



İçecek Atıklarından Biyoyakıt ve Biyoplastik Sentezi İçin Hidroksimetilfurfural (HMF) Üretimi

Serhat ELÇİÇEK¹, Muhammet Şaban TANYILDIZI^{1*}

¹ Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, 23119, Elazığ

(Alınış Tarihi: 27 Temmuz 2015 Düzeltme Tarihi: 18 Ağustos 2015 Kabul Tarihi: 19 Ağustos 2015)

ÖZET

Karbonhidratların asit katalizli dehidrasyonundan elde edilen 5-Hidroksimetilfurfural (HMF) gibi furan türevleri, biyoyakıt ve biyoplastik üretiminde öncül madde olarak kullanılır. Bu nedenle selülozik atıklar ve monosakkaritlerin HMF üretiminde kullanılmasına yönelik çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Yapılan birçok çalışmada dönüşüm yüzdesi en yüksek olan şekerin fruktoz olduğu belirlenmiştir. Bu amaçla bu çalışmada fruktoz içeriği yüksek olan atık koladan HMF üretimi incelenmiştir. Fruktozun HMF'ye dönüşümü asidik bifazik ortamda 150 °C'de yüksek basınçta gerçekleştirilmiştir. HMF konsantrasyonu HPLC ile, dönüşmeyen şeker konsantrasyonu ise Dinitrosalisilik asit (DNS) yöntemi ile belirlenmiştir. Buna göre atık kolada şekerin dönüşüm yüzdesi 96.29, HMF verimliliği % 67.26 ve HMF seçiciliği ise %69.85 ile NaCl ile doyurulmuş, DMSO içeren ortamda elde edilmiştir. Sonuç olarak bu çalışma ile fruktoz içeriği yüksek olan atık içeceklerden hem sıvı biyoyakıt hem de biyobozunur plastik üretimi için gerekli HMF'nin yüksek verimlilikle üretilbileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: 5-Hidroksimetilfurfural; Fruktoz; Biyoyakıt; Biyoplastik

Production Of Hydroxymethylfurfural (HMF) for Synthesis Bioplastic and Biofuel from Beverages Waste

ABSTRACT

Furan derivatives such as 5-hydroxymethylfurfural (HMF) which derived from the acid-catalyzed dehydration of carbohydrates, are used as precursor in the production of biofuels and bioplastics. Therefore, studies towards the use of cellulosic wastes and monosaccharides for HMF production, are increasing day by day. In many studies carried out, it has been determined that fructose is the sugar which has the highest percentage of conversion. For this purpose, in this study it is investigated that HMF production from waste coke with high fructose content. Conversion of fructose to HMF was performed in acidic biphasic environment at 150 oC under high pressure. HMF concentration was determined by HPLC, the reducing sugar concentration was determined by dinitrosalicylic acid (DNS) method. According to this, in the waste coke conversion percentage of sugar obtained as 96.29, HMF productivity as 67.26% and HMF selectivity as 69.85%, in media saturated with NaCl, containing DMSO. As a result by this study it is shown that HMF which is necessary for production both liquid biofuel and biodegradable plastic, can be produced with high productivity from waste drinks which have high fructose content.

Keywords: 5-Hydroxymethylfurfural; Fructose; Biofuel; Bioplastic

Sorumlu yazar : mtanyildizi@firat.edu.tr (M.Ş. Tanyıldızı)

Tel : +90 (424) 237 00 00 / 5560

1. Giriş

Son yıllarda petrol bazlı ürünlerin tükenmesi ve bu ürünlerin doğaya verdiği zararlar nedeniyle, araştırmacılar yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmişlerdir [1]. Özellikle monosakkaritlerden 3 mol H₂O kaybedilmesiyle elde edilen HMF gibi furan türevlerinin gelecekte en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olması beklenmektedir. Bu nedenle Birleşik Devletler Enerji Departmanı (US DOE) tarafından petrol türevli ürünlerin yerini alabilecek ümit vadeden 10 biyokütle tabanlı ürün arasında 5-Hidroksimetil furfural (HMF) ve onun oksidasyon ürünü olan Furandikarboksilik asit (FDCA) önemli bir yer almaktadır [2]. Ayrıca Avantium isimli Hollanda firması şekerlerden elde edilen furan bileşiklerini furanikler olarak adlandırıp, uyuyan dev olarak nitelendirilen bu bileşiklerin gelecekte petrol türevli plastik ve yakıtların yerini alacağını belirtmektedir [3].

HMF üretiminde sükroz, sellobiyoz, inülin veya selüloz gibi sakkaritler, başlangıç materyali olarak kullanılabilir [4]. Ancak polisakkaritlerden HMF üretimi için öncelikle monosakkaritlere hidroliz edilmesi gerektiğinden, monosakkaritlerin kullanması daha avantajlıdır. Bu yüzden HMF'nin biyobozunur plastik üretiminden sıvı yakıt üretimine kadar birçok alanda kullanılması nedeniyle dünyanın birçok yerinde endüstriyel olarak fruktozdan üretilmektedir [4]. Fruktozun HMF'ye dönüşümü %100 iken glukoz ve sükrozun HMF'ye dönüşümü %60-70 arasındadır [4].

Her yıl dünya genelinde milyonlarca ton yiyecek ve içecek atığı kullanılmadan atılmaktadır. Sadece İngiltere'de 2009 yılında gıda firmaları tarafından yılda 3 milyon ton yiyecek ve içecek atığı olduğu belirtilmiştir [4]. Genel olarak gıda ve içecek atıkları hayvan yeminden biyogaz üretimine kadar birçok alanda kullanılmaktadır [4, 5]. Özellikle yağ atıklarından biyodizel üretimi amacıyla ticari uygulamalar bulunmaktadır [5]. Yağlarda olduğu gibi atıklar özelliklerine göre değerlendirildiği takdirde ekonomik olarak daha değerli ürünler elde edilebilir. Bu amaçla HMF üretiminde şeker kaynağı olarak sadece fruktoz şurubu kullanması nedeniyle kola atıkları oldukça değerlidir [6].

Yüksek sıcaklıktaki Asidik ortamda fruktozun HMF'ye dehidrasyonu sırasında yan ürünler olarak levulinik ve formik asit oluşmaktadır [7]. Araştırmacılar bunu önlemek için organik faz ve sudan oluşan iki fazlı sistemlere tuz ilave ederek ve farklı katalizörler kullanarak HMF verimini gözlemlemişlerdir. İnorganik tuz ilavesi, sulu faz içinde zamanla sıcaklığa bağlı olarak artacak olan HMF moleküllerinin tuz ile doyurulmuş su fazından ayrılarak organik faza geçişini sağlar ve HMF verimini artırır [7]. Böylece bu çalışmada fruktoz içeriği yüksek olan atık koladan biyolojik tabanlı değerli bir ürün olan HMF'nin, tuz ile doyurulmuş iki fazlı sistemlerde üretimi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Kullanılan Kimyasallar ve HMF Üretimi:

Çalışmalarda organik çözücü olarak Dimetil Sülfoksit (DMSO) ve Propilen Glikol Monometil Eter Asetat (PMA) kullanılırken, doymuş tuz çözeltisi hazırlamak amacıyla NaCl kullanılmıştır. DMSO daha önce HMF üretiminde organik çözücü olarak kullanılırken PMA ilk defa bu çalışma ile HMF üretiminde kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal ve organik çözücüler analitik saflıkta (>%99.5) olup ithal olarak temin edilmiştir. Çalışmada atık içecek olarak yüksek fruktoz içeriğinden dolayı kola tercih edilmiştir. Atık kola örneklerindeki CO₂ içeriği ultrasonik su banyosu ile uzaklaştırıldıktan sonra HMF üretiminde katalizör olarak kullanılan HCl ile ortamın pH değeri 0.6'ya ayarlanmıştır. Daha sonra deneylerde tuzun etkisini belirlemek amacıyla tuz içermeyen ve tuz ile doyurulmuş iki grup oluşturuldu. Daha önce yapılmış çalışmalar referans alınarak organik madde ile kola hacmi V_{org}/V_{kola} (3.2:1) olacak şekilde deneyler yapılmıştır. Ayrıca HMF üretim verimliliğinde organik çözücünün etkisini belirlemek amacıyla V_{su}/V_{kola} 3,2:1 olacak şekilde ultra saf su kullanılmıştır. HMF üretimi için hazırlanan tüm örnekler belirlenen hacimlerde ayrı ayrı sıcaklığa dayanıklı cam tüplere alındı ve tüplerin ağzı pamuk ile kapatıldı. Daha sonra tüpler basınca dayanıklı paslanmaz çelik reaktöre yerleştirildi. Atık koladaki şekerin HMF'ye dönüşümü için asidik bifazik ortam sıcaklığı

150 °C'ye getirildikten sonra 35 dakika yüksek basınçta reaksiyon gerçekleşmiştir. Her bir örnek için 5 tüp kullanılmıştır. Tüm deneyler ayrıca 3 kez tekrarlanmıştır.

2.2. HPLC ile HMF Analizi:

Reaksiyon sonucunda oluşan HMF konsantrasyonu HPLC ile belirlenmiştir. Bu amaçla Shimadzu LC-20AT HPLC cihazı kullanılmıştır. Analiz şartları 320 nm UV dalga boyu, 0.7 mL/dakika akış hızı, mobil faz olarak metanol-su çözeltisi 2:8 (v/v) ve sıcaklık 308 K olacak şekilde 250 mm uzunluk ve 4.6 mm çapa sahip C18-ods3 kolonu ile yapılmıştır.

2.3. DNS Yöntemi ile İndirgen Şeker Tayini:

Reaksiyon sonucunda dönüşmeyen şeker miktarı 3,5 dinitrosalisilik asit kullanılarak DNS yöntemi ile belirlenmiştir. DNS metodu ile şeker analizinde kullanılan DNS çözeltisi; 10 g NaOH, 10 g DNS ve 0.5 g Na₂SO₃ ve 2 g fenol saf suda çözülüp 1 litreye tamamlanarak, Rachele tuz çözeltisi (potasyum-sodyum tartarat çözeltisi) ise 400 g potasyum-sodyum tartarat 1 L saf suda çözülerek hazırlanmıştır. İndirgen şeker analizinde gerekli sulandırmalar yapılarak 300 µl örnek üzerine 300µl DNS solüsyonu eklenerek vortekslenmiştir. Solüsyon 90°C'lik su banyosunda 15 dk bekletilip üzerine renk stabilizasyonunu sağlamak için 100 µl %40'lık potasyum sodyum tartarat eklenerek soğuk su banyosunda soğutulur. 575 nm dalga boyunda okuma yapılmıştır. Standartlar ise fruktoz çözeltisi (%0.1 'lik) ile hazırlanmış ve şeker miktarı hesaplanmıştır [8].

Sonuçların değerlendirilmesi için gerekli hesaplamalar aşağıda verilmiştir [9].

$$\text{Fruktoz Dönüşümü (\%)} = \frac{C_{\text{Giren Fruktoz}} - C_{\text{Çıkan Fruktoz}}}{C_{\text{Giren Fruktoz}}} \times 100$$

$$\text{HMF Verimliliği (\%)} = \frac{C_{\text{HMF}}}{C_{\text{Giren Fruktoz}}} \times 100$$

$$\text{HMF Seçiciliği (\%)} = \frac{C_{\text{HMF}}}{C_{\text{Giren Fruktoz}} - C_{\text{Çıkan Fruktoz}}} \times 100$$

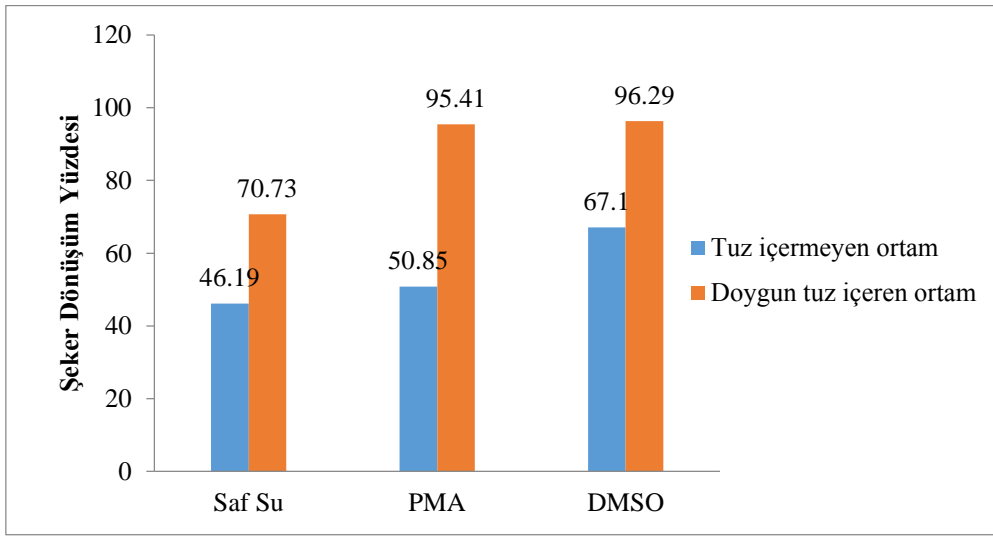
3. Sonuçlar ve Tartışma

Sonuçlar reaksiyon sonucunda oluşan HMF miktarına ve dönüşmemiş olan fruktoz miktarına göre hesaplanmıştır. Başlangıçta atık koladaki şeker miktarı DNS yöntemi ile analiz edilmiştir. Buna göre deneylerde kullanılan atık koladaki indirgen şeker içeriği %13,4 olarak hesaplanmıştır. Tüm değerlendirmeler şekerin dönüşüm yüzdesi, HMF verimliliği ve HMF seçiciliği belirlenerek yapılmıştır (Şekil 1, 2 ve 3).

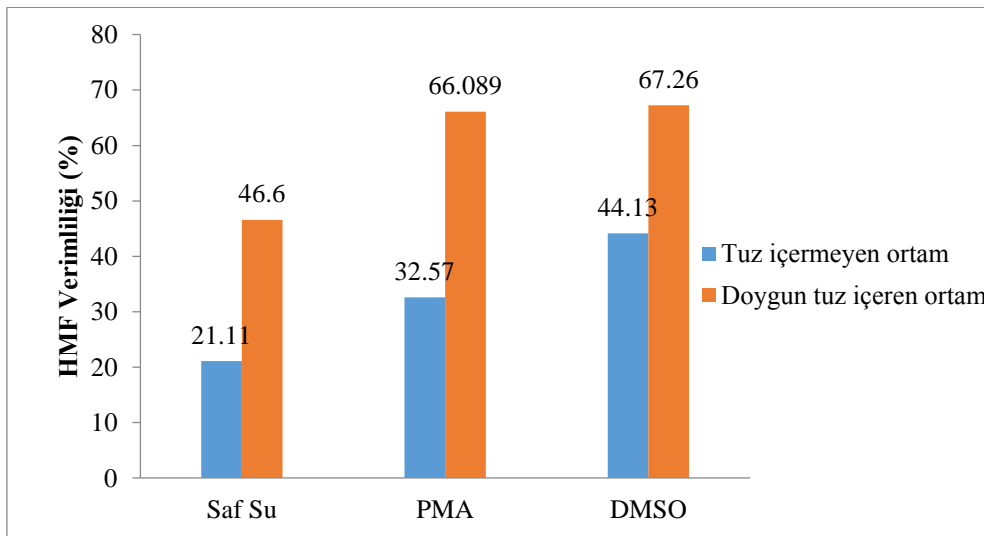
HMF yüksek sıcaklıklarda, asidik ve sulu ortamda bozularak levunilik asit ve formik asite dönüştüğünden ürün verimliliğini artırmak amacıyla organik çözücü olarak çalışmalarda PMA ve DMSO kullanıldı. HMF üretimine yönelik yapılan çalışmalarda DMSO [4] daha önce kullanılmasına rağmen bu çalışmada PMA ilk kez HMF üretiminde kullanılmıştır. Yaptığımız çalışmada organik çözücülerin sadece su içeren ortama göre atık kolada şekerin dönüşüm yüzdesini, HMF verimliliğini ve HMF seçiciliğini önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Literatürde monosakkarit ve polisakkaritler ile yapılan çalışmalar sonuçlarımızı desteklemektedir [4]. Buna göre DMSO içeren ortamda şekerin dönüşüm yüzdesi 96.29 (Şekil 1), HMF verimliliği % 67.26 (Şekil 2), HMF seçiciliği ise % 69.85 (Şekil 3) olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde PMA içeren ortamda ise şekerin dönüşüm yüzdesi 95.41 (Şekil 1), HMF verimliliği % 66.09 (Şekil 2), HMF seçiciliği ise % 69.26 (Şekil 3) olarak belirlenmiştir.

Böyle bu çalışma ile PMA'nın HMF üretiminde önemli bir organik çözücü olduğu gösterilmiştir.

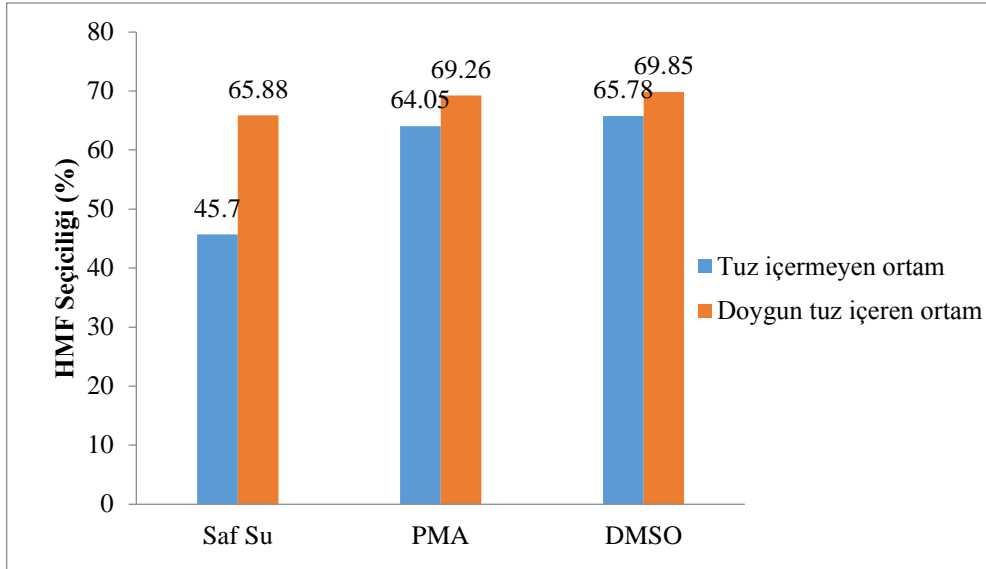
HMF üretiminde tuz ile doyurulmuş ortamın, şekerlerin sulu ortamda HMF'ye dönüştükten sonra organik faza geçişini hızlandırdığı yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Buna göre tuz içermeyen ortama göre tuz ile doyurulmuş DMSO içeren ortamda şekerin dönüşüm yüzdesinde 29.19 (Şekil 1), HMF verimliliğinde % 23.13 (Şekil 2), HMF seçiciliğinde ise % 4.07'lik (Şekil 3) bir artış belirlenmiştir. PMA içeren ortamda ise şekerin dönüşüm yüzdesinde 44.56 (Şekil 1), HMF verimliliğinde % 33.52 (Şekil 2), HMF seçiciliğinde ise % 5.21'lik (Şekil 3) bir artış belirlenmiştir. Organik çözücü kullanılmamasına rağmen tuz ile doyurulmuş atık kola ve saf su içeren ortamda tuz içermeyen ortama göre HMF miktarında önemli bir artış belirlenmiştir (Şekil 1, 2 ve 3). Bu sonuçlar tuzun HMF üretiminde sadece organik faza geçişini hızlandırmadığını aynı zamanda şekerin bozunarak levunilik asit ve formik asite dönüşümünü engellediği ve HMF'nin stabilitesini artırdığını göstermektedir.



Şekil 1. Atık kolada organik çözücülerin (PMA ve DMSO), saf suyun ve tuzun şekerin dönüşüm yüzdesine etkisi



Şekil 2. Atık kolada organik çözücülerin (PMA ve DMSO), saf suyun ve tuzun HMF verimlilik yüzdesine etkisi



Şekil 3. Atık kolada organik çözücülerin (PMA ve DMSO), saf suyun ve tuzun HMF seçicilik yüzdesine etkisi

Böylece yapılan çalışma sonuçlarına bağlı olarak, atık kolada PMA'nın HMF verimliliğini artırdığı, tuz kullanımının ise HMF'nin hem verimliliğini hem de seçiciliğini artırdığı belirlenmiştir. Sonuç olarak bu çalışma ile fruktoz içeriği yüksek olan atık içeceklerden hem sıvı biyoyakıt hem de biyobozunur plastik üretimi için gerekli HMF'nin yüksek verimlilikle üretilebileceği gösterilmiştir.

Kaynaklar

- [1] Twidell J, Weir T. Renewable energy resources. New York: Routledge; 2015.
- [2] Kazi FK, Patel AD, Serrano-Ruiz JC, Dumesic JA, Anex RP. Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes. Chemical Engineering Journal. 2011;169(1):329-338,
- [3] De Jong E, Higson A, Walsh P, Wellisch M. Bio-based chemicals value added products from biorefineries. IEA Bioenergy, Task42 Biorefinery, 2012.
- [4] Rosatella AA, Simeonov SP, Frade RF, Afonso CA. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. Green Chemistry. 2011;13(4):754-793
- [5] Van Kasteren J, Nisworo A. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. Resources, Conservation and Recycling. 2007;50(4):442-458
- [6] Ventura EE, Davis JN, Goran MI. Sugar content of popular sweetened beverages based on objective laboratory analysis: focus on fructose content. Obesity. 2011;19(4): 868-874
- [7] Román-Leshkov Y, Dumesic JA. Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts. Topics in Catalysis. 2009;52(3):297-303
- [8] Miller GL. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. Analytical chemistry. 1959;31(3):426-428
- [9] Choudhary V, Mushrif SH, Ho C, Anderko A, Nikolakis V, Marinkovic NS, Frenkel AI, Sandler SI, Vlachos DG. Insights into the interplay of Lewis and Brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl) furfural and levulinic acid in aqueous media. Journal of the American Chemical Society. 2013;135(10):3997-4006