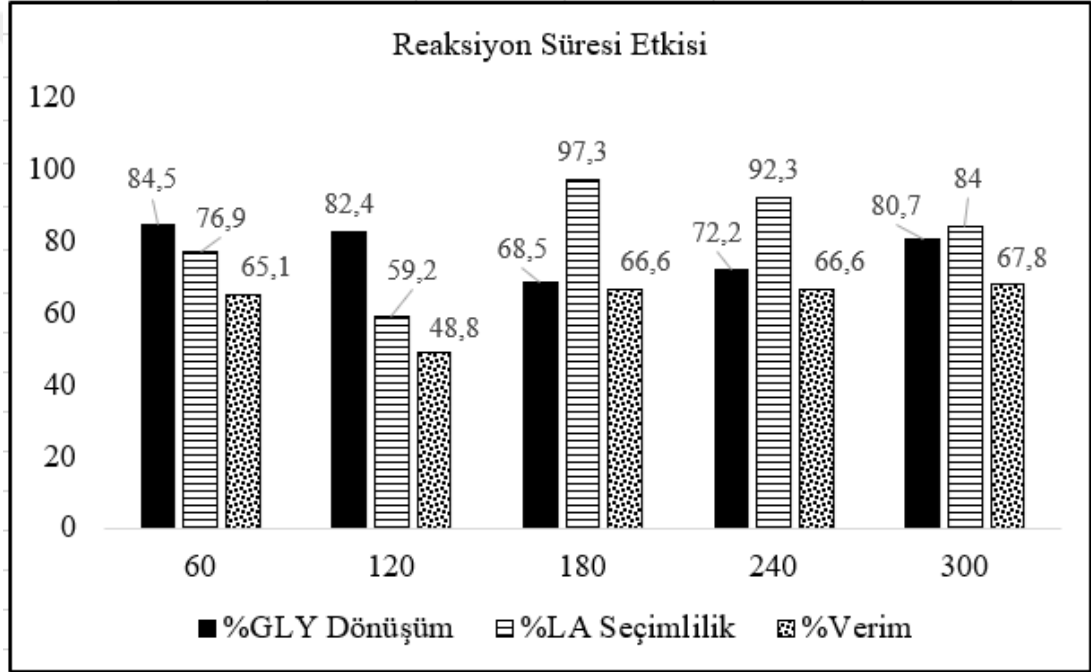
Laktik asit seçimliliği değerlendirildiğinde ise 130 °C ve 140 °C sıcaklıklarında reaksiyon ortamındaki suyun buharlaşmasına bağlı olarak deneylere devam edilememiştir. Dolayısıyla sonuçlar reaksiyon sonunda analiz edilememiştir. 90 °C' deki deney sonucunda laktik asit en yüksek seçimliliği vermiştir ve deneylere bu sıcaklık ile devam edilmiştir.

### 3.2.12. Reaksiyon süresinin etkisi

Purushothaman ve diğerlerinin yaptığı çalışmadaki (2014) gliserin ile katalitik bir deneyde tipik bir reaksiyon süresi olan 30 dakikada reaksiyon sonucunda laktik asit dönüşümü gözlenmemiştir bu nedenle diğer bir parametre olarak seçilen reaksiyon süresinin katalizöre olan etkisini araştırmak amacıyla deneyler 60,120,180,240 ve 300 dakikalari boyunca gerçekleştirilmiştir. Literatür çalışmalarına bakıldığında gliserin dönüşümünün, ilk ısınma sırasında hedef reaksiyon sıcaklığına kadar gerçekleştiğine varılmıştır. Uzun süreli reaksiyon süresinde laktik asit için seçimlilik yavaş yavaş artış gösterirken, diğer oluşan ürünlerde seçimlilik değerleri azalmıştır.

Yin ve arkadaşlarının yaptığı diğer bir çalışmada (2018), katalizör üzerine reaksiyon süreleri 1-4 saat aralığında seçilmiş ve laktik asit seçimliliğinde en yüksek değer 4 saatlik reaksiyonda elde edilmiştir.

Şekil 3.16' da reaksiyon süresinin gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi gösterilmiştir. Reaksiyon süresine karşı elde edilen sonuçlar incelendiğinde literatür ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Süre 180 dakika olduğunda gliserin dönüşümü %68,5, laktik asit seçimliliği %97,3 elde edilmiştir. 240 dakikalık reaksiyon sonucuna bakıldığında ise gliserin dönüşümü artmış %72,2 olmuş, laktik asit seçimliliği %92,3 olmuştur.



Şekil 3.16. Reaksiyon süresinin gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliğine etkisi (NaOH/ Gliserin: 8 (mol/mol), 0,25 g katalizör, 90 °C, atmosfer ortamı)

300 dakikalık reaksiyona bakıldığında 240 ve 180 dakikalık süreler göre gliserin dönüşümü artmış ama laktik asit seçimliliği azalmıştır. Muhtemel bu saat aralığından sonra devam eden reaksiyonlar laktik asidin yanı sıra başka ürünlerin oluşumuna sebep olmaktadır. Bu ürünler; asetik asit, oksalik asit ve tartarik asittir. Dolayısıyla, laktik asit daha fazla oksidasyon reaksiyonlarına eğilimli hale gelir.

Sonuçların literatür çalışmalarını desteklemesiyle gliserin dönüşümü ve laktik asit seçimliliği için en uygun reaksiyon süresi 240 dk bulunmuştur.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen bu çalışmada, gliserin dönüşümüyle laktik asit üretimi reaksiyonunda çevreci ve ticarileştirilebilir bir yaklaşım ile yüksek verim sağlayacak heterojen katalizör hazırlanması ve çeşitli reaksiyon parametrelerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla literatür çalışmalarında katalizör etkinlikleri incelendiğinde, reaksiyon ortamında değerli metaller ile gerçekleştirilen çalışma koşullarının daha ılımlı olduğu gözlemlenmiş ve sonuç olarak altın metalinin kullanılmasına karar verilmiştir. Hazırlanmış olan katalizörlerin ekonomik olması amacıyla altın oranı ağırlıkça %1 seçilmiştir. Katalizör hazırlama yöntemi olarak kuruluğa kadar emdirme yöntemi seçilerek destek maddesi üzerine altın yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Katalizörün karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında başarılı bir yöntem tercih edildiğine karar verilmiştir. Başlangıçta laboratuvarında hazır olarak bulunan Mg/Al oranı 3,5 olan hidrotalsit destek reaksiyonlara katılmıştır. Diğer bir destek maddesi olarak kolay elde edilebilir ve ekonomik olması nedeniyle bentonit seçilmiştir. Bentonit destekler laboratuvarında kimyasal ve termal olarak aktive edilerek reaksiyonda kullanıma hazır hale getirilmiştir. Sentezlenmiş olan katalizörlerin reaksiyon sonlarında gliserin dönüşümü ve laktik seçimlilik yüzdelere olan etkileri incelenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında hidrotalsit destekli katalizörün etkinlikleri gözlemlenmiştir. Bu amaçla hidrotalsit ile yapılan deneylerde katalizörün indirgenmesi ve oksijen varlığının etkisi parametreleri incelenmiştir. Katalizör 24 saat gliserin ile indirgenmesiyle elde edilen laktik asit seçimliliği indirgenmemiş katalizörün seçimliliğinin neredeyse iki katıdır. Bu nedenle hidrotalsit destekli altın katalizöründe laktik asit seçimliliğine indirgemenin etkili olduğu görülmüştür. Hidrotalsitte bulunan Al-Al-OH yapısı katalizörün oksidatif özelliğini arttırdığı için reaksiyonlarda oksalik asit, tartarik asit ve glikolik asit oluştuğu gözlenmiştir. Bu üç organik asit önerilen reaksiyon adımlarının oksidasyon yönünde ilerlemesi sonucunda oluşur ve hidrotalsitin düşük laktik asit seçimlilik sonuçları göstermesine sebep olmuştur.

Oksijen varlığı etkisine bakıldığında ise, indirgenmemiş katalizör kullanılarak oksijenli ortamın gliserin dönüşümünü %82 'den %68 'e düşürdüğü kaydedilmiştir.

Çalışmanın diğer kısmında 0,5 M HCl ile kimyasal, 500 °C ile termal olarak aktive edilen %1 Au/bentonit katalizörler hazırlanmıştır. Bentonit desteklerle ilerlenen bu kısmında incelenen ilk parametre olarak katalizör indirgenmesi seçilmiş ve analiz sonuçlarıyla hidrotalsit desteğin sonuçları karşılaştırılmıştır. İndirgeme işlemi 0,25 g katalizör ile 5 g gliserinin 24 saat boyunca kapalı balon jodede karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. İndirgeme yapılmasıyla gliserin dönüşümünde önemli bir değişiklik görülmemesine karşılık laktik asit seçimliliği %69,9'dan %94,9'a çıkmıştır. Bu nedenle incelenecek diğer parametrelerde katalizörün gliserin ile indirgenmesine karar verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen laktik asit verimlilik sonuçları hidrotalsit destekli katalizörler ile elde edilen sonuçlardan daha olumlu olduğundan diğer tepkime parametrelerinin incelenmesi için bentonit destekli altın katalizör ile devam edilmiştir.

Ortamda oksijen varlığının laktik asit üretim reaksiyonuna olan etkisini incelemek amacıyla bentonit destekli altın katalizörünün atmosfer ortamında ve oksijen akışının 100 ml/dk olduğu reaksiyonları karşılaştırılmıştır. Oksijen kullanımıyla gliserin dönüşümünde %56,3' ten %73,6' ya artış kaydedilmiştir. Bu artışla beraber laktik asit seçimliliğinde %94,9-72,9 arasında düşüş gözlemlenmiştir. Katalitik işlemde ilk adım gliserinin gliseraldehite oksidasyonudur. Katalizörün oksijen ile yeniden aktivasyonu daha yüksek gliserin dönüşümlerine yol açabilmektedir. Ancak laktik asit seçimliliğinde azalmaya neden olmaktadır. Laktik asit seçimliliğindeki azalmadan dolayı diğer parametrelerin reaksiyonları atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir.

Gliserinin laktik aside katalitik olarak dönüşüm reaksiyonunda baz kullanılmadığında laktik asit yanında ara ürünlerin oluştuğu belirtilmiştir. Reaksiyon ortamındaki baz varlığının ve kullanılacak farklı bazların etkisini incelemek için gliserin ile mol oranı 4 olacak şekilde NaOH, LiOH ve KOH bazları ile farklı deneyler gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlara göre gliserin dönüşümünün sıralaması LiOH> KOH> NaOH şeklindedir. Laktik asit seçimliliği NaOH bazı varlığında %94,9 ile en yüksek değerini göstermiştir. Bu sebeple bundan sonraki parametre deneylerde baz olarak NaOH ile devam edilmiştir.

Reaksiyon ortamında kullanılacak baza karar verildikten sonra baz/ gliserin mol oranının etkisinin incelenmesi amacıyla NaOH/gliserin mol oranları 4,6,8,10 ve 12 şeklinde hazırlanarak reaksiyon ortamlarına katılmıştır.

Laktik asit oluşumu aslında bir oksidasyon katalizörüne gerek kalmadan baz katalizli bir reaksiyon ile gerçekleşmektedir. NaOH/ gliserin mol oranı 10 olduğunda gliserin dönüşümü en yüksek değerini (%99,9) göstermiştir. NaOH/Gly= 10 değerinden sonraki baziklik artışı gliserin dönüşmesini olumsuz yönde etkilemiştir. En yüksek laktik asit seçimliliği mol oranı 8 olduğunda %92,3 şeklinde elde edilmiştir. Bu çalışmanın amacının laktik asit seçimliliği arttırmak olduğu göz önüne alınarak diğer reaksiyon parametrelerinde baziklik oranının 8 olarak ayarlanmasına karar verilmiştir.

Bu parametreye kadar olan reaksiyonlarda katalizör miktarı 0,25 gram olarak seçilmiştir. Bir diğer parametre olarak katalizör miktarı etkisi seçilmiş ve incelemek için deney ortamına katalizörler 0,10, 0,25, 0,40, 0,55 ve 0,70 gramlarında tartularak katılmıştır. 0,25 gram katalizör kullanımında %92,3 laktik asit seçimliliği ve verim %67 civarında elde edilmiştir bu deneyler arasındaki en yüksek değerdir. Bundan sonraki miktarlarda gliserin dönüşümü sabitlenmiş ama laktik asit seçimliliği azalmıştır. Katalizör miktarındaki artış laktik asit haricinde farklı ürünler oluşmasına sebep olduğu için muhtemel seçimlilikte azalma yaşanmaktadır. Ana ürün içerisinde gliserik asit, oksalik asit, formik asit ile bulunabilir. Tepkimeyi oksidasyon yönüne kaydırmakta ve gliserik asit seçimliliği artışa neden olmaktadır böylelikle laktik aside olan seçimlilik azalmaktadır.

Deneyler reaksiyon koşullarının iyileştirilmesi amacıyla sıcaklık parametresinin dört farklı sıcaklıkta (90 °C,110 °C,130 °C ve 140 °C) gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Laktik asit seçimliliği değerlendirildiğinde ise 130 °C ve 140 °C sıcaklıklarında reaksiyon ortamındaki suyun buharlaşmasına bağlı olarak deneylere devam edilememiştir. Dolayısıyla sonuçlar reaksiyon sonunda analiz edilememiştir. Analiz edilen sonuçlar incelendiğinde sıcaklık artışının gliserin dönüşümüne olumlu yönde katkısı olmuştur. 90 °C de gliserin dönüşümü %72,1 iken 110 °C' de %74,9'dur.



130 ve 140 °C' lerde ise sırasıyla %79,5, %81,6' dır. Bu sonuçlara göre sıcaklıktaki artış gliserin dönüşümünü arttırmaktadır ve literatür çalışmaları ile tutarlılık göstermektedir. Verim sonuçları 90 °C, 110 °C sıcaklıklarında %66 civarında kaydedilmiştir.

İncelenen son parametre reaksiyon süresidir. Deneyler 60, 120, 180, 240 ve 300 dakikalari boyunca gerçekleştirilmiştir. Literatür çalışmalarına bakıldığında gliserin dönüşümünün, ilk ısınma sırasında hedef reaksiyon sıcaklığına kadar gerçekleştiğine varılmıştır. Reaksiyon süresine karşı elde edilen sonuçlar incelendiğinde literatür ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Uzun süreli reaksiyon süresinde laktik asit için seçimlilik yavaş yavaş artış gösterirken, diğer oluşan ürünlerde seçimlilikler azalmıştır.

Süre 180 dakika olduğunda gliserin dönüşümü %68,5, laktik asit seçimliliği %97,3 elde edilmiştir. 240 dakikalık reaksiyon sonucuna bakıldığında ise gliserin dönüşümü artmış %72,2 olmuş, laktik asit seçimliliği %92,3 olmuştur. Reaksiyon süresindeki bu değişiklik gliserin dönüşümünde önemli bir artışa sebep olmamıştır. 300 dakikalık reaksiyona bakıldığında 240 ve 180 dakikalık süreler göre gliserin dönüşümü artmış ama laktik asit seçimliliği azalmıştır. Muhtemel bu saat aralığından sonra devam eden reaksiyonlar laktik asidin yanı sıra başka ürünlerin oluşumuna sebep olmaktadır. Bu ürünler; asetik asit, oksalik asit ve tartarik asittir. Dolayısıyla, laktik asit daha fazla oksidasyon reaksiyonlarına eğilimli hale gelir.

İlerleyen çalışmalarda baz olarak LiOH seçilerek baz mol oranı, katalizör miktarı ve reaksiyon süresi parametrelerinin daha kapsamlı incelenebilir. Ayrıca tepkime mekanizmasının tam belirlenebilmesi için laktik asit harici diğer reaksiyon ürünlerinin (oksalik asit, tartarik asit vb.) analizinin yapılması tavsiye edilmektedir.

## KAYNAKLAR

Arcanjo M. R. A., Silva Jr. I. J., Rodriguez-Castellon E., Infantes-Molina A., Vieira R. S., Conversion of Glycerol into Lactic Acid Using Pd or Pt Supported on Carbon as Catalyst, *Catalysis Today*, 2017, **279**, 317-32.

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

Çelik D., Gliserinden Laktik Asit Üretiminde Au/Bentonit ve Au/Hidrotalsit Katalizörlerinin Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2018, 540309.

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

Feng S., Takahashi K., Miura H., Shishido T., One-Pot Synthesis of Lactic Acid from Glycerol Over a Pt/L-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalyst Under Base-Free Condition, *Fuel Processing Technology*, 2020, **197**, 106202.

Gürel G., Gliserinin Kıymetli Ürünlere Dönüştürülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009, 258634.

Hamad K., Kaseem M., Ayyoob M., Joo J., Deri F., Polylactic Acid Blends: The Future of Green, Light and Tough, *Progress in Polymer Science*, 2018, **85**, 83-127.

Kiakalaieh A.T., Amin N. A. S., Rajaei K., Tarighi S., Oxidation of Bio-Renewable Glycerol to Value-Added Chemicals Through Catalytic and Electro-Chemical Processes, *Applied Energy*, 2018, **230**, 1347-1379.

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

Lakshmanan P., Upare P. P., Le N.-T., Hwang Y. K., Hwang D. W., Lee U.-H., Kim H. R., Chang J.-S., Facile Synthesis of CeO<sub>2</sub>-Supported Gold Nanoparticle Catalysts for Selective Oxidation of Glycerol into Lactic Acid, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **468**, 260-268.

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

Purushothaman R. K. P., van Haveren J., van Es D. S., Melian-Cabrera I., Meeldijk J. D., Heeres H. J., An Efficient One Pot Conversion of Glycerol Using Bimetallic GoldPlatinum Catalysts on a Nanocrystalline CeO<sub>2</sub> support, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **147**, 92-100

Rahim S. A. N. Md., Lee C. S., Abnisa F., Aroua M. K., Daud W. A. W. D., Cognet P., Peres Y., A Review of Recent Developments on Kinetics Parameters for Glycerol Electrochemical Conversion – A by-Product of Biodiesel, *Science of the Total Environment*, 2020, **705**, 135-137.

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

Roslan N. A., Abidin S. Z., Ideris A., Vo D. V. N., A Review on Glycerol Reforming Processes Over Ni-Based Catalyst for Hydrogen and Syngas Productions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, DOI: 10.1016/j.ijhydene.

Tan H.W., Abdul Aziz A. R., Aroua M. K., Glycerol Production and Its Applications as A Raw Material: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, **27**, 118-127.

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

URL-1:<https://www.greenea.com/publication/glycerine-market-lack-of-interdependence-between-supply-and-demand/>, (Ziyaret tarihi: 28 Ocak 2020)

Varma R. S., Len C., Glycerol Valorization Under Continuous Flow Conditions Recent Advances, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2018, DOI: 10.1016/j.cogsc.

Wang Y., Xiao Y., Xiao G., Sustainable Value-Added C<sub>3</sub> Chemicals from Glycerol Transformations: A Mini Review for Heterogeneous Catalytic Processes, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, **27**, 1536-1542.

Yang G.-Y., Ke Y.-H., Liu C.-L., Yang R.-Z., Dong W.-S., The Conversion of Glycerol to Lactic Acid Catalyzed by ZrO<sub>2</sub>-Supported CuO Catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **283**, 759-767.

Ye X.P., Ren S., Value-Added Chemicals from Glycerol, Brentin R.P., *Soy-Based Chemicals and Materials*, 1178, American Chemical Society, Washington, 43-80, 2014.

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

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

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





**EKLER**

## EK-A

### Ağırlıkça %1'lik Au/Destek Katalizörün Hazırlanması

Deneyde kullanılacak miktarda belirlenen destek maddesine göre Formül (A.1) kullanılarak gereken altın miktarı hesaplanır. Gereken altın miktarı “x” gram olsun:

$$\frac{x}{(x+\text{destek})} \cdot 100=1 \quad (\text{A.1})$$

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

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

Kullanılan desteğin miktarına göre, su tutma kapasitesinden yararlanılarak, emdirilecek altın çözeltisi miktarı hesaplanır. Formül (A.3)'te verildiği üzere, desteğin ağırlığı “z” gram, su tutma kapasitesi “a” (g/g) ise:

$$z \cdot a = b \quad (\text{A.3})$$

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

• 1,645 g bentonit destek kullanılarak katalizör hazırlamada kullanılan örnek hesaplama:

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

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

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

“y” değeri 0,573 g olarak hesaplanır.

Tartılan kuru bentonit desteğın su tutma kapasitesi 1,5 olarak Formül (A.3)'te yerine yazıldığında su tutma kapasitesine göre emdirilecek çözeltili miktarı (a değeri):

$1,645 \times 1,5 = 2,468$  g olarak bulunur. Bu sonuçlara göre, 0,573 g %5'lik altın tuzu çözeltilisi tartılarak 2,468 grama ulaşınca dek su ile seyreltildiğinde elde edilen çözeltili, bentonit üzerine emdirildiğinde ağırlıkça %1'lik altın içeren Au/Bentonit katalizörü hazırlanmış olur.



## EK-B

### Reaksiyon Ortamının Hazırlanması İçin Hesaplamalar

Reaksiyon ortamı ağırlıkça %10'luk gliserin, belirlenmiş miktarda katalizör ve ortamdaki gliserin molünün 4 katı kadar NaOH molü içerecek şekilde hazırlanır.

Eğer reaksiyon öncesinde bir gün boyunca saf gliserin ile katalizör indirgemesi yapılırsa, reaksiyon ortam koşullarında bulunması gereken gliserin miktarı hesaplanarak indirgeme için kullanılır.

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

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

saf gliserin reaksiyona sokulmalıdır. Reaksiyon ortam ağırlığı yaklaşık 50 gram olduğunda ortama katılmış olan gliserin miktarı yaklaşık 5 gram kadardır. İndirgeme öncesinde de 5 gram gliserin tartılarak belirlenen miktardaki katalizör ile indirgemeye bırakılır. Denklem (B.1)'de hesaplanan gliserin miktarı, gliserinin molekül ağırlığı (92,094 g/mol) kullanılarak, Denklem (B.2)'de verilen ifadeyle reaksiyondaki gliserin molüne çevrilir.

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

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

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

Yukarıdaki hesaplamalara göre;

- X gram reaksiyon ortamı varlığında, %10'luk ağırlıkça gliserin içerir,
- Reaksiyonlardan önce 0, X gram gliserin ile önceden belirlenen miktarda katalizör indirgenir,
- İndirgeme sonrasında, reaksiyon ortamına Z g NaOH ve son ağırlık X'e ulaşacak şekilde saf su eklenir.



## EK-C

### Farklı NaOH/ Gliserin mol oranlarının hesaplanması

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



## **EK-D**

### **HPLC Kalibrasyon Grafikleri**

Ağırlıkça belirli %2,5, %5, %7,5, %10, %12,5 ve %15 laktik asit ve gliserin yüzdesine sahip çözeltiler hazırlanıp HPLC cihazında okutulduktan sonra, cihazda görülen piklere karşılık elde edilen alan dataları kaydedilir.

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

Daha sonra, içeriği bilinmeyen reaksiyon sonu numuneler HPLC' de okutulur ve elde edilen alan değerleri, gliserin için Şekil D.1'de ve laktik asit için Şekil D.2'de verilen grafiklerdeki denklemde "x" değeri yerine yazılarak kütlece yüzde değerler hesaplanır (Chen ve diğ., 2014). Devamında ise bu elde edilen değerler, molekül ağırlıklarından mol değerlerine çevrilir. Son olarak Denklem (D.1), (D.2) ve (D.3)'te verilen formüller kullanılarak dönüşüm, seçimlilik ve kazanç hesapları yapılır.

### **Gliserin dönüşümünün hesaplanması**

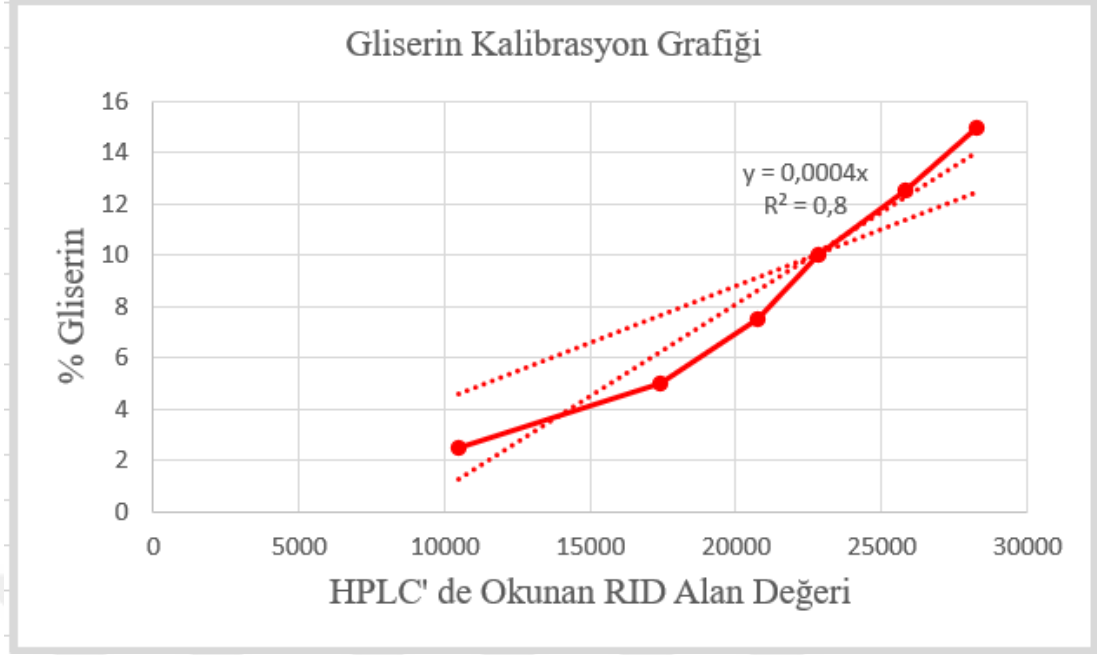
$$\frac{\text{Dönüşen gliserin molü}}{\text{Reaksiyona giren gliserin molü}} \cdot 100 \quad (\text{D.1})$$

### **Laktik asit seçimliliğinin hesaplanması**

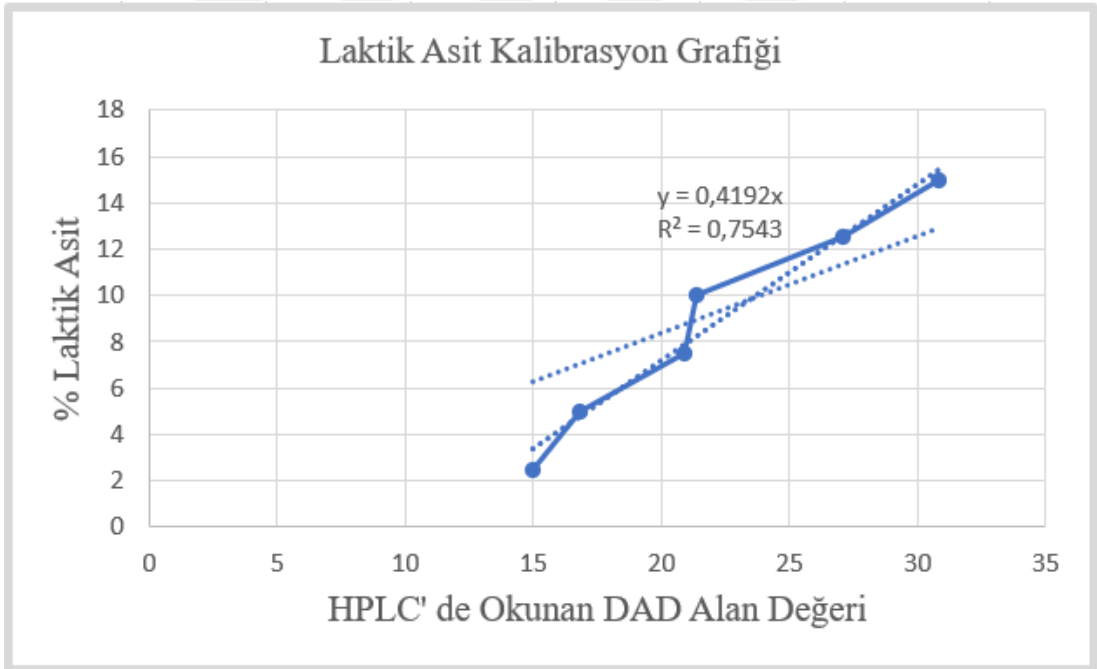
$$\frac{\text{Oluşan laktik asit molü}}{\text{Dönüşen gliserin molü}} \cdot 100 \quad (\text{D.2})$$

### **Laktik asit veriminin hesaplanması**

$$\frac{\text{Gliserin dönüşümü.LA seçimliliği}}{100} \quad (\text{D.3})$$



Şekil D.1. Gliserin kalibrasyon grafiği



Şekil D.2. Laktik asit kalibrasyon grafiği

## KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

**Sever B.**, Yıldız M., Gliserolden Laktik Asit Üretimi İçin Atmosferik Ortamda Altın Temelli Katalizörlerin Oksidasyon Etkilerinin İncelenmesi, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi (IMASCON)*, Kocaeli, Türkiye, 26-28 Nisan 2019.

**Sever B.**, Yıldız M., Glycerol to Lactic Acid over Au/Bentonite Catalysts in Alkaline Solution, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2020, DOI: 10.1007/s11144.



## ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında Tekirdağ Çerkezköy’de doğdu. 2000-2012 yılları arasında ilkokul, ortaokul ve lise eğitimini aynı şehirde tamamladı. 2012 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazanarak İngilizce hazırlık ile beş yıl süren lisans eğitimini 2017 yılında tamamladı. Lisans hayatındaki laboratuvar ve işletme stajlarını 2016 yaz döneminde Kocaeli’ de yaptı. 2017 lisans eğitimini bitirmesinin ardından aynı sene Kocaeli Üniversitesi’nde yüksek lisans eğitime başladı. Aynı dönem 10 ay süreyle Kocaeli Gebze’ de endüstriyel kauçuk hortum alanında hizmet veren bir fabrikada üretim ve Ar-ge departmanlarında proje asistanı olarak görev yaptı. Bu süre zarfında 2017-2020 yılları arasında üniversite- sanayi iş birliğiyle bir projede yer aldı. Projelerdeki görev süresi dolunca çalışma hayatına ara verdi ve yüksek lisans eğitimine odaklandı.