

68054

**DOLGULU KOLONDA ŞEKER PANCARI MELASINDAN
GLUKARİK ASİT ELDESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA MÜHENDİSLİĞİ)**

TEZİN KAYIT NO: 68054
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
GAZİ ÜNİVERSİTESİ

**MURAT YILMAZ
OCAK 1997**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

68054

Murat YILMAZ tarafından hazırlanan DOLGULU KOLONDA ŞEKER PANCARI MELASINDAN GLUKARİK ASİT ELDESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarız.

Doç. Dr. Vecihi PAMUK



Doç. Dr. Ahmet ALICILAR



Tez Yöneticileri

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

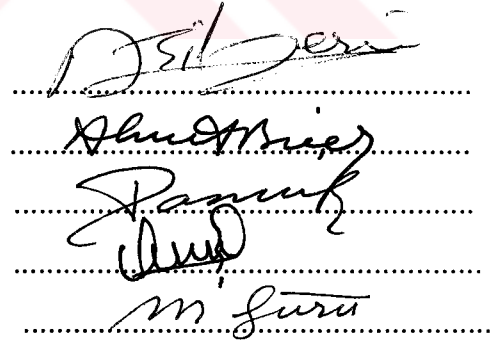
Başkan : Prof. Dr. Ali BİLGESU

Üye : Prof. Dr. Ahmet BİÇER

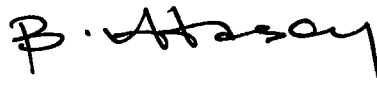
Üye : Doç. Dr. Vecihi PAMUK

Üye : Doç. Dr. Ahmet ALICILAR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Metin GÜRÜ



Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



**DOLGULU KOLONDA ŞEKER PANCARI MELASINDAN
GLUKARİK ASİT ELDESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Murat YILMAZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
OCAK 1997**

ÖZ

Ülkemiz sanayii için önemli bir kullanım alanına sahip olan glukarik asit, çeşitli maddelerden değişik metotlarla üretilmektedir. Bu çalışmada şeker sanayiinde yan ürün olarak elde edilen şeker pancarı melasından oksidasyon ile glukarik asit üretimi dolgulu kolonda gerçekleştirildi. Sıcaklık, melas derişimi, katalizör miktarı ve hava akış hızı gibi parametrelerin verime etkileri tesbit edildi. Glukarik asit veriminin incelenen parametrelere bağılı olarak değışimleri ayrı ayrı grafiğe alınarak verimi maksimum yapan değerler grafiksel olarak ortaya çıkarıldı.

Bilim Kodu : 603.03.00

Anahtar Kelimeler : Glukarik Asit, Melas, Dolgulu Kolon

Sayfa Sayısı : 95

Tez Yöneticileri : Doç. Dr. Vecihi PAMUK

: Doç. Dr. Ahmet ALICILAR

OBTAINMENT OF GLUCARIC ACID FROM SUGAR BEET MOLASSES IN PACKED COLUMN

(M. Sc. Thesis)

Murat YILMAZ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
JANUARY 1997**

ABSTRACT

Glucaric acid which has an important usage for our domestic industry, is produced from the various substances by different methods. In this study, production of gulcaric acid has been performed in packed column by the oxidation from the molasses of sugar beet obtained as by product in sugar industry. Effects of parameters such as temperature, concentrate of molasses, amount of catalyst and air flow rate on the efficiency, have been determined . Variations of glucaric acid yield depending on the studied parameters are specified on the graphic separately and the values reached to the maximum yield have been invented by graphically.

Science Code	:603.03.00
Key Words	: Glucaric Acid, Molasses, Packed Column.
Page Number	: 95
Advisers	: Doç. Dr. Vecihi PAMUK
	: Doç. Dr. Ahmet ALICILAR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi ve desteklerinden faydalandığım çok kıymetli danışman hocalarım Doç. Dr. Vecihi PAMUK ve Doç. Dr. Ahmet ALICILAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd.Doç.Metin GÜRÜ ve Öğretim Görevlisi Dr. Atilla MURATHAN'a da teşekkür ederim. NMR ve IR spektrumlarının alınmasında yardımlarını gördüğüm sevgili arkadaşım, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Uzman Sinan ÖREN ile Arş.Gör Ali DİŞLİ'ye ve A.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsünde ki mesai arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

TABLoların LİSTESİ

Tablo

Sayfa

Tablo 1.1. Türkiye Şeker Fabrikalarında Yan Ürün Olarak Elde Edilen ve Çeşitli Amaçlarla Kullanılan Melas Miktarı.....	2
Tablo 2.1. Şekerkamışı Melasının Kimyasal Bileşimi.....	9
Tablo 2.2. Pancar Melasının Kimyasal Bileşimi.....	10
Tablo 2.3. Melasın Aerobik ve Anaerobik Fermentasyonu İle Üretilen Maddeler.....	17
Tablo 2.4. Sakkarozun Özellikleri.....	22
Tablo 2.6. D-Glikozun Özellikleri.....	27
Tablo 2.7. Glukarik Asitin Fiziksel Özellikleri.....	30
Tablo 2.8. Glukarik Asitin Bazı Tuzlarının Fiziksel Özellikleri.....	31
Tablo 2.9. Matthey ve Mehlreter Yöntemleriyle Glukarik Asit Eldesi ve Sonuçları.....	34
Tablo 4.1. Şeker Pancar Melasındaki Sakkarozun Asidik Ortamdaki İnversiyonu.....	47
Tablo 4.2. Kullanılan Şeker Pancarı Melası Bileşimi.....	48
Tablo 4.3. Birinci Grup Deneyler ve Yapıldıkları Ortamlar.....	50
Tablo 4.4. Deney A'nın Yapıldığı Ortam ve Ulaşılan Verim.....	51
Tablo 4.5. Deney B'nin Yapıldığı Ortam ve Ulaşılan Verim.....	52
Tablo 4.6. Deney C'nin Yapıldığı Ortam ve Ulaşılan Verim.....	53
Tablo 4.7. Deney D'nin Yapıldığı Ortam ve Ulaşılan Verim.....	54
Tablo 4.8. Deney E'nin Yapıldığı Ortam ve Ulaşılan Verim.....	55
Tablo 4.9. Deney F'nin Yapıldığı Ortam ve Ulaşılan Verim.....	56

Tablo**Sayfa**

Tablo 4.10. Birinci Grup Deneylerin Toplu Sonuçları.....	57
Tablo 4.11. Sıcaklığın Verime Etkisi.....	58
Tablo 4.12. Melasın Derişiminin Verime Etkisi.....	60
Tablo 4.13. Katalizör Miktarının Verime Etkisi.....	61
Tablo 4.14. Hava Akış Hızının Verime Etkisi.....	63



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1. İnvertleşen Şeker Miktarı İle pH Değeri ve Sıcaklık Arasındaki İlişki	39
Şekil 3.2. Geri Soğutucu Altında Bir Saatlik Kaynatma Sonunda pH Değeri İle Bağımlı Şeker Parçalanma Yüzdeleri.....	39
Şekil 4.1. Deney Düzenegi.....	45
Şekil 4.2. Sıcaklığın Verime Etkisi.....	59
Şekil 4.3. Melas Derişiminin Verime Etkisi.....	60
Şekil 4.4. Katalizör Miktarının Verime Etkisi.....	62
Şekil 4.5. Hava Akış Hızının Verime Etkisi.....	63

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZ	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
TABLoların LİSTESİ	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	viii
İÇİNDEKİLER	ix

1. GİRİŞ.....	1
1.1. Melas ve Önemi.....	1
1.2. Glukarik Asit ve Önemi.....	3
1.3.Dolgulu Kolonlar.....	3
1.4.Yapılan Çalışmanın Amacı.....	5

2. MELAS VE MELASTAN ELDE EDİLEN ÜRÜNLER HAKKINDA YAPILAN ÇALIŞMALARIN İNCELENMESİ.....	6
2.1. Şeker Endüstrisi Atıkları.....	6
2.1.1. Melas ve Oluşumu.....	6
2.1.2. Şekerkamışı ve Pancar Melasının Özellikleri ve Karşılaştırılması.....	8
2.2. Şeker Pancarından Şeker Üretimi ve Melas Eldesi.....	11
2.2.1. Şeker Pancarının Bileşimi.....	14
2.3. Melasın Özelliği ve Yapısı.....	15
2.3.1. Melasın Değerlendirilmesi.....	16
2.3.2. Melastan Kimyasal Yöntemlerle Organik Madde Eldesi.....	19
2.4. Sakkaroz.....	20

2.4.1. Sakkarozun Özellikleri.....	21
2.4.2. Sakkarozun Hidrolizi.....	21
2.4.3. Sakkaroz Kalevilerin Etkisi.....	22
2.4.4. Sakkarozun Oksidasyon Ürünleri.....	23
2.5. Şekerlerin Bazı Önemli Reaksiyonları.....	23
2.5.1. Şeker Asitleri.....	24
2.5.2. Şekerlerin Asitlerle Reaksiyonları.....	25
2.5.3. Yarı Asetal Oluşumu.....	26
2.6. Glikoz.....	27
2.6.1. Glikoz HNO ₃ ve Br ₂ 'nin Etkisi.....	28
2.6.2. Glikozun Brom ve Hidrojen Peroksitle Yükseltgenmesi.	28
2.6.3. Glikoz Periyodik Asit (HIO ₄) Etkisi.....	28
2.7. Glukarik (Glukosakkarik) Asit.....	29
2.7.1. Glukarik Asidin Fiziksel Özellikleri.....	30
2.7.2. Glukarik Asidin Kimyasal Özellikleri.....	31
2.7.3. Glukarik Asidin Üretim Prosesleri.....	32
2.7.4. Glukarik Asit İle İlgili Araştırmalar.....	32
3. MATERYAL VE METOT.....	35
3.1. Dolgulu Kolon Sistemi.....	35
3.2. İnversiyon ve İnvert Şeker.....	37
3.3. Glikozun Oksidasyonu.....	40
3.3.1. Reaksiyonda Kullanılan Katalizörler.....	41
3.3.2. Reaksiyon Süresi.....	42
3.4. Glukarik Asidin Kristallendirilmesi.....	42
3.5. Glukarik Asidin Teşhis Edilmesi.....	42
3.6. Glukarik Asit Veriminin Hesaplanması.....	43

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
4.1. Deney Düzeneği ve Yöntem.....	44
4.1.1. Deney Düzeneği.....	45
4.1.2. Deney Yöntemi.....	46
4.2. Uygun Reaksiyon Ortamının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneyler.....	49
4.2.1. Deney A. Oda Sıcaklığında Katalizörlü Ortamda Yapılan Deneyler.....	50
4.2.2. Deney B. Sıcak ve Katalizörlü Ortamda Yapılan Deneyler.....	51
4.2.3. Deney C. Sıcak ve Nitrik Asitli Ortamda Yapılan Deneyler.....	52
4.2.4. Deney D. Sıcak ve Nitrik Asitli Ortamda Katalitik Olarak Yapılan Deneyler.....	53
4.2.5. Deney E. Sıcakta Nitrik ve Sülfirik Asitli Ortamda Katalitik Olarak Yapılan Deneyler.....	54
4.2.6. Deney F. Sıcakta Nitrik asit, Sülfirik Asit ve Nitritli Ortamda Katalitik Olarak Yapılan Deneyler.....	55
4.3. Verimi Maksimum Yapan Optimum Şartların Belirlenmesi İçin Yapılan Deneyler.....	58
4.3.1. Sıcaklığın Verime Etkisi.....	58
4.3.2. Melas Derişiminin Verime Etkisi.....	59
4.3.3. Katalizör Miktarının Verime Etkisi.....	61
4.3.4. Hava Akış Hızının Verime Etkisi.....	62
4.4. NMR ve IR Spektrumları.....	64

5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	65
6. KAYNAKLAR.....	67
EKLER.....	71
EK-1. Deneysel Verimin Hesaplanması.....	72
EK-2. NMR Spektrumları.....	75
2.A. Saf Maddenin NMR Spektrumu.....	76
2.B. Deneysel Maddenin NMR Spektrumu.....	77
EK-3. IR Spektrumları.....	78
3.A. Saf Maddenin IR Spektrumu.....	79
3.B. Deneysel Maddenin IR Spektrumu.....	80
EK-4. Kalibrasyon Grafiği.....	81
4.A. Rotametre nin Hava İçin Kalibrasyonu.....	82
ÖZGEÇMİŞ.....	83

1. GİRİŞ

1.1. Melas ve Önemi

Şeker, bütün dünyada şeker pancarı veya şeker kamışından üretilmektedir. Ülkemizde ise coğrafi şartlar gereği şeker üretimi, şeker pancarından sağlanmaktadır. Şeker sanayiinde işlenen her 100 kg pancara karşılık yan ürün olarak 4 kg melas elde edilmektedir. Şeker üretim prosesinde son şeker lapasından kristallenebilir şeker alındıktan sonra ekonomik olarak şekerin elde edilemediği, içinde % 50 oranında şeker bulunan, koyu kahverengi renkte, viskoz bir madde kalır. Latince kelime karşılığı *Mellaceus*'tan gelen ve bala benzer anlamına gelen bu madde; şeker fabrikalarında kullanılan hammaddeye bağlı olarak pancar melası veya kamış melası şeklinde elde edilmektedir.

Şeker üretiminde genel olarak şeker kamışı, şeker pancarına göre verim açısından daha uygundur. Ayrıca hektar başına elde edilen verim de fazladır. Kamışın sadece tropikal iklimde yetiştirilebilmesinden dolayı pancar ziraati gün geçtikçe artmaktadır. Çünkü pancarın yaprakları ile kuyrukları hayvan yemi ve küspe olarak kullanılmaktadır. Ülkemiz iklim yönünden şeker pancarı ziraatine uygun olup Tablo 1.1' den de görüldüğü gibi yüksek bir melas potansiyeline sahiptir (T.Ş.F.A.Ş. Faaliyet Raporu,1995). Tablodan açıkça görüldüğü gibi bu değerin % 35'e yakını değerlendirilemez. Türkiye'nin 1994-95 döneminde 1.251.312 ton pancar melası bulunmasına rağmen, dış satışlar ve iç piyasadaki tüketimle bu miktarın ancak % 55'i değerlendirilmiştir. Böylece değerlendirilemeyen % 45 oranındaki 563.000 ton melas ihraç edilmektedir. Bununla beraber, melas satışlarının 1994 birim fiyatlarıyla çiftçiye 5000 TL/kg'dan ve sanayiciye de 6000 TL/kg'dan gerçekleştirildiği düşünülürse, içinde % 50 sakkaroz bulunan melasın glukarik asit üretiminde değerlendirilmesi ülkemiz açısından da çok önemli olacaktır (T.Ş.F.A.Ş. Faaliyet Raporu,1995). Bu sebeple deneylerde Ankara Şeker Fabrikasından sağlanan pancar melası hammadde olarak seçilmiştir.

Şeker fabrikalarında melasla beraber atılan şeker, en büyük şeker kaybı olup; şeker endüstrisinin kuruluşundan bu yana büyük ilgi görmüş ve şeker kaybını azaltma yolları araştırılmıştır. Bununla beraber melasın hayvan yemi ve fermentasyon endüstrisinde hammadde olarak kullanımı da oldukça yaygındır.

Tablo 1.1. Türkiye Şeker Fabrikalarında Yan Ürün Olarak Elde Edilen Ve Çeşitli Amaçlarla Kullanılan Melas Miktarı(Ton).

	D Ö N E M L E R				
	89/90	91/92	92/93	93/94	94/95
Üretilen Melas *	822.476	841.331	913.013	1.125.341	1.251.312
Dış Satışlar	29.913	18.754	22.776	20.125	18.314
Çiftçiye Satış	14.134	12.571	8.341	9.314	7.915
İç Satışlar	292.339	346.533	326.697	312.780	295.874
Alkol Üret. İçin İşlenen	134.506	159.430	110.804	91.356	79.145
T.Üret. ve Çiftl. Ver.	605	196	214	256	215
Envanter Noksanı	1.781	1.395	7.612	4.521	3.152
Kuru Küspe Üret Kullan.	22.543	22.153	27.404	2.894	2.941
Toplam Kullan.	495.821	561.032	503.850	456.654	356.123
Yıl Sonu Kalanı	326.655	280.299	409.163	512.321	459.359

*Bu değere bir önceki dönemin yıl sonu kalanı dahil edilmiştir

1.2. Glukarik Asit ve Önemi

Glukarik asit; dikarboksilli asitlerden olup, Glukosakkarik veya yalnız Sakkarik asit olarak da adlandırılır. Normal şartlarda kokusuz, renksiz bir sıvı halindedir.

Glukarik asit birçok endüstri için önemli bir hammadde kaynağıdır. İlaç sanayiinde, gıda sanayiinde, özellikle metal eksikliği olan kişilere (asit+metal) biçiminde verilmek suretiyle yaygın olarak tıp alanında kullanılır. Bunların dışında da birçok kullanım alanı bulunmakla beraber, kimya, plastik, metalurji ve fotoğraf endüstrisinde glukarik asit tüketimi oldukça fazladır (Kirk-Othmer, 1952).

1.3. Dolgulu Kolonlar

Üç fazlı kule reaktörler denildiği zaman içerisinde bir gaz ve sıvının paralel veya ters akım halinde katalitik dolgu maddeleri arasından aktığı kule reaktörler aklı gelir. Paralel akım kule içerisinde aşağı veya yukarı doğru olabilir.

Dolgu maddeleri olarak, silindirik, küresel veya değişik yapıdaki partiküller kullanılmaktadır.

Bu tip reaktörler yapı itibarıyla absorpsiyon kulelerine benzerler. Ancak katı katalizörün reaksiyona iştirak etmesi, kullanılan katalizörün geometrik yapısı, akım şekli gibi birçok konuda absorpsiyon kulelerinden farklı özellikleri vardır (Biçer, 1986).

Dolgulu kolonlar kimyasal proseslerde bir dereceye kadar kullanılmakta olup, bu reaktörlerin yaygınlaşması petrol endüstrisiyle birlikte olmaktadır.

Bu kolonlarda yapılan proseslere örnek olarak ağır ve artuk yağların hidrokrakingi, hidrodeshülfirizasyonu, makina yağlarının hidrojenasyonu, kalsiyum bisülfite üretimi, bütindiol sentezi gibi prosesler sayılabilir. Bu tür reaktörler hakkında çok sayıda literatür taraması gerçekleştirilmiştir (Qstergaard, 1968).

Dolgulu kolonlardaki hidrodinamik şartlar çok değişik olabilir. Gaz ve sıvı akımına bağlı olarak, paralel aşığı doğru akımda gözlenen akım şekilleri olarak; film akımı, vuruntulu akım, kabarcıklı akım olmak üzere üç farklı akış sözkonusudur. Ayrıca düşük gaz ve düşük sıvı akım hızlarında spreı akım şekilleri de gözlenir.

Film Akım (Trickle Flow): Düşük gaz ve sıvı akım hızlarında gözlenir. Gaz devamlı sıvı ise kesikli fazı oluşturur. Ve sıvı dolgu üzerinden yer çekiminin etkisiyle laminer bir film tabakası ya da ince sızıntılar halinde aşığı doğru akar.

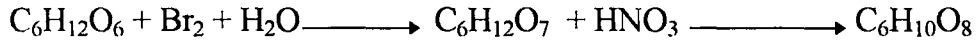
Vuruntulu Akım (Pulse Flow): Orta sıvı akım hızlarında gaz akım hızının daha da artması sonucu gözlenir. İki fazın çok yoğun kısımlar halinde kolon iğerisinden sırayla geçmesi şeklinde de karakterize edilmektedir. Başka bir deyimle gaz fazı akımının sıvı faz üzerine etkisi sonucu meydana gelmekte ve iki faz daha yoğun kısımlar halinde kolon iğerisinden sırayla geçmektedirler.

Kabarcıklı Akım: $10 \text{ kg/m}^2.\text{s}$ ' nin üzerinde sıvı akım hızlarında ve $0,13 \text{ kg/m}^2.\text{s}$ ' nin altındaki gaz akım hızlarında gözlenir. Devamlı bir sıvı fazı içerisinde sıvı fazından daha yüksek hızlarda hareket eden bozulmamış gaz kabarcıklarının akımı olarak tanımlanabilir (Biçer, 1980).

1.4. Yapılan Çalışmanın Amacı

Sanayide önemli bir hammadde olan glukarik asit;

- Glikozun, brom ve su ile bazik ortamda önce glukonik asite, daha sonra da glukonik asitin nitrik asit ile oksidasyonu;



- Glikozun direkt Na, Hg(OH) , Pt/Al₂ katalizörlüğünde yükseltgenmesiyle;

- Glikozun direkt asidik ortamda HNO₃ ile yükseltgenmesiyle veya biyokimyasal olarak enzimlerden üretilebilir.

Bu çalışmada glukarik asidin kıymetli maddelerden elde edilmesi yerine, ülkemizde değerlendirme kapasitesi olmayan artık durumundaki şeker pancarı melasından, dolgulu kolon tipi reaktörde ekonomik olarak sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Bu sebeple; dolgulu kolon tipi reaktörde önce, melastan glukarik asit eldesinde uygun reaksiyon ortamı belirlenmiştir. Daha sonra, verimi maksimum yapan, optimum sıcaklık, optimum hava akış hızı, optimum katalizör miktarı ve optimum melas derişimi araştırılmıştır.

2. MELAS VE MELASTAN ELDE EDİLEN ÜRÜNLER HAKKINDA YAPILAN ÇALIŞMALARIN İNCELENMESİ

2.1. Şeker Endüstrisi Atıkları

Melas yapı itibariyle kompleks bir yapıda olmasına rağmen içinde çok değerli maddeler bulunmaktadır. Bunun için sürekli olarak araştırmacıların ilgi alanına girmiştir. Genellikle melastan kimyasal yollarla ürün eldesi üzerinde çalışılmıştır.

2.1.1. Melas ve oluşumu

Şeker fabrikalarında melasla beraber atılan şeker, en büyük şeker kaybıdır. Bu kayıp, şeker endüstrisinin kuruluşundan bu yana büyük ilgi görmüş, devamlı olarak şeker kaybını azaltma yolları ve melas oluşum nedenleri araştırılmıştır.

Melas oluşumunu açıklayan iki teori vardır:

1. Mekanik Teori
2. Kimyasal Teori

Mekanik teori; en eski melas oluşum teorisidir. Scheibler ve arkadaşları (Classen, 1962), şeker yönünden düşük içerikli şerbetlerde yüksek viskozitenin sebep olduğu az hareketlilik nedeni ile sakkaroz moleküllerinin kristal yüzeyinde birikimlerinin çok yavaş olacağını, böylece sakkarozun kristallenmesinin çok zorlaşacağını, bu işlemin gerçekleşebilmesi için aylar mertebesinde uzun sürelerin gerekeceğini ileri sürmüşlerdir. Yapılan deneylerde melas içindeki kuru madde miktarının % 2 arttırılmasının veya melas sıcaklığının 10 °C düşürülmesinin melasın viskozitesini iki kat arttırdığı gözlenmiştir. Bu nedenle melasın, kendisinden şeker

kristallendirilemeyen şurup olarak değil de ekonomik olarak kayda değer miktarda şeker kristallendirilmeyen şurup olarak tanımlanması daha doğru olacaktır.

Ancak daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalar şeker kristallenmesinde kristallenme hızına sadece viskozitenin değil, şurup içindeki sakkaroz dışı maddelerin de hem yapıları hem de miktarları bakımından en az viskozite kadar etkili oldukları saptanmıştır (Classen, 1962).

Kimyasal teori; sakkaroz-su-sakkaroz dışı maddeler sisteminde sakkaroz çözünürlüğüne dayanmaktadır. Sakkarozun sulu çözeltideki çözünürlüğünün, sakkaroz dışı maddelerin etkisi ile değişmesi, yüzyıla yakın bir süreden beri melas üzerindeki araştırmalarda önemli rol oynamıştır. Bu konu, melasın içerdiği çözünmüş haldeki sakkaroz miktarının, sakkaroz-su sisteminde melastaki suya eş su miktarının çözebildiği sakkaroz miktarı ile farklılığından kaynaklanmıştır. Herman yaptığı bir çalışmada (Classen, 1962) melastaki sakkaroz dışı maddeleri;

- a) Negatif melas yapıcı, yani sakkarozun suda çözünürlüğünü azaltan maddeler,
- b) Melas oluşumunda bir etkisi olmayan maddeler,
- c) Pozitif melas yapıcı maddeler, yani sakkarozun çözünürlüğünü artıran maddeler olarak üç grupta toplamıştır. Bugünkü şeker teknolojisinde melas miktarını artıran faktörler şöyle sıralanmıştır.

- 1) Kampanya süresinin uzun olması,
- 2) Slin sayısı isveç sayısına ters,
- 3) Haşlamanın yüksek sıcaklık ve uzun sürede yapılması,
- 4) Pancar içindeki invert şeker miktarının fazla olması,
- 5) pH'ın iyi kontrol edilememesi,

- 6) Difüzyon sırasında yüksek sıcaklığa çıkılması,
- 7) Kireçlemenin iyi yapılmaması,
- 8) Satürasyonun optimum şartlarda yapılmaması,
- 9) Buharlaştırma şartlarının ayarlanmaması,
- 10) Fabrikada kristalizasyon işlemi için yeterli sürenin verilmemesi (Kirk-Othmer, 1952).

2.1.2. Şeker kamışı ve pancar melasının özellikleri ve karşılaştırılması

Koyu kahve renkli, viskoz ve yapışkan bir sıvı olan melas, şeker ve şeker dışı maddeler olmak üzere iki ana gruptan oluşmaktadır. Şekerlerin büyük bir bölümünü sakkaroz teşkil etmektedir. Şeker dışı maddeler ise inorganik maddeler, organik maddeler ve vitaminlerdir. Bileşenlerin cins ve miktarları; bölgeye, iklime, gübreye, toprağın karakterine ve prosese bağlı olarak değişmektedir.

Şeker kamışı melası ile pancar melası karşılaştırılacak olursa, bileşimleri arasındaki farkın büyük olduğu görülür. Örneğin; kamış melası 5.5 - 6.5 pH aralığında olup asidik özellik gösterir. Pancar melası ise bazik özellikte olup; pH değeri Fransa'da 7.5, Almanya'da 9.0, Amerika'da 7.5 - 8.6 aralığında bulunmaktadır. Şeker kamışı melasının daha düşük pH'ta olması, serbest alifatik asitlerin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Pancar melası, kamış melasından daha fazla sakkaroz içermektedir. Kamış melasında % 14-25 oranında invert şeker bulunmasına rağmen pancar melasında bu değer yaklaşık % 1 civarındadır. Kamış melası külünde pancar melasının külüne göre daha az K_2O ve daha fazla P_2O_5 bileşiği bulunmuştur. Her iki yan ürünlerdeki potasyum; klorür, sülfat ve şeker olmayan organik maddelerle bileşik halindedir. Bunun yanında pancar melasında önemli miktarda K_2CO_3 bulunurken, kamış melasında rastlanamamaktadır.

Şeker kamışı ve pancar melasındaki şeker dışı organik maddelerin bileşimi de oldukça farklıdır. Betain şeklindeki azot bileşikleri kamış melasında hiç bulunmamasına rağmen, pancar melasında % 1.3 oranında mevcuttur. Melas özelliklerine birer örnek olmak üzere; şeker kamışı melasının kimyasal bileşimi Tablo-2.1.'de ve Kaliforniya pancar melasının bileşimi Tablo 2.2.'de verilmektedir (Kirk-Othmer, 1981).

Tablo 2.1. Şeker kamışı Melasının Kimyasal Bileşimi

B İ L E Ş E N	KÜTLECE YÜZDE	B İ L E Ş E N	KÜTLECE YÜZDE
Su	20,00	Çözünebilen sak.	2,00
Toplam Katılar	80,00	Serbest asitler ^b	2,00
Şekerler		Bileşik asitler ^b	3,00
Sakkaroz	32,00	Kül	
Dekstroz	14,00	Silis, SiO ₂	0,50
Levuloz	16,00	Potasyum, K ₂ O	3,50
Azotlu Maddeler ^a		Kireç, CaO	1,50
Albuminoitler	0,30	Mağnezyum, MgO	0,10
Amitler (aspar.)	0,30	Fosforik asit, P ₂ O ₅	0,20
Aminoasitler	1,70	Sülfürik asit, SO ₃	1,60
Nitrik asit	0,15	Klor, Cl	0,40
Amonyak	0,02	Soda, Na ₂ O; Demir, Fe ₂ O ₃ ; v.s	0,20
Ksanten serisi	0,30		
Diğer Azotlu Mad.	0,23		

^a : Toplam N = % 0,5

^b : Akonitik, melasik, glutimik ve sakkarik asitler dahildir.

Tablo 2.2. Pancar Melasının Kimyasal Bileşimi

B İ L E Ş E N	KÜTLECE YÜZDE	B İ L E Ş E N	KÜTLECE YÜZDE
Su	16,50	İnorganik	
Toplam Katılar	83,50	Silis	0,10
Organik		Potasyum	3,90
Sakkaroz	51	Sodyum	1,30
Rafinoz	1	Demir oksit	0,02
İnvert şeker	16,00	Alüminyum oksit	0,07
Glutamik asit	3,50	Kalsiyum	0,26
Diğer Proteinler	5,50	Mağnezyum	0,16
Diğer Organikler	10,0	Sülfat	0,55
Toplam Organik	72,0	Fosfat	0,06
		Klorür	1,60
		Karbonat	3,50
		Toplam İnorganik	11,50

2.2. Şeker Pancarından Şeker Üretimi ve Melas Eldesi

Tarladan fabrika depolarına getirilen pancar burada bol suyla yıkanarak pancar elevatörü yardımı ile pancar bunkerlerine çıkarılır. Bunkerden kıyım makinalarına dökülen pancar istenilen boyutta dilimlenir. Dilimleme işlemi şeker üretimi için önemli bir işlemdir. Örneğin çok ince ve yüzeyleri pürüzlü dilimler uygun değildir. Çünkü şekerin yanı sıra şeker dışı maddeler de şerbete geçer ve elde edilen ham şerbet safsızlık içerir. Kıyımların kalitesi siline ve isveç sayısı denilen ve her ikisi de kıyım uzunluğu ve miktarı ile saptanan sayılarla ifade edilir.

Dilimler daha sonra şeker almak için difüzyon veya daha doğru deyişle ekstraksiyon ünitesine gönderilir. Burada amaç dilimlenmiş üründen maksimum düzeyde şeker almak, yüksek safiyet emsaline ulaşmak, yüksek derişimli şeker çözeltisini elde etmek ve şeker dışı maddelerin çözeltide en az düzeyde bulunmasını sağlamaktır. Bu ünite genellikle ters akım prensibine göre çalışan bir şeker ekstraksiyonu işlemidir. Ekstraksiyonu etkileyen faktörler çekiş, süre, sıcaklıktır. Ekstraksiyon sıcaklığı 70-80 °C, çekiş 100 kg pancar dilimi, 115-120 kg ham şerbet ve ekstraksiyon süresi 60 dak. kadardır.

Ekstraksiyon sistemini terk eden şekersiz dilimler % 90-95 oranında su ihtiva eden küspedir. Küspe preslenerek kullanılacağı yere göre % 10 su içerecek biçime getirilebilir.

Sürekli veya kesikli çalışan ekstraksiyon sistemleri ile elde edilen ham şerbet gri-siyah renkli, oldukça viskoz, % 12-17 arasında sakkaroz içeren bir sıvıdır. Ham şerbet ayrıca pancar yapısından gelen sakkaroz dışı kolloidal maddeler, mikroskobik lifler, hücre parçaları, organik asitler, anorganik tuzlar, proteinler, fosfat asidi ve diğer

azotlu maddeler içermektedir. Ham şerbetin pH değeri 5,8-6,5 arasında ve sıcaklığı 35-40 °C arasında değişmektedir.

Difüzyon sisteminden elde edilen ham şerbet mekanik temizlemelerden sonra kimyasal temizlemelere tabi tutulur. Mekanik temizlemelerden amaç, şerbet içindeki kıyım ve küçük katı parçacıkların ayrılmasıdır. İşlem filtrasyondur ve tambur veya basınçlı filtreler ile gerçekleştirilir.

Kimyasal temizleme, kireçleme ve satürasyon işlemidir.

Kireçlemenin amacı, şerbet içerisinde bulunan çözünmüş veya kolloidal dispers maddeleri çöktürerek uzaklaştırmak, çökeleğin kolay süzülmesini sağlamaktır. Kireçleme iki kademede yapılır. Birinci kademede ham şerbetteki asitler nötralleştirilir ve bu sırada Ca^{++} tuzları çöker. Kireç oranı % 0.15-0.25 dır ve 10.8-11.2 pH aralığında kolloidler pıhtılaşır. Yüksek sıcaklık ve yüksek alkalite ile şerbet sterilizasyonu sağlanır. Kireçlemeden sonra satürasyon işlemine geçilir. Burada amaç şerbet içindeki fazla kireci CO_2 ile $CaCO_3$ halinde uzaklaştırmaktır. Bu işlem de iki kademede gerçekleştirilir.

Birinci kademe koagüle olmuş (pıhtılaşmış) kolloidleri stabilize eder. İkinci aşama şerbetin pH'ını ayarlamak içindir. Satürasyondan sonra şerbet bir seri filtrasyon işlemine tabi tutularak temizlenir.

Satürasyon ve süzme işlemlerinden elde edilen şerbet % 12-15 sakkaroz içerir. Kireçleme ve satürasyon işlemi sonucunda ekstraksiyonla şerbete geçmiş; Protein, Pektin, Malonoik asit, Glutamik ve Adipinik asit, Okzalik asit gibi maddeler ortamdan uzaklaştırılmıştır. Böylece elde edilen temiz ham şerbetin fazla suyunun buharlaştırılması gerekir. Şerbet önce buharlaştırma biriminden, daha sonra da vakum

buharlaştırıcılarından geçirilir. Bu esnada bazı kimyasal tepkimeler de oluşur. Kireçleme iyi yapılmamışsa şerbetteki amidler asit ve amonyağa parçalanır. İnvert şeker de parçalanarak asitleri meydana getirir.

Kristal şeker elde edebilmek için koyu şerbetteki şeker doygunluğunun sağlanması gerekir.

Teknolojik uygulamalarda aşırı doygunluk ya çözeltiyi buharlaştırarak veya çözeltiyi soğutarak çözünürlüğü azaltmak prensiplerine dayanır. Şeker teknolojisinde soğutulmuş lapaların viskozitesinin çok yüksek oluşu, bazı teknik zorlukları doygunluğa getirilip kristallendirme gibi beraberinde getirdiğinden, ilk yol yani buharlaştırma tercih edilir. Buharlaştırma sırasında da sıcaklığın etkisinin (karamelizasyon, sakkaroz parçalanması gibi) minimum düzeyde olması için vakumda buharlaştırma uygundur. Bu nedenle buharlaştırma kazanlarında basınç 250-300 mm Hg civarındadır.

Vakum kazanlarındaki pişirme süresi lapanın cinsine göre değişir. Pişirilmiş lapa karıştırılmalı kristalizatörlere alınarak soğutulur. Daha sonra santrifüjleme işlemi ile kristaller şuruptan ayrılır. Santrifüjleme sonunda lapadan ayrılan şurup yeşil, yıkama sonucu ayrılan şurup beyaz şurup olarak adlandırılır. Elde edilen kristaller ise ham şekerdir. Ham şekerden beyaz şeker elde etmek için afinasyon ve rafinasyon işlemlerine geçilir. Afinasyon işlemi ham şekerin santrifüj içerisindeyken su ve buharla yıkanmasıdır. Rafinasyon işlemi için rafine şekerin 60-65 Bome'lik (Bx°) çözeltisi yapılır.

Renk ve kokunun giderilmesi için şeker aktif kömür üzerinden geçirilir. Filtrasyon işleminden sonra çözeltideki suyu uzaklaştırmak için tekrar vakum

kazanlarına gönderilir. Pişirme işlemi ham şeker lapasının pişirilmesi gibidir (Kirk-Othmer, 1952).

Santrifüjleme sonunda, orta şeker yeşil ve beyaz şurupları elde edilir. Bu şurupların pişirilmesinden sonra son şeker lapası elde edilir. Son şeker lapasının santrifüjlenmesi ile ayrılan şurup ise melastır. Melas, kelime olarak latince Mellaceus'tan gelmiştir. Yaklaşık olarak anlamı bala benzer demektir. Melas, içerdiği şekerin kristallenmesi ekonomik açıdan mümkün olmayan bir atıktır ve koyu kahve renkli olup oldukça viskozdur. Melas; sakkaroz, invert şeker, tuzlar, su ve şeker dışı organik maddeler içeren kompleks bir karışımdır.

2.2.1. Şeker pancarının bileşimi

Şeker pancarının bileşimi iki ana grupta incelenir.

1- İnorganik Maddeler : Başlıca Na, K, Ca, Mg tuzları ile bunların organik anyonlarla oluşturdukları bileşiklerdir. Yaklaşık % 0.75 dolayındadır. Ayrıca eser miktarda Ba, Fe, Cu, B, Rb gibi katyonlara da rastlanır.

2- Organik Maddeler

I- Azotsuz organik bileşikler

1- Şekerler

- Monosakkaritler (glikoz, fruktoz)
- Disakkaritler (sakkaroz)
- Trisakkaritler (rafinoz)
- Polisakkaritler (sellüloz)

2- Pektin

3- Lignin

4- Organik asitler

- Mono karboksilli asitler (asetik asit, formik asit, bütirik asit, C₅ asitleri)
- Dikarboksilli asitler(okzalik asit, maloneik asit, kehribar asidi, gulitarik asit, glukarik asit, adipinik asit)
- Oksi asitler (glikolik asit, laktik asit,maloik asit, tartarik asit, sitrik asit)

5- Saponinler

6- Boyar maddeler

II- Azotlu organik bileşikler

1- Proteinler ve amino asitler

- Nötral amino asitler (glikokol, alanin, γ- amino bütirik asit, valin, leosin, izoleosin, fenil alanin, tyrosin, serin, sistin)
- Asidik amino asitler (asparagin asit, glutamin asit)
- Bazik amino asitler (lisin, arganinin, histinidir)

2- Bitki Bazları

3- Amidler

4- Zararlı Azot

Bu maddelerin bir kısmı kireçleme ve süzme sırasında ortamdan uzaklaştırılırsa da diğer kısımlar melas içine geçerler (Schneider, 1971).

2.3. Melasın Özelliği ve Yapısı

Melasın bileşimi Tablo 2.1. ve Tablo 2.2 'de verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi melas, şekerler ve şeker dışı maddeler olmak üzere iki ana gruptan oluşmaktadır. Şekerlerin büyük bir bölümünü sakkaroz oluşturmaktadır. Şeker dışı

maddeler de üç grupta toplanmıştır. Bunlar, inorganik maddeler, organik maddeler ve vitaminlerdir. İnorganik maddelerin önemli bir bölümünü kül, sülfat ve potasyum oluşturmaktadır. Organik maddelerde betain ve toplam azot oldukça fazladır. Vitaminlerin ise önemli miktarını inosital oluşturmaktadır (Schneider, 1971).

2.3.1. Melasın değerlendirilmesi

Melasın reaksiyonda kullanılması durumunda; reaksiyona giren bileşenin ve reaksiyonu katalizleyen maddelerin derişimi oldukça önemlidir. Su miktarı, maddelerin derişimlerini belirlemektedir. Özellikle inorganik tuzlar birçok reaksiyonu katalizlemektedir. Bazı metal oksitlerin okzalik asit sentezinde olduğu gibi birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir. Melas cinsi değiştiğinde kompozisyonları arasındaki fark artmaktadır. Bu nedenle melas türü için bulunan optimum reaksiyon şartları, diğer bir melas türünde maksimum verimi sağlamamaktadır. Her melas türü için optimum reaksiyon şartlarının ayrı ayrı belirlenmesi gerekmektedir.

Daha önce belirtildiği gibi, melas çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Bunlar;

- 1- Fermentasyon yöntemi ile alkol ve benzeri organik maddelerin üretilmesi,
- 2- Hayvan yemi katkı maddesi olarak,
- 3- Sakkarozun geri kazanılmasıdır.

Melasın en geniş değerlendirildiği alan fermentasyon yolu ile kimyasal madde üretimidir. Aerobik veya anaerobik fermentasyonla melastan protein, asetik asit, glukarik asit, glukonik asit, formik asit, okzalik asit, aseton, glikol, alkol gibi birçok madde üretilmektedir. Fermentasyon hakkında özet bilgi Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo: 2.3. Melasın Aerobik ve Anaerobik Fermentasyonu ile Üret. Maddeler

Fermentasyon	Aerobik		Anaerobik		
Mikroorganiz.	Maya	Bakteri	Küf	Maya	Bakteri
Üretilen mad.	Protein.	Asetikasit	Sitrik asit	Etil alkol	Laktik asit
		Glukarik asit	Glukon. asit	Gliserin	Butil alkol
		Dioksi asetan	Formik asit		Aseton
					Etil alkol
					Glikol
					Propiy. Asit

Fermentasyon kadar olmasa da melasın bir diğer geniş kullanım alanı hayvan yemi katkısı olarak değerlendirilmesidir. Tablo 2.1'den de görüldüğü gibi besin değerinin yüksek oluşu ve suda çok kolay çözünmesi nedeni ile kombine yemler içine karıştırılmaktadır.

Melas içindeki şekerin geri kazanılması ise

A) Şeker dışı maddelerin ortamdan uzaklaştırılması,

B) Şekerin ortamdan uzaklaştırılması

olmak üzere iki ana yöntemle gerçekleştirilir.

A) Melastaki şeker dışı maddelerin uzaklaştırılması, böylece şekeri içeren temiz çözeltinin geride kalması

i) İyon değıştirciler,

ii) Elektroliz,

iii) Çözünmüş moleküllerin yarı geçirgen ortamda hareketliliklerinin farklı olmasından (osmoz) yararlanılarak gerçekleştirilir. İyon değıştirmede hem katyonik hem de anyonik iyon değıştirciler beraber kullanılır. Ancak bu yöntemler ekonomik olmadığından uygulanmamaktadır.

B) Sakkarozun ortamdan çekilmesinde ise Stefen yöntemi olarak bilinen toprak alkali metallerle sakkarozun güç çözünen veya çözünmeyen bileşikler vermesinden yararlanılır.

Suda çözünmeyen sakkaroz tuzları Ca^{++} (Kireç yöntemi), Sr^{++} (Stronsiyum yöntemi) ve Ba^{++} (Baryum yöntemi) katyonları ile elde edilir (Schneider, 1971).

Türkiye Şeker Fabrikalarında ortalama olarak yılda 525.000 ton civarında melas elde edilmektedir. Alkol üretimi, iç satışlar, dış satışlar ve yem katkı maddesi olarak değerlendirilmesi dışında % 12-25 arasında melas değerlendirilememektedir.

Melas içindeki bileşenlerin kimyasal yöntemlerle başka ürünlere dönüştürülmesi için araştırmalar sürmektedir. Melas yapısının oldukça kompleks oluşu ve pek çok madde içermesi, uygulanan kimyasal yöntemleri önemli derecede etkilemektedir. Bu nedenle, melas içindeki şekerlerin kimyasal yollarla dönüşümü istendiğinde, araştırmacılar reaktif olarak genellikle sakkaroz veya sakkarozu oluşturan glikoz ve fruktozu kullanmayı tercih etmektedirler.

2.3.2. Melastan kimyasal yöntemlerle organik madde eldesi

Melas ile ilgili olarak yapılan çalışmaların bir kısmı sadece teorik bir çalışma olarak kalmasına karşılık kimyasal yöntemlerin uygulandığı pekçok çalışma vardır.

Burada bahsedilen çalışmalarda, araştırmanın teknolojik önemi ve ekonomik değeri göz önüne alınmıştır.

Yapılan bir çalışmada melas, H_2O_2 ve kurşun peroksit, vanadyum, molibden, tungsten, rutenyum veya kromoksit katalizörlerinden birisi ile ısıtılmış, daha sonra reaktördeki karışım distillenmiş, belirli saflık derecesinde gliserol elde etmek için laboratuvar ölçeğinde kademeli kolon kullanılmıştır. Araştırmacılar, metodun gliserol elde etmek için uygun bir metod olduğunu belirtmişlerdir (Brown, 1968).

Diğer bir çalışmada polisakkaritlerden (sellüloz) HNO_3 oksidasyonu ile NH_4VO_3 katalizörlüğü eşliğinde okzalik asit elde edilmiştir. Karbonhidratların HNO_3 etkisi ile okzalik aside dönüşümü farklı değişkenlere bağlı olduğundan, bu değişkenler için optimum şartlar tespit edilerek okzalik asit üretimine geçilmiştir (Agrawal, 1979).

Okzalik asit üretimine dönük başka bir çalışma % 60' lık şeker çözeltisi, H_2SO_4 , $Fe_2(SO_4)_3$ ve V_2O_5 karışımının 52-55 °C sıcaklıkta HNO_3 ile oksidasyonudur. Reaksiyon sonunda okzalik asit üretilmiştir (Karunanihi, 1980).

1983 yılında Costeller ve arkadaşları katalizör, HNO_3 miktarı ve sıcaklık gibi parametrelerin okzalik asit üretimindeki etkilerini incelemişler ve en uygun koşulları saptamışlardır. Araştırmacılar, melas ve saf heksozlarla yapılan deneylerin kıyaslamalarını yapmışlar ve deney şartlarında melas ile model bileşiklerden elde

ettikleri verimlerin yakın oluşunu, böylece doğrudan melastan okzalik asit üretilebileceğini ileri sürmüşlerdir (Costeller, 1983).

Shukla ve arkadaşları şeker melasından % 60 HNO₃, % 40 Na₂CO₃ ve tablet halindeki V₂O₅ katalizörü yanında % 99.5 saflıkta okzalik asit elde etmişlerdir (Shukla, 1982).

2.4. Sakkaroz

Sakkaroz iki monosakkaritin (Glikozun α -Konfigürasyonu ile fruktozun β -konfigürasyonu) kenetlenmesinden oluşmuştur (Levi, 1949).



Sakkarozun kararlılığı ortamın pH'ı ile doğrudan ilgilidir. Ortam nötr veya kalevi olduğunda sakkaroz molekülü dayanıklı bir yapıya sahiptir. pH, 7'in altına düştüğünde bir mol H₂O alarak kendini oluşturan glikoz ve fruktoza parçalanır. Ancak bu parçalanma pH : 4.5-5 değerlerine yaklaştığında yavaş, pH<4 olduğunda ise hızlı olarak cereyan eder. Bu olaya inversiyon denir. Oluşan glikoz ve fruktoz karışımı ise invert şeker olarak adlandırılır.

Sakkarozun inversiyonunda, ortamın pH'ı yanında sıcaklık da önemlidir. Kuvvetli kalevi ortamda ancak yüksek sıcaklıklarda inversiyon başlarken kuvvetli asidik ortamda düşük sıcaklıklarda dahi yüksek inversiyon hızına ulaşılabilmektedir.

İnversiyonla polarize ışığın çevirme açısının işaretinde değişiklik meydana gelmektedir. Sakkaroz molekülünün polarize ışığı çevirme açısı $[\beta]^{20} = 66.5^\circ$ iken,

hidroliz sonucu oluşan glikoz ve fruktoz karışımının çevirme açısı $[\beta]^{20} = -19.5^\circ$ dir. İnvert şekerin polarize ışığı (-) yapması, çevirme açısının glikozda $[\beta]^{20} = 53.5^\circ$ ve fruktozda $[\beta]^{20} = -92^\circ$ olmasından kaynaklanmaktadır. Glikoz polarize ışığı sağa çevirdiğinden buna bazan "dekstroz", fruktoza ise sola çevirdiğinden dolayı "leviloz" denir (Berlin , 1926).

Asitlerdeki durumun aksine sakkaroz kalevilerin etkisine karşı oldukça dayanıklıdır. Ancak kuvvetli kalevi ortamda yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında sakkarozun belirli miktarı parçalanmaya uğramaktadır. İlk olarak disakkarit bağı açılmakta, oluşan heksozlar hava oksijeni yardımıyla yükseltgenerek bozunmaktadırlar.

2.4.1. Sakkarozun özellikleri

Melasın önemli bir bileşeni olan sakkarozun fiziksel özellikleri Tablo 2.4.'de verilmektedir.

2.4.2. Sakkarozun hidrolizi

Sakkarozun kararlılığı ortamın pH 'ı ile doğrudan ilgilidir. pH=7 ve daha büyük olduğunda sakkaroz kararlıdır. pH=7 'nin altında kararsızlık başlar. Nitekim pH=5-4.5 değerlerine doğru yavaş, pH=4'ün altında ise hızlı bir şekilde bir mol H₂O alarak kendini oluşturan glikoz ve fruktoza parçalanır. Bu olaya inversiyon denir.

Tablo 2.4. Sakkarozun Özellikleri (Clarence, 1933)

Mol Kütlesi	342.30 g/mol	<u>Çözünürlük</u>		
Kapalı Formül	$C_{12}H_{22}O_{11}$	<u>Çok</u>	<u>Orta</u>	<u>Az veya Yok</u>
Erime noktası	160-200 °C, genel olarak 188 °C alınır.	Su	Etil asetat	Benzen
Yoğunluğu	1,587 g/ml	Amonyak	Sıvı fenol	Kloroform
Çevirme açısı	$(\alpha)_n = +66.5$	Anilin	Amil asetat	CCl_4
		Pridin	Alkol-su	CS_2
			Aseton-su	Etil alkol
				Metil alkol

2.4.3. Sakkaroz kalevilerin etkisi

Asitlerdeki durumun tersine, sakkaroz kalevilerin etkisine karşı oldukça dayanıklıdır. Bu nedenle şeker fabrikalarında kireçlenme işleminden itibaren ortam kalevi tutulur. Ancak kuvvetli kalevi ortamda ve yüksek sıcaklıkta sakkarozun belirli miktarı parçalanmaya uğrar. Burada ilk reaksiyon disakkarit bağının açılmasıdır. Heksozlar bundan sonra da bozunmaya devam ederler. Bu bozunma yapı değişimi (izomerleşme), sakarin asitleri oluşumu, C-zincirinin kopması ve bölünme ürünlerinin disproporsiyonizasyonu şeklinde devam eder. Bu arada havanın oksijeni ile de etkileşme olursa daha çok asitler olmak üzere oksidasyon ürünleri oluşur.

Kuvvetli kalevlerin heksozları etkilemesinden meydana gelen ana ürün, D1-süt asididir. Ancak sakkarozdan optimal verimde süt asidi elde edebilmek için, çok etkin şartlar uygulamak gerekir. Bunun için 1 mol sakkaroz (% 40 çözeltisi) yaklaşık 2 mol kalsiyum hidroksit ile 235 °C ve 30 atm. basınçta 7 saat süre ile etkileştirilmelidir (Winggins, 1949).

2.4.4. Sakkarozun oksidasyon ürünleri

HNO₃ ile elde edilen oksidasyon ürünlerinden tartarik ve okzalik asitler önemlidir. Adı geçen asitler % 70'lik HNO₃ ile elde edilir. Ilımlı şartlarda D-sükroz asidi elde edilebilir (Etschneider, 1966).

2.5. Şekerlerin Bazı Önemli Reaksiyonları

Şekerler, asidik ortamda kolaylıkla yükseltgenerek, genellikle karboksilli asitlere dönüşürler. Asitli ortamın dışında kuvvetli kalevi ortamda hava oksijeniyle de oksidasyon ürünleri oluşmaktadır. 235 °C sıcaklıkta ve yüksek basınçta sakkarozdan süt asidi elde edilmektedir.

Aldozların aldehit grubunun yükseltgenmesiyle meydana gelen polihidroksi asitlere aldon asitler denir. Bunların heksoz türevleri hekson asitlerdir. Bu şekilde baryum benzoat tampon etkisi altında, glikoz bromla yükseltgendiğinde glukonik asit vermektedir. Glukonik asitin diğer ucu da seyreltik nitrik asit ile yükseltgenerek dikarboksilli asit olan glukarik asiti oluşturmaktadır (Solomons, 1990).

Aldozların son uçtaki alkol gruplarının yükseltgenmesiyle uron asitler elde edilirler. Bunlar arasında hekzuron asitler biyokimyaca önemlidir. Hekzuron asitler

indirgen maddeler olup, sıcak anorganik asitlere karşı dayanıksızdırlar ve furfurol vererek bozunurlar.

Bundan başka heksozlar ve uron asitler, asitli ortamda ısıtılınca kolaylıkla bölünerek, aktif aldehitler oluşturmaktadır. Bu konuda yapılan bir çalışmada glikoz çözeltisi sülfirik asit ile 140-200 °C sıcaklıkta etkileştirilerek hidroksimetil furfurol elde edilmiştir. Bu ara ürünün yükseltgenmesiyle levulinik asit ve formik asit sentezi gerçekleştirilmiştir (Winggins, 1949).

Monosakkaritler zayıf nitrik asitli ortamda bölünmeden kuvvetli asidik ortamda ise parçalanarak dikarboksilli asitlere yükseltgenmektedirler. Bu oksidasyon ürünlerinden tartarik ve okzalik asitler oldukça önemlidir.

2.5.1. Şeker asitleri

Aldozların aldehit grubunun yükseltgenmesiyle meydana gelen polihidroksi asitlere aldon asitler denir. Bunların heksoz türevleri hekson asitlerdir. Bu şekilde baryum benzoat tampon etkisi altında bromla yükseltgenmekle ksiloz , glikoz ve galaktozdan sırası ile ksilonik,glukonik ve galaktonik asitler oluşur. Aldon asitler kolayca γ laktone dönüşürler.

Aldozların son uçtaki alkol gruplarının yükseltgenmesiyle elde edilen uron asitleri arasında bulunan heksuron asitler biyokimyaca önemlidir. Karboksil grubu en uçta olduğundan α ve β konfigürasyonları vardır. Bu asitlerden bir çoğu da moleküllerindeki OH grupları arasında H_2O ayrılması ile, anhidrid şeklinde birbiriyle bağlanarak uronidleri teşkil ederler.

Heksuron asidler indirgen maddeler olup sıcak anorganik asidlere karşı dayanıksızdırlar ve furfurol vererek bozunurlar. Glikozid veya ester oluşturarak D-glukuron asid, (toksik maddelerin etkilerini yok etmesi yönünden önemlidir) karboksil grupları ile ester, OH grupları ile ise glikozit oluştururlar. Glikozitlere uronidler de denir. Örneğin, vücuda giren fenol, fenil glukuronid halinde, benzoik asid ise glukuron asid mono benzoat halinde dışarı atılır.

Aldozların her iki ucunda birden yükseltgenme olursa, örneğin HNO_3 ile şeker asitlerinden dikarboksil asitler elde edilir.

Bu şekildeki bir yükseltgenme ile glikozdan glukarin asit, galaktozdan galaktarin asit oluşur (Prescott, 1953).

2.5.2. Şekerlerin asitlerle reaksiyonları

Daha önce belirtildiği gibi şekerler kuvvetli asitlerle, HCl veya H_2SO_4 ile ısıtılmakla moleküller arası ve molekül içi su kaybına uğrayabilirler. Birinci halde disakkarit ve daha yüksek sakkaritler, ikinci halde ise pentozanlardan furfurol, heksozlardan hidroksi metil furfurol oluşur. Bu bileşikler fenol türevleri gibi belirli reaktiflerle belirli renk reaksiyonları verirler. Bu nedenle kalitatif şeker tayininde önemlidirler.



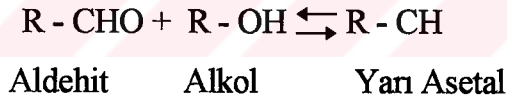
Bundan başka heksozlar ve uron asitler asitli ortamda ısıtılınca kolayca bölünürler, aktif aldehydler meydana gelir. Örneğin dekstrinleri ihtiva eden glikoz şurupları üretilmesi için nişastanın asitle hidrolizi veya biranın mayalanması bu tarzda gerçekleşen olaylardır. Bu sırada meydana gelmiş hidroksi metil furfurol

(HMF) polimerizasyonuna veya çok aktif olan bu aldehitin, miktarları çok az olsa bile amino bileşikleri ile kolayca birleşmesine "karamelizasyon" denir. Kurutulmuş meyvelerin esmerleşmesinin tamamıyla HMF'den kaynaklandığı bulunmuştur (Haforth, 1944).

Amino gruplarının bulunmadığı sistemde, şekerin, polisakkaritlerin ve polihidroksi asitlerin esmerleşmesi oldukça yüksek sıcaklıkta katalizörsüz olarak yürür. Bu reaksiyonda karboksilli asitlerin büyük bir kısmı ile birlikte fosfatlar katalizör olarak etki gösterirler. Bu durumda esmerleşme oldukça hızlıdır. Malonik asid (elma asidi) esmerleşmenin hızlanmasında en etkili karboksilli asit olarak bulunmuştur (Haforth, 1944).

2.5.3. Yarı asetal oluşumu

Alkollerin aldehitlere katılmasıyla, kararsız yarı-asetaller oluşurlar.



Mademki aldozların molekülünde aldehit, ketozların molekülünde de keton grubu ve de alkol grupları vardır, o halde aynı molekül içinde -OH gruplarının aldehite katılarak "iç yarı-asetaller"in ve ketozlardan da iç yarı-ketallerin meydana geleceği düşünülebilir. Bunlar oksijen içeren halkalı bileşiklerdir ve 5'li, 6'lı halkalar oluştururlar. Oksijen içeren 5'li halka furan, 6'lı halka ise piran halkasıdır.

Glikozun yarı asetal tautomerleri, 5'li halkalı glikofuranoz ve 6'lı halkalı glikopiranozlardır (Tüzün, 1972).

2.6. Glikoz

Glikoz, serbest halde bal ve meyvelerde bulunan ve nişastanın hidrolizi ile elde edilen bir monosakkarittir. Hidroliz sonucunda susuz ve hidrat olmak üzere beyaz kristal şekerler elde edilir.

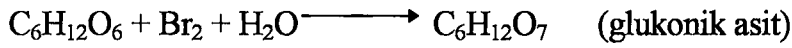
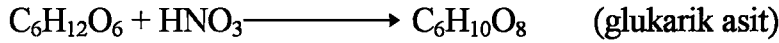
Glikozun üç kristal şeklinin fiziksel özellikleri Tablo 2.6'da verilmiştir. Dengede glikozun % 62'si β şeklindedir. Bu denge değeri geniş bir sıcaklık ve derişim aralığında fazla değişmemektedir. Saf β -glikoz kristali neme karşı oldukça duyarlıdır. Fazla nem çekerse daha kararlı olan α şekline dönüşür. 25 °C'de α -glikoz monohidratı hızla çözünür ve % 30 glikoz içeren bir çözelti meydana gelir. % 50 glikoz içeren doygun çözelti elde edilinceye kadar glikoz yavaş yavaş çözünür (Sönmez, 1992). Çözünmenin yavaş olması çözünmüş olan α -glikozun daha çözünür β -glikoz şekline geçmesi nedeniyledir. Doygunluğa ulaşıldığında çözeltideki α -glikoz ve β -glikoz karışımı katı α -glikoz hidratı ile dengededir. 25 °C'de susuz α -glikoz, α -glikoz hidratından daha fazla çözünür (Mark, 1983).

Tablo 2.6. D-Glikozun Özellikleri

Özellikler	α -D-glikoz	α -D-glikoz hidrat	β -D-glikoz
Kapalı formül	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_6 \cdot xH_2O$	$C_6H_{12}O_6$
Erime Noktası, °C	146	83	150
Çözünürlük (25°C) (g/100 g çözelti)	62	30,2	72
$(\alpha)_n$	112,2	112,2	18,7

2.6.1. Glikoza HNO₃ ve Br₂'nin etkisi

Glikoz nitrik asitli ortamda glukarik asit ve Br₂ li ortamda glukonik asid verir (Morrison, 1983).



2.6.2. Glikozun brom ve hidrojen peroksitle yükseltgenmesi

Glikoz, brom ve hidrojen peroksitle yükseltgendiği zaman aldehit grubu oksijen alarak yükseltgenir, CO₂ halinde uzaklaşır, bitişik C atomu ile yeni bir aldehit grubu oluşur. Böylece aldohexoz, aldopentoz olan arabinoza dönüşür. Aynı şekilde reaksiyona uğrayan d-arabinos ise bir aldo-tetrose olan d-eritsos'a, bu da HNO₃ ile muamele edilirse CH₂OH grubunun karboksil grubuna yükseltgenmesiyle konfigürasyonu bilinen meso-tartar asite dönüşür. Şu halde bütün bu maddelerin alttan itibaren ikinci ve üçüncü karbon atomlarının konfigürasyonu meso-tartarik asitte olduğu gibi olmalıdır.

2.6.3. Glikoza periyodik asit (HIO₄) etkisi

Periyodik asit, molekül içinde komşu dioller veya hidroksikarboniller varsa bunlara karşı bölücü olarak etkiyen özel bir yükseltgendir. HIO₄, C-OH veya C = O grubunu taşıyan komşu karbonlar arasındaki bağ elektronlarını alarak kendisi iyodik aside indirgenir, bölünen karbon atomlarının okted boşluğu ise sulu çözeltiden gelen ⁻OH veya ⁼O ile doldurularak bölünme ürünleri oluşur.

Karbonhidratlar, komşu polihidroksi aldehit (veya keton) grupları içerdiğinden, gerek zincir gerekse halka şekilleri HIO_4 ile bölünme reaksiyonu verebilir. Örneğin, glikoz molekülünün zincir şekli periyodik asitle etkileştiğinde 5 mol formik asit (1'i aldehit, 4'ü sekonder hidroksil gruplarından olmak üzere) ve 1 mol formaldehit (primer hidroksil grubundan) oluşur (Bobitt, 1956).

Glikoz katı halde, halkalı piranoz şeklinde olsa bile sulu çözeltide zincir şekline dönüşeceğinden, yukarıdaki reaksiyon oluşur. Oysa glikozitlerde zincir halka dönüşme imkanı olmadığından bölünme halkalı yapıda meydana gelir ve hidroksi aldo eterler oluşur, Örneğin metil glikozidin HIO_4 ile reaksiyonundan 1 mol formik asit ve 1 mol hidroksi eter oluşur.

Diğer taraftan metil glikosit piranoz değil de furanoz şeklinde olursa başka bir hidroksi-aldo eter ve formaldehit oluşur (Guthrie, 1961).

2.7. Glukarik (Glukosakkarik) Asit

Glukarik asidin kapalı formülü $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ şeklinde olup, doğal olarak bulunmaz. Dikarboksilli asitlerin genel özelliklerini taşımakta ve dikarboksilli asitlerin verdiği tüm kimyasal reaksiyonları vermektedir. Genel olarak bir sakkaroz ürünü olan glikozdan elde edilmektedir. Hammadde olarak şeker pancarı melası kullanımı çoğunluktadır. Ancak yapılan başka bir çalışmada şeker kamışı melasından bir saatte 55-70 °C de 4 mol HNO_3 ile 1 mol dekstrozun oksidasyonu sonucu % 41 verimle glukarik asit elde edilmiştir (Mehltretter and Rist, 1953).

2.7.1. Glukarik asidin fiziksel özellikleri

Glukarik asit normal şartlarda renksiz kokusuz bir sıvıdır. Diğer özellikleri Tablo 2.7'de verilmiştir.

Moleküllerinde ; -COOH grupları erime noktasının yükselmesine -CH₂ grupları ise erime noktasının düşmesine sebep olmaktadır. Dikarboksilli asitlerin genel karakterlerinden biri de erime noktası civarında ayrışma göstermesidir. Glukarik asidin erime noktası 125 °C olup, potasyum tuzu olan potasyum glukaratın erime noktası ise 188 °C dir (Tablo 2.8). Genel olarak saf halde bulunmazlar. Tuzları, potasyum glukarat, kalsiyum glukarat v.s olarak bulunurlar. Tabiatta saf olarak bulunmaz, tuzları halinde bulunur.

Tablo 2.7. Glukarik Asidin Fiziksel Özellikleri

Özellik	Değeri
Mol Kütlesi, g/gmol	210,4
Erime Noktası, °C	125-6
Kaynama Noktası , °C	Yok *
Yoğunluk, g/cm ³	1,9
Kırma indisi α_D kristali	2,5
Standart Oluşum Isısı $D_f^0(25\text{ °C}), kJ/mol$	-820,56
Çözünme Isısı (Suda), kJ/mol	10,3
Ayrışma ısı, kJ/mol	820,56
İyonlaşma sabiti, K	$8,9 \times 10^{-3}$

* Dikarboksilli asitler erime noktasında bozundukları için kaynama noktaları yoktur (Tüzün, 1972).

Literatürde, kromatografi yöntemiyle dikarboksilik asitlerin ayrışması ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, kolona yapılan yükleme ile sıcaklığın ve sıvı bileşiminin etkisi ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca anyonların büyüklüğü, asidin kuvveti, polarlık gibi etkileri incelenmiştir. Analiz sistemi ise, kromik asit oksidasyonuna dayanmaktadır. Daha sonra Cr^{+3} iyonlarının 600 nm'de kolorimetrik olarak saptanması yapılmış, yaklaşık 1 mg karboksilik asitin otomatik olarak ayrıştırılmasıyla olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Bengtsson ve Samuelson, 1971).

Tablo 2.8. Glukarik Asitin Bazı Tuzlarının Fiziksel Özellikleri.

Bileşen	Özellikler		
	Erime nok. ,°C	Kay.Nok., °C	Yoğ. ,g/cm ³
Pot. Glukarat $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_{10}\text{K}$	188	204,6	0,86
Kal. Glukarat $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_{10})_2\text{Ca}$	195,1	214,9	0,92

2.7.2. Glukarik asidin kimyasal özellikleri

Glukarik asit, dibazik asit olduğu için alkali metallerle tuz oluşturmaktadır. Mesela glukarik asit KOH ile potasyum glukarat oluşturur. Aynı şekilde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile kalsiyum glukarat oluşturur. Safılaştırmak istendiği zaman toprak alkali metallerle (sodyum, magnezyum, kalsiyum) reaksiyona sokulur.

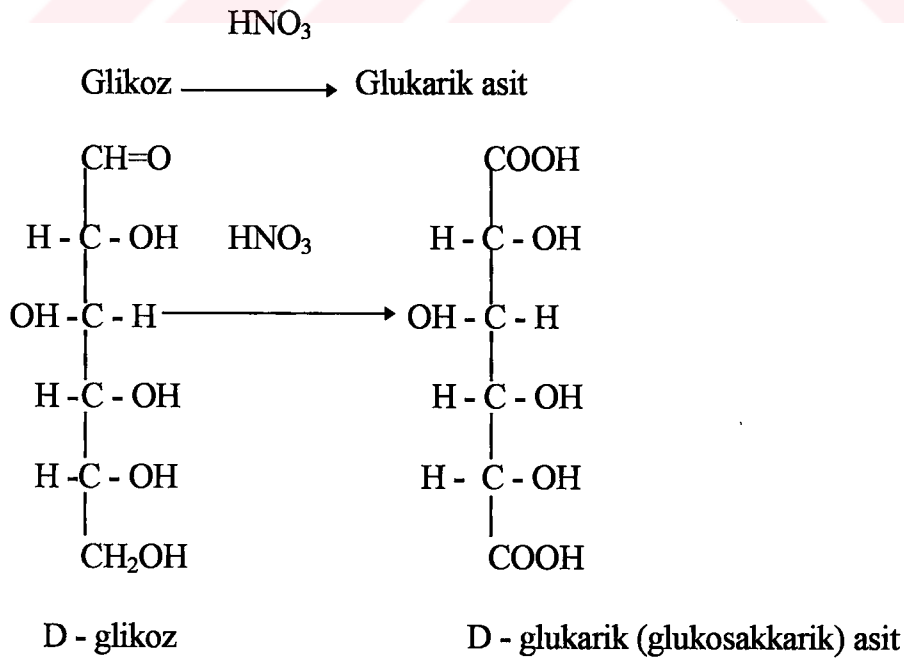
Monosakkaritler zayıf HNO_3 'lü ortamda bölünmeden kalırken; kuvvetli HNO_3 'lü ortamda parçalanarak dikarboksilli asitleri oluştururlar (Tüzün ,1972).

2.7.3. Glukarik asidin üretim prosesleri

Geniş bir kullanım alanına sahip olan glukarik asit (özellikle tıp alanında metal eksikliği olan kişilere verilir), tüketimi gittikçe artan bir maddedir. Buna paralel olarak yeni üretim prosesleri geliştirilmektedir. Belli başlı üretim prosesleri; fermentasyon, nitrik asit oksidasyonu, bromlu su ile kalevi ortamda glukonik asitten elde etme, idrardan biyokimyasal olarak ve enzimlerden biyokimyasal olarak elde edilmesine dayanır. Bunlardan enzimlerden biyokimyasal olarak ve nitrik asit oksidasyonu ile eldesi daha fazla kullanılmaktadır.

2.7.4. Glukarik asit ile ilgili araştırmalar

Aldoheksozlardan türeyen asidlere "glukarik (veya glikarik) asitler" denir. Bunlar türedikleri aldoheksoza göre, örneğin glukarik asit, mannorik asit v.b şeklinde adlandırılırlar.



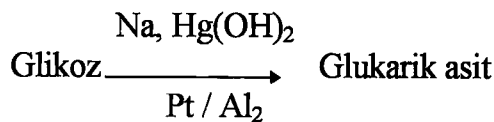
Aldozlar (ve ketozlar), α -hidroksi karbonil bileşikleri olmaları nedeniyle fenilhidrazin ile osazonları verirlerki bunlar, sarı renkli kristalize bileşiklerdir ve türedikleri aldoza göre, D-glukoz fenilosazon, D-galaktoz fenilosazon, v.b şeklinde adlandırılırlar (Ün, 1984).



Zlathis ve arkadaşları bir çalışmada glikozu önce bromlu su ile bazik ortamda glukonik asite, daha sonra glukonik asiti HNO_3 oksidasyonu ile ısıtarak glukarik aside dönüştürmüşlerdir (Zlathis, Eberhard, Günther, 1973).



Glukarik asit eldesinde değişik katalizörler ile çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan biri de Matthey ve Mehlreter'in yaptığı çalışmadır. Bu bilim adamları glikozun Na, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ve Pt/Al_2 katalizörlüğünde ısıtılarak glukarik asit eldesini çalışmışlardır. Deneylerde kullanılan materyal ve elde edilen sonuçlar Tablo 2.9'da verilmektedir (Matthey, 1968).



Tablo 2.9. Matthey ve Mehlreter'in Yöntemleriyle Glukarik Asit Eldesi ve Sonuçları.

	pH	Sıcaklık (° C)	Katalizör	Katalizör Konsan. (g / l)	Glikoz Konsan. (mmol/l)	Verim (%)
Matthey	8-11	40 - 60	% 3 Pt/C	0,9	1000	80
Mehlreter	6 - 9	50	% 10Pt/C	0,025	150	54

Glukarik asit eldesi için bir başka yöntem ise, özellikle tıp alanında geniş kullanım alanına sahip olarak bilinir ki sentetik olarak enzimlerden elde edilmesidir (Natuforsch, Physiol, 1988).

Araştırmaların yoğunluğu glikozun HNO_3 (zayıf) oksidasyonu yönündedir. Yine bunlardan biri, Kiliani Metodu ile nitrik asit oksidasyonu sonucu glukarik asit elde edilmesidir (Mehlretter ,1953).

Seyreltik nitrik asit bromlu sudan daha etkili bir yükseltgendir. $-\text{CHO}$ ve $-\text{CH}_2\text{OH}$ gruplarının ikisini de yükseltgeyerek $-\text{CO}_2\text{H}$ gruplarını içeren D-Glukarik asit meydana gelir (Solomons, 1990).

Yapılan bir araştırmada, Mehlretter ve arkadaşları dekstrozu nitrik asitle yükseltgeyerek sakkarik ve okzalik asit elde etmişlerdir. 1 mol dekstroz 4 mol nitrik asitle yükseltgenerek % 41 verimle sakkarik asitin potasyum tuzu olan potasyum glukarat elde edilmiştir (Mehlretter and Rist, 1953).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Dolgulu Kolon Sistemi

Melastan glukarik asit eldesi reaksiyonu dolgulu kolonda heterojen katalitik ortamda yüksek verimle gerçekleşen bir reaksiyondur. Dolayısıyla iki veya üç faz söz konusu olmaktadır. Dolgulu kolonlar, katalitik oksidasyon reaksiyonları için iki veya üç fazlı reaktörler halinde etkin olarak kullanılabilen sistemlerdir. Şöyle ki (Alıcılar, 1990);

Dolgulu kolon denince, katı yatak üzerinden bir veya iki fazın paralel veya ters akımlı olarak aktığı iki veya üç fazlı reaktörler halinde oldukça sık kullanılan reaktörler akla gelir. Gaz-katı iki faz reaktörleri olarak adsorpsiyon sistemleri, gaz-sıvı veya gaz-sıvı-katı reaktörleri olarak absorpsiyon veya katalitik reaksiyon sistemleri şeklinde kullanmak mümkündür (Murathan, 1994).

Bu tip kolonların kullanıma bağlı olarak avantaj ve dezavantajları da akış şekline bağlı olmaktadır. Faz sayısını ve akış şeklini değiştirmek suretiyle değişik tipte ve çok sayıda reaktör üretmek mümkündür. En yaygın kullanılan sistemlerden birisi, sıvının damlacık halinde aktığı aşağı doğru paralel akışlı üç fazlı reaktörlerdir. Bu reaktörlerin avantaj ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır (L'Homme, 1981).

Aşağı doğru paralel akışlı üç fazlı reaktörlerin avantaj ve dezavantajları:

A. Avantajları:

- Piston akışa yakın bir akış ve yüksek dönüşüm
- Sıvı / katı oranı küçük ve yan reaksiyonları kontrol imkanı
- Film şeklinde sıvı akışı ve gazın katıya transferi kolay

- Yukarı paralel akış ve ters akışa göre basınç düşüşü daha küçük
- Sıvıyı geri devrettirerek sıcaklık kontrolü mümkün (yüksek dönüşüm istenirse uygun değil)
- Kısmen veya tamamen buhar fazı reaktörü olarak kullanım imkanı ve reaktant buharlaşması ile ilgili enerji maliyetini düşürmesi
- Küçük basınç düşüşü sonucunda reaktör boyunca reaktantların kısmi basıncında uniform dağılım
- Gaz ve sıvının üniform dağılımı ve katının sıvı tarafından uniform ve etkin bir şekilde ıslatılması

B. Dezavantajları:

- Radyal ısı dağılımının zayıf olması
- Düşük sıvı hızlarında kanallaşma, direk geçiş gibi istenmeyen durumlar ve katalizörün kısmi ıslanması
- Büyük dolgu kalınlığında önemli olabilen dolgu içi difüzyon etkileri ve hızlı deaktivasyon

Sabit yataklı aşağı ve yukarı doğru paralel akışlı reaktörlerin karşılaştırılması:

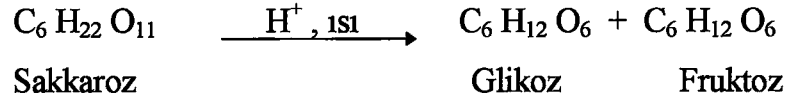
- Yukarı akışta daha büyük basınç düşüşü
- Yukarı akışta daha iyi karışma ve bunun sonucu olarak daha iyi ısı transferi, ancak büyük aksenel karışmaya bağlı olarak zayıf dönüşüm
- Düşük akış hızında yukarı doğru akış şartlarında sıvı sürekli faz iken gazın kesikli bir şekilde ve dağılmış faz halinde akışı, düşük akış hızında aşağı doğru akışta ise film sıvı ve sürekli gaz akışı
- Yukarı doğru akışta büyük basınç düşüşüne bağlı olarak kolon boyunca reaktantların kısmi basıncında önemli bir düşme

- Benzer akış şartlarında aşağı doğru akış akımına kıyasla yukarı doğru paralel akışta daha büyük gaz-sıvı kütle transferi
- Düşük sıvı akış hızlarında sıvı dağılımı, yukarı akışta daha iyi ve reaktör performansı daha yüksek
- Yukarı doğru akışta sıvı tutunması daha büyük ve gazın katıya transferi daha az
- Hızlı olarak devam eden ekzotermik reaksiyonlarda katı-sıvı arası ısı transferi yukarı doğru akışta daha etkin
- Yukarı doğru akışta katının akışkanlaşma şeklinde hareket etme ihtimaline karşılık, aşağı doğru akışta yatağın sıkıştırılması
- Yukarı doğru katalizör gözeneklerinin bütünüyle sıvı tarafından doldurulması daha muhtemel ve bunun sonucunda katalizör etkinliğinin düşüşü

Bu sebeple dolgulu kolon bu çalışma için uygun görülmüştür. Ayrıca reaksiyonun üç fazda gerçekleşmesi de bu reaktör sisteminin kullanılması nedenlerinden birisidir.

3.2. İnversiyon ve İnvert Şeker

Reaksiyonda kullandığımız ve atıl bir madde olan melas, glikoza göre daha değersizdir. Melas içinde % 50 oranındaki sakkaroz kalevi (bazık) ortamda inversiyona uğramaz. Çünkü sakkarozun kararlılığı ortam pH'sı ile doğrudan ilgilidir. pH=7 ve daha büyük ise sakkaroz kararlıdır. pH=7'nin altında, süratle bir mol H₂O alarak kendini oluşturan glikoz ve fruktoza parçalanır. Bu olaya inversiyon denir. İnversiyon sonucu oluşan ürünlere de invert şeker denir.



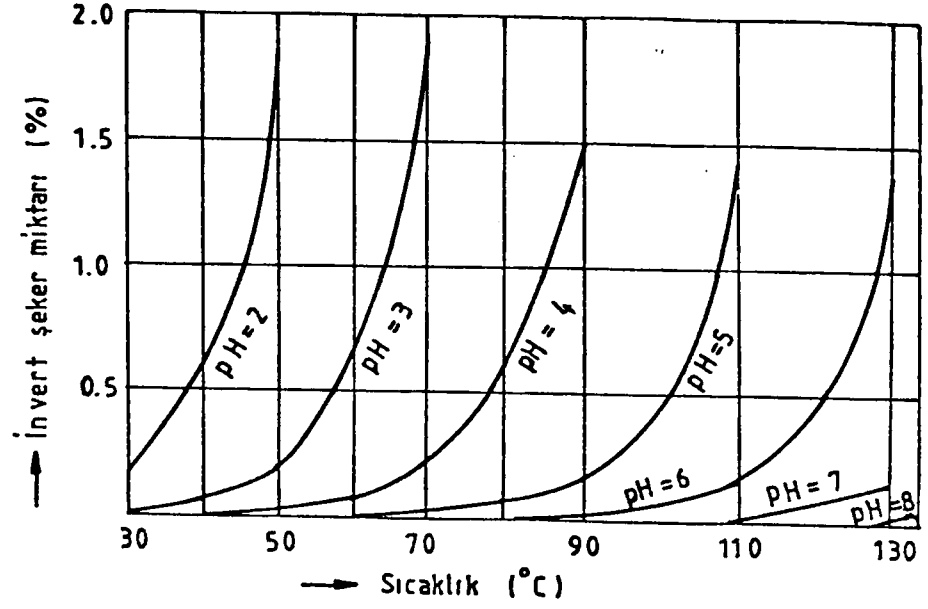
İnvert şeker, sakkarozun hidrolizine bağlı olarak kuvvetli mineral veya zayıf organik asitlerden başka invertaz enzimi ve iyon değıştirici reçineler ile elde edilir.

Şekil 3.1. de 10 dakikalık bir etkileşme sonunda invertleşen şeker miktarı, pH değeri ve sıcaklık arasındaki ilişki görölmektedir(Schneider ,1971).

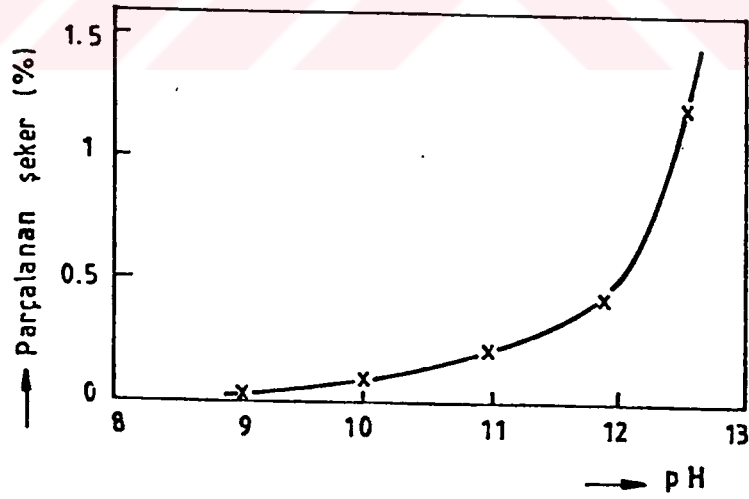
Kül miktarı yüksek şekerlerde hidroliz için fazla miktarda asit gerektiğinden inversiyon tepkimesi invertaz enzimi ile gerçekleştirilir. pH'ı 5.2-5.6 olan 45-50 °Brix sakkaroz çözeltisi 55-60 °C'de 24 saat bırakıldığında yaklaşık % 95 verimle invert şeker elde edilir. Sıcaklık 70-80 °C'ye yükseldiğİ anda invertaz enzimi bozulacağından tepkime durur.

İyon değıştirici reçine ile hidrolizde, yüksek yoğunluğa sahip şeker likörü önce katyon değıştirici reçineden geçirilir ve tepkime bu kısımda gerçekleştirilir. Likör daha sonra oldukça seyreltik bazik anyon değıştirici reçineden geçirilir (Kirk-Othmer, 1952).

Asitlere karşı oldukça duyarlı olan sakkaroz, bazik ortamda daha kararlıdır. Ancak kuvvetli bazik ortam ve yüksek sıcaklıkta parçalanmaya başlar. Şekil 3.2.'de göröldüğü gibi pH 9'un üzerindeki ortamlarda uzun süre kaynatıldığında sakkarozda belirgin bir parçalanma olmaktadır.



Şekil 3.1. İnvertleşen Şeker Miktarı İle pH Değeri ve Sıcaklık Arasındaki İlişki



Şekil 3.2. Geri Soğutucu Altında Bir Saatlik Kaynatma Sonunda pH Değeri İle Bağımlı Şeker Parçalanma Yüzdeleri

Şekil 3.1. ve Şekil 3.2. beraber incelendiğinde görülür ki pH = 8-9 arası, inversiyon ve kalevi parçalanma etkileri ile uğranılan şeker kaybının en az olduğu ortamdır. Bu yüzden teknikte şeker çözeltilerinin uzun süre yüksek sıcaklıkta tutulduğu tüm işlemlerde en iyi ortam budur (Schneider ,1971).

3.3. Glikozun Oksidasyonu

Karbonil veya zincirin ucunda bulunan primer alkol grubunun yükseltgenmesi sonucu D-glukonik asit ve D-glukuronik asitler elde edilir. Uronik asit bitki ve hayvansal polisakkaritlerde ana bileşen, D-glukonik asit ise ticari değeri olan bir üründür.

D-Glikoz zayıf bir yükseltgen olan bromlu su ile kolayca D-glukonik aside yükseltgenir. Meydana gelen γ -hidroksi asit laktonu ile dengededir. Glikoz, bromlu suda olduğu gibi Ag^+ ve Cu^{+2} ile yükseltgenmekte; bu nedenle Tollens, Fehlings ve Benedict ayıraçlarına pozitif etki göstermektedir. Bu ayıraçlar indirgen maddeleri teşhis etmek için kullanılmaktadır. Ag^+ ve Cu^{+2} ile gösterdiği pozitif etki nedeniyle glikoz indirgen bir madde olduğu bu belirteçler yardımıyla tesbit edilebilir (Haforth, 1944).

Glikoz palladyum katalizör ile direkt yükseltgenirse glukonik asite dönüşür. Glukonik asit oksijenli ortamda glikoz oksidaz enzimi ile (aerobik fermentasyon) glikozdan elde edilir. Diğer metod ise elektrolitik yükseltgenmedir (Matthey, 1968).

Glikoz, derişik olmayan asitler okzalik asit veya mineral asitler ile ısıtıldığında 5-hidroksimetil florür (5-HMF) elde edilir. Ancak bu madde dayanıksız bir madde olduğundan levülinik ve formik aside parçalanır (Kirk-Othmer, 1952).

Glikoz, potasyum permanganat ve bikromat gibi kuvvetli yükseltgenler ile karbondioksit ve suya parçalanır. Bazik ortamda karbondioksit ile beraber okzalik asit de elde edilir. Smolka, bazik ortamda potasyum permanganat ile glikozun tamamını karbondioksit ve suya parçalamıştır. Witzemann glikozu potasyum hidroksit varlığında potasyum permanganat ile yükseltgemiş, ürün olarak karbondioksit ve okzalik asit elde etmiştir (Evans, 1925).

Glikoz, azot içeren maddeler amino asitler veya proteinler ile birçok ara ürünler verir. Bu ürünler değişik molekül ağırlığında pigmentlerdir. Pigment çeşitleri sıcaklık, pH ve giren madde derişimine bağlıdır (Sönmez, 1992).

Hafif bazik ortamda D-glikoz, 1,2-enediol üzerinden D-mannoz, D-fruktoz ve dönüşmemiş şeker karışımı verir (Guthrie, 1961).

Bazik ortamda glikozdan hava ile yükseltgenmesi sonucu % 70 verim ile D-arabonik asit elde edilir. Nitrobenzen veya metilen mavisi tepkimede katalizör olarak kullanılır (Sadegi, 1987).

3.3.1. Reaksiyonda kullanılan katalizörler

Glikozun oksidasyonu için literatürde Pt/Al, Na(Hg), H₂O₂, KMnO₄ gibi değişik katalizörlerin kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışmada önce, sadece sıvı-gaz temasını artırmak amacıyla cam dolgu kullanılmış; ardından V₂O₅ katalizörleri ile beraber cam dolgu kullanılarak katalitik reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Reaksiyon süresi

Literatür bilgileri melastan glukarik asit eldesinde oksidasyon reaksiyonunun optimum süresinin 1 saat olduğu yönündedir. Bunun için deneysel çalışma boyunca bu süre dikkate alınmıştır.

3.4. Glukarik Asidin Kristallendirilmesi

Reaksiyon asidik ortamda cereyan ettiğinden reaksiyonu durdurmak amacıyla numuneler nötrleştirilir. Daha sonra glukarik asidi kristallendirmek için şu işlemlere tabi tutulur.

Oda sıcaklığındaki karışıma % 45'lik KOH katılır. Bu işleme pH en az 9 oluncaya kadar devam edilir. Sonra numunelerin sıcaklığı 60-80 °C'ye getirilir. Daha sonra numuneler tekrar 20 °C'ye kadar soğutulur. Bu kez de HNO₃ ile pH=3.5 civarına düşürülür. Bu sırada kristalizasyon başlamaktadır. Daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülen kristaller % 25 lik etil alkol ile yıkandıktan sonra 50 °C' de kurutulur (Mehlretter and Rist ,1953).

3.5. Glukarik Asidin Teşhis Edilmesi

Elde edilen kristallerin kesin olarak teşhis edilebilmesi için glukarik asidin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanılabilir. Bu çalışmada öncelikle kristallerin erime noktasına bakılmış ve literatürde verilen glukarik asitin kaynama noktası olan 188 °C'luk değerle uyum sağlayıp sağlamadığı kontrol edilmiştir. İlave olarak elde edilen kristallerin NMR ve IR spektrumları çekilmiş; elde edilen spektrumlar, orjinal maddeninki ile karşılaştırılmıştır.

3.6. Glukarik Asit Veriminin Hesaplanması

Deneysel olarak elde potasyum glukarat veriminin hesaplanabilmesi için teorik olarak oluşacak potasyum glukarat miktarının bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle, reaksiyona giren melas miktarından teorik olarak oluşması gereken potasyum glukarat miktarı ve deneysel verim EK-1 'de belirtildiği gibi hesaplandı.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deney Düzenegi ve Yöntem

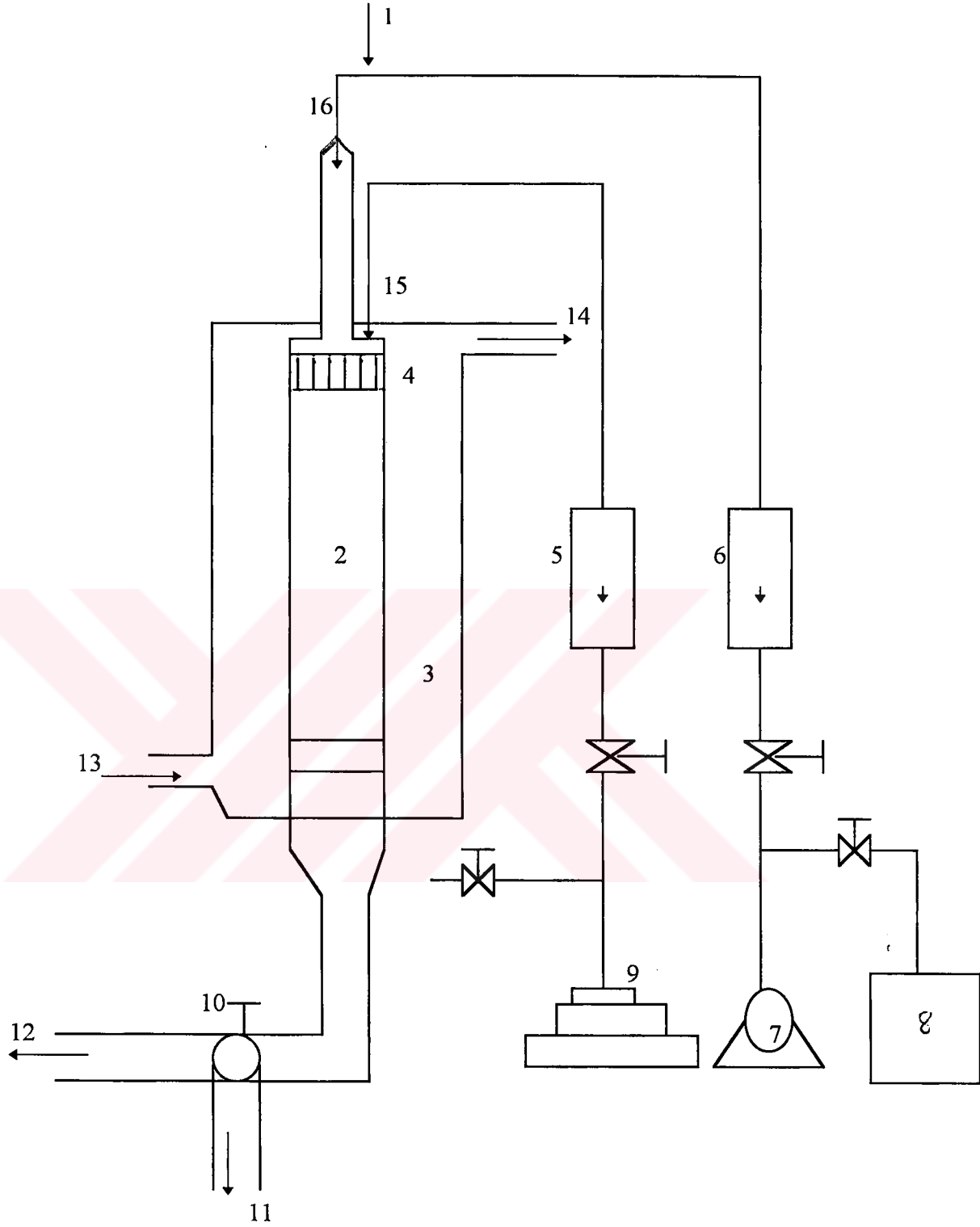
4.1.1. Deney düzenegi

Deney düzeneginin şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmiştir.

Bu çalışmada 5.6 cm iç çaplı ve 64 cm yüksekliğinde payreks cam reaktör kullanıldı. Su banyosundan sıcaklığı ayarlanmış olan su devamlı olarak reaktörün dış kısmında bulunan ceket içinde dolaştırmak suretiyle reaktörün ısıtılması sağlandı. Kolonun üst kısmına gaz ve sıvı akımlarını düzenli bir şekilde dağıtmak amacıyla bir dağıtıcı konuldu.

Katı faz olarak önce, sadece teması artırmak amacıyla cam dolgu, daha sonra ise üründe yüksek verimin elde edilebilmesi ve oksidasyonda yaygın kullanılan bir katalizör olması sebebiyle reaksiyonlar için Japan Catalytic Chemicals Industry Co. ltd. firmasından satın alınan ve PETKİM'den temin edilen C073001-3 No.lu V_2O_5 katalizörü kullanıldı. Bu amaçla kolonun tam orta kısmına 1/3 yükseklik oranında V_2O_5 katalizörleri yerleştirildi. Katalizörün üst ve alt kısmına ise yine sırasıyla 1/3 oranlarında cam dolgu ile dolduruldu. Deneylerde ortalama olarak çapı 3 mm, yüksekliği 3 mm olan silindir şeklindeki katalizörler ile çapı 3 mm olan küresel cam dolgular kullanıldı. Katalizörde dolgu maddesi olarak silika jel kullanılmış olup; ortalama olarak kütlece % 7.5 oranında vanadyum pentaoksit içermektedir.

Sıvı faz (melas çözeltisi), 40 litrelik bir plastik bidondan santrifüj pompa yardımıyla rotametreden geçirilerek kolon tepesine basıldı. 8 atmosfer basınçlı atmosfere açık bir kompresörden sağlanan gaz faz (hava) ise; rotametreden geçirildikten sonra kolon tepesine gönderildi. Gerek gaz, gerekse sıvı hızları vanalar yardımıyla kontrol edildi.



- 1- Damlatma Hunisi
- 2- Dolgulu Kolon
- 3- Ceket
- 4- Dağıtıcı
- 5- Gaz Rotametresi

- 6- Sıvı Rotametresi
- 7-Pompa
- 8- Sıvı Tankı
- 9- Kompresör
- 10-İki Yollu Musluk

- 11- Numune alma yeri
- 12- Çıkış
- 13- Sıcak Su Girişi
- 14- Sıcak Su Çıkışı
- 15- Gaz Girişi
- 16- Sıvı Girişi

Şekil 4.1. Deney Düzeneği

Kolon girişine konan damlatma hunisi yardımıyla sıvı faza HNO_3 çözeltisi enjekte edildi. Bu yolla istenen pH değerine erişilmesi sağlandı.

Sıcaklık ve pH ayarı, deney sırasında reaktörün çıkışından sık sık numuneler alınıp kontrol edilerek gerçekleştirildi.

Dolgu kolonda melastan glukarik asit elde etmek için yapılan bu çalışmada, ülkemizde atıl bir madde olan şeker pancarı melası hammadde olarak kullanıldı.

4.1.2. Deney Yöntemi

Deneylerin yapılacağı ortam ve şartlarda melastaki sakkarozun inversiyonu için gerekli olan süreyi tesbit etmek amacıyla bir ön deneme yapıldı. Bu denemede melas 60 °C sıcaklıkta asidik hidrolize uğratıldı. Oluşan glikoz miktarından inversiyonun büyük ölçüde tamamlanması için ne kadarlık bir süreye ihtiyaç olduğu belirlenmeye çalışıldı. Ön deneyde sakkarozun inversiyonunu sağlamak amacıyla kütlege % 98'lük sülfürik asit kullanıldı. Melas içindeki sakkarozu invert şekere dönüştürmek amacıyla, her 1 g melasa 1 g su eklenerek seyreltildi. Ardından 1 g H_2SO_4 / g melas oranında asitlendirildi. Geri soğutucu takılmış 60 °C sıcaklıktaki kapta melas çözeltisi sürekli karıştırılarak invert şeker oluşumu zamana karşı incelendi. Beckman 25 spektrofotometresi ile tayin edilen glikozun derişimleri, melas içindeki sakkarozun inversiyonuyla teorik olarak oluşması gereken glikoz miktarı ile oranlanarak % invert dönüşümleri belirlendi ve bu değerler Tablo 4.1'de verildi.

Tablo 4.1. Şeker Pancarı Melasındaki Sakkarozun Asidik Ortamdaki İnversiyonu

Zaman (dakika)	İnversiyon (%)
0	0
5	23,13
10	42,26
15	58,45
20	78,56
25	80,89
30	94,23
35	94,45
40	94,46
45	94,47

Tablodan görüldüğü gibi yüzde invert şeker dönüşümleri başlangıçta artarken, 35.dakikadan sonra yaklaşık olarak sabit kalmaktadır.

Bu tespitler ışığında önce kolon melas ile dolduruldu. Burada sıvı hızının yada debisinin ayarlanmasında giren sıvının kolonu 90 dakika civarında terk etmesi esas alındı. Çünkü 30 - 35 dakikalık süre içinde inversiyon gerçekleşirken meydana gelen glikozun oksidasyonu için de 55-60 dakikalık süre yeterli olmaktadır. Dolayısıyla inversiyona uğrayan en son sakkaroz molekülünden oluşan glikoz molekülünün oksidasyonu için en az 90 dakikalık süre gereklidir denebilir. Sıvıya asitin katılma hızının ayarlanmasında dikkate alınan kriter ise pH'ın 0.5 civarında olmasıdır.

Kolon dolduktan sonra, kolona asit ve hava verilmeye başlandı. Asit kolonun üst kısmına yerleştirilen damlatma hunisi yardımıyla verildi. Kompresörden alınan hava rotametreten geçirildikten sonra belli bir akış hızıyla kolona verildi. 100. cü dakikadan itibaren arka arkaya 100 ml'lik 2 adet numune alınarak madde 3.4'de verilen çöktürme işlemine tabi tutuldu. Çöktürülüp kurutulan bu iki numune tartılarak ortalama kütle belirlendi.

Bu deneysel çalışmada, konu ile daha önceden yapılan araştırmalar ışığında oksidasyonla glukarik asit üretimi pancar melasına uygulanmış olup; melas akış hızı, sıcaklık, katalizör miktarı ve hava akış hızının verime etkileri incelenmiştir.

Deneylerde Ankara Şeker Fabrikasından Ekim-1995 kampanyasından temin edilen şeker pancarı melası, hammadde olarak kullanılmıştır.

Kullanılan melasın spektrofotometrik olarak yapılan analizi Tablo 4.2.' de verilmiştir.

Tablo 4.2. Kullanılan Şeker Pancarı Melası Bileşimi

Bileşen	Yüzde (m/m)
Sakkaroz	52,3
İnvert Şeker	3
Su	12,2
Diğer Maddeler	32,8

4.2. Uygun Reaksiyon Ortamının Belirlenmesi Amacıyla Yapılan Deneyler

Dolgulu kolonda melastan glukarik asit eldesinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar iki grup halinde yapılmıştır. Birinci grupta dolgulu kolonda uygun reaksiyon şartlarını belirlemek için deneyler yapıldı. Bu amaçla toplam 11 deney gerçekleştirildi. Bu deneylerin şartları Tablo 4.3.'de toplu olarak görülmektedir. Deneylerin her biri iki sıcaklıkta (40 ve 60 °C) yapılmış, verimi maksimum yapan reaksiyon ortamı ve sıcaklığı bulunmuştur (Tablo 4.10).

İkinci grupta ise bulunan bu reaksiyon ortamından hareketle sistemi etkileyen parametrelerden

- a- Sıcaklık
- b- Melas derişimi
- c- Katalizör miktarı
- d- Hava akış hızı

etkileri ayrı ayrı incelendi. Bu amaçla değişkenlerden üç tanesi sabit tutulup bir tane değişken değiştirilerek verimi maksimum yapan sıcaklık, melas derişimi, katalizör miktarı ve hava akış hızı bulundu.

Tablo 4.3. Birinci Grup Deneyler ve Yapıldıkları Ortamlar

De. Gru.	Çalışma Sıcak. °C	Y a p ı l d ı ğ ı O r t a m
A	Oda S.(17)	Oda sıcaklığında katalizörlü ortamda
B	40 ve 60	Sıcak ve katalizörlü ortamda
C	40 ve 60	Sıcak ve nitrik asitli ortamda
D	40 ve 60	Sıcak , asitli (HNO_3) ve katalizörlü ortamda
E	40 ve 60	Sıcak , asitli ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) ve katalizörlü ortamda
F	40 ve 60	Sıcak , asitli ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) , nitritli ve katalizörlü ortamda

4.2.1 - Deney A- Oda sıcaklığında katalizörlü ortamda yapılan deneyler

Reaktörün tam orta kısmına cam dolgu yüksekliğinin yaklaşık 1/3 'ü kadar (110 gram, 21 cm yükseklikte) V_2O_5 katalizörleri yerleştirilmiştir. Diğer 2/3 kısmına ise (alt ve üst bölümlere) 1/3 'er oranında cam dolgu (3 mm çapında) ile doldurulmuştur. Viskoz olan melas kolayca pompalanabilmesi için % 50 oranında sulandırılarak (her 100 g melas için 50 g su katılarak) 0.11 ml/s hızında reaktöre gönderilmiştir. Sisteme kompresör yardımıyla 0.07 l/s hızında hava basılmıştır. Reaksiyon süresi olan 1.5 saat boyunca işleme devam edilmiştir. Bu işlemler oda sıcaklığında (17 °C) yapılmış ve herhangi bir ısıtma işlemine tabi tutulmamıştır. Deneyin bitiminde 100 ml'lik erlenlere 2' şer adet numune alınıp, alınan numuneler

çöktürme işlemine tabi tutulmak üzere saklanmıştır. Deney A'daki toplam sonuçlar Tablo 4.4'de görülmektedir.

Bu deneyde amaç, her ne kadar reaksiyonun 55-60 °C sıcaklık civarında gerçekleştiği literatürden biliniyorsa da oda sıcaklığında durumun ne olacağı, her hangi bir ürün eldesinin söz konusu olup olmayacağını öğrenmektir. Ancak literatür bilgilerine uygun olarak her hangi bir değişme veya farklı durum görülmemiş, bir ürün eldesi olmamıştır.

Tablo 4.4. Deney A'nın Yapıldığı Ortam ve Ulaşılan Verim

Deney Ortamı : Oda sıcaklığında katalizörlü	
Reaksiyon Süresi = 1.5 saat,	T = 17 °C
Kullanılan Maddeler	Derişim , Miktar veya Akış Hızı
Melas	0,11 ml/s
V ₂ O ₅	21 cm yükseklik
Cam Dolgu	43 cm yükseklik (2 kısım toplamı)
Hava	0,07 l/s
Çöktürme sonunda kristaller oluşmadı.	

4.2.2. Deney B- Sıcak ve katalizörlü ortamda yapılan deneyler

Deney A 'dan farklı olarak, aynı materyaller ile 60 °C'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Su banyosundaki termostat ile ayarlanan sıcaklıktaki su kolona ulaşmaya kadar plastik borulardan geçerken bir soğuma söz konusu olmaktadır. Bunun için termostat ayarı çalışma sıcaklığının 15 °C üstüne, yani 75 °C civarına

ayarlanmış ve reaktörün içindeki sıcaklığın 60 °C olması sağlanmıştır. Aynı deney grubu bir de 40 °C de yapılmıştır. Deney sonunda alınan numuneler gerekli çöktürme ve kurutma işlemlerine tabi tutulduktan sonra tartılarak verim hesabı yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5. Deney B' nin Yapıldığı Ortam ve Ulaşılan Verim

Deney Ortamı : Sıcak ve katalizörlü	
Reaksiyon Süresi = 1.5 saat,	T = 40 ve 60 °C
Kullanılan Maddeler	Derişim , Miktar veya Akış Hızı
Melas	0,11 ml/s
V ₂ O ₅	21 cm yükseklik
Cam Dolgu	43 cm yükseklik (2 kısım toplamı)
Hava	0,07 l/s
Çöktürme sonunda kristaller oluşmadı.	

4.2.3. Deney C- Sıcak ve nitrik asitli ortamda yapılan deneyler

Burada literatür bilgilerinden faydalanarak oksidasyonda seyreltik nitrik asit (HNO₃) kullanılabileceği düşünülmüş ve % 67 lik HNO₃ destile su ile seyreltilerek konsantrasyonu yarıya düşürülmüş (% 33.5) ve deneylerde kullanılmıştır.

Deney B 'den farklı olarak, katalizör kullanmadan reaktör tamamen cam dolgu ile doldurulmuş, reaktöre üstten melas çözeltisi ile beraber damlatma hunisiyle seyreltik nitrik asit ilavesi yapılmıştır. Daha sonra Deney B'deki işlemlere devam edilmiştir. Deney C'deki toplu sonuçlar Tablo 4.6'da görülmektedir.

Tablo 4.6. Deney C 'nin Yapıldığı Ortam ve Ulaşılan Verim

Deney Ortamı : Sıcak ve nitrik asitli	
Reaksiyon Süresi = 1.5 saat,	T = 40 ve 60 °C
Kullanılan Maddeler	Derişim , Miktar veya Akış Hızı
Melas	0,11 ml/s
Cam Dolgu	64 cm yükseklik
Hava	0,07 l/s
HNO ₃	0,06 ml/s
Ulaşılan Verim : % 14,5 T=40 °C % 21,9 T=60 °C	

4.2.4. Deney D- Sıcak ve nitrik asitli ortamda katalitik olarak yapılan deneyler

Bu deney grubunda ise Deney C'den farklı olarak 1.ve 2.deneylerde (Deney A ve Deney B) olduğu gibi reaktörün tam orta kısmına 1/3 oranında V₂O₅ katalizörleri yerleştirilmiş. Yine aynı şekilde diğer deneylerdeki yol izlenmiş, verim hesabı yapılarak sonuçlar Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo.4.7. Deney D'nin Yapıldığı Ortam ve Ulaşılan Verim.

Deney Ortamı : Sıcak , katalizörlü ve nitrik asitli	
Reaksiyon Süresi = 1.5 saat,	T = 40 ve 60 °C
Kullanılan Maddeler	Derişim , Miktar veya Akış Hızı
Melas	0,11 ml/s
V ₂ O ₅	21 cm yükseklik
Cam Dolgu	43 cm yükseklik (2 kısım toplamı)
Hava	0,07 l/s
HNO ₃	0,06 ml/s
Ulaşılan Verim : % 27,9 T=40 °C % 47,8 T=60 °C	

4.2.5.Deney E- Sıcakta , nitrik ve sülfirik asitli ortamda katalitik olarak yapılan deneyler

Bu deney serisinde amaç, nitrik asite ilave olarak ortamın inversiyon değerini artırıcı bir fonksiyonu olan sülfirik asit kullanarak verimi ne şekilde etkilediğini görmektir. Deney D'den farklı olarak % 98 'lık H₂SO₄'i eşit miktarda saf su ile seyreltilip derişimi yarıya düşürülmüş (% 49) ve daha önce hazırlanan seyreltik nitrik asit (% 33.5'luk) çözeltisi ile beraber kolona verilir. Bu karıştırma işlemi asitlerin birbirine hacimsel oranı H₂SO₄ (% 49) / HNO₃ (% 33.5) = 1/10 olacak şekilde yapılmıştır Karışım damlatma hunisine alınmış ve 0.06 ml/s akış hızıyla kolona gönderilerek deneyde kullanılmıştır. Diğer işlemler daha önce yapılan deneyler de olduğu gibi tekrarlanmış ve verim hesabı yapılarak sonuçlar Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Deney E'nin Yapıldığı Ortam ve Ulaşılan Verim

Deney Ortamı : Sıcak , katalizörlü, nitrik ve sülfirik asitli	
Reaksiyon Süresi = 1.5 saat,	T = 40 ve 60 °C
Kullanılan Maddeler	Derişim , Miktar veya Akış Hızı
Melas	0,11 ml/s
V ₂ O ₅	21 cm yükseklik
Cam Dolgu	43 cm yükseklik (2 kısım toplamı)
Hava	0,07 l/s
HNO ₃ + H ₂ SO ₄	0,06 ml/s
Ulaşılan Verim : % 31,6 T=40 °C % 51,0 T=60 °C	

4.2.6. Deney F- Sıcakta , nitrik asit , sülfirik asit ve sodyum nitritli ortamda katalitik olarak yapılan deneyler

Bu deney grubunda ise HNO_{3(sey)} + H₂SO_{4(sey)} + NaNO₂ karışımıyla yükseltgenme işlemi yapılmıştır. 1.5 g NaNO₂ seyreltik asit karışımında (HNO₃ + H₂SO₄) çözülerek damlatma hunisine konulmuş ve oradan da asit karışımı ile birlikte kolona verilmiştir. Yine aynı şekilde diğer deneylerde yapılan işlemlere devam edilmiştir. Toplu sonuçlar Tablo 4.9'da görülmektedir.

Tablo 4.9. Deney F'in Yapıldığı Ortam ve Ulaşılan Verim

Deney Ortamı : Sıcak, katalizörlü, nitrik asit, sülfirik asit ve sodyum nitritli	
Reaksiyon Süresi = 1.5 saat,	T = 40 ve 60 °C
Kullanılan Maddeler	Derişim , Miktar veya Akış Hızı
Melas	0,11 ml/s
V ₂ O ₅	21 cm yükseklik
Cam Dolgu	43 cm yükseklik (2 kısım toplamı)
Hava	0,07 l/s
HNO ₃ + H ₂ SO ₄	0,06 ml/s
NaNO ₂	1,5 g NaNO ₂ / 1 l asit karışımı
Ulaşılan Verim : % 33,5 T=40 °C % 53,3 T=60 °C	

Birinci grup deneylerinin toplu sonuçları Tablo 4.10.'da aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.10. Birinci Grup Deneylerin Toplu Sonuçları

Deney Grubu	Çalışma Sıcaklığı °C	Ulaşılan Verim	
		(g)	%
A (katalizörlü)	Oda S.(17 °C)	-	-
B sıcak, katalizörlü	60	-	-
	40	-	-
C sıcak ve nitrik asitli	60	3,937	21,9
	40	2,607	14,5
D sıcak,nitrik asit ve katalizörlü	60	8,594	47,8
	40	5,016	27,9
E sıcak,nitrik asit + sülfirik asit ve katalizörlü	60	9,170	51,0
	40	5,681	31,6
F sıcak, nitrik asit, sülfirik asit, nitrit ve katalizörlü	60	9,583	53,3
	40	6,023	33,5

Yukardaki toplu sonuçlardan da görüldüğü gibi 1.grup deneyler sonucunda en yüksek verimin elde edildiği ortam ; ‘F’ deney grubundan 60 °C de gerçekleştirilen deneyin yapıldığı ortamdır. Bu grup deneyin yapıldığı şartlar ;

Melas + Hava + Cam Dolgu + V_2O_5 + HNO_3 + H_2SO_4 + $NaNO_2$ şeklindedir.

4.3. Verimi Maksimum Yapan Optimum Şartların Belirlenmesi İçin

Yapılan Deneyler

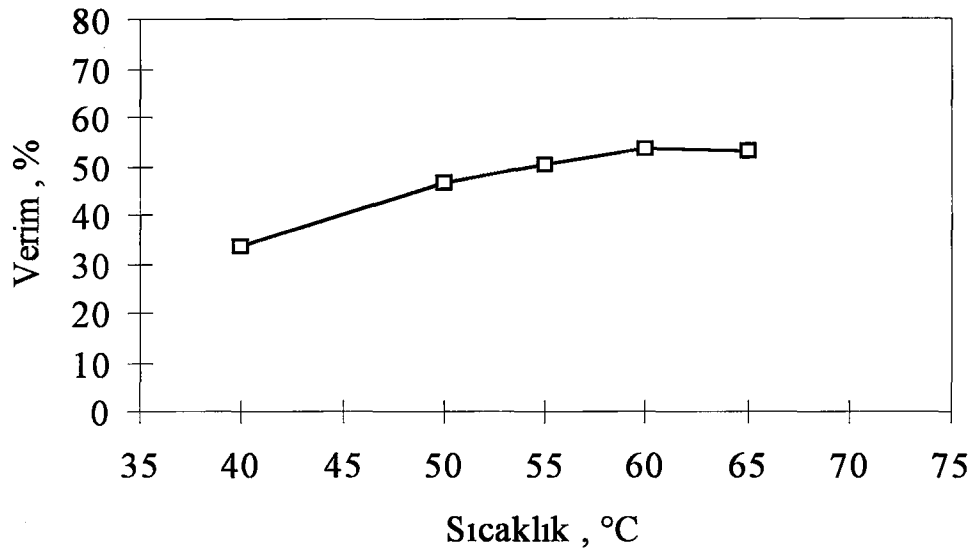
Bu grupta, verimi maksimum yapan optimum ortamda önemli bazı parametreler olan sıcaklık, melasın debisi, katalizör miktarı ve hava debisinin etkileri incelenmiş ve optimum değerler belirlenmeye çalışılmıştır.

4.3.1. Sıcaklığın verime etkisi

Sıcaklığın glukarik asit verimi etkisini incelemek için, sıcaklık dışındaki tüm parametreler birinci grup deneylerdeki en yüksek verimin elde edildiği şartlarda (Deney F, 60 °C) sabit tutuldu. Yani melas akış hızı 0.11 ml/s, hava akış hızı 0.07 l/s, asit karışım hızı 0.06 ml/s, V_2O_5 yüksekliği 21 cm, Cam dolgu yüksekliği 43 cm ve $NaNO_2$ miktarı 1.5 g / 1 l asit karışımı değerlerinde sabit tutuldu. Sıcaklık ise 40 °C den 65 °C'ye kadar değiştirildi. Değişik sıcaklıklardaki verimler hesap edildi, en yüksek verime isabet eden sıcaklık değerinin 60 °C olduğu bulundu. Sonuçlar Tablo 4.11 ve Şekil 4.2.'de görülmektedir.

Tablo 4.11. Sıcaklığın Verime Etkisi (V_2O_5 : 21 cm ;melas derişimi: 0,5 g su/g melas ; hava : 0,07 l/s

Sıcaklık (°C)	Verim (%)
40	33,5
50	46,3
55	50,4
60	53,3
65	52,9



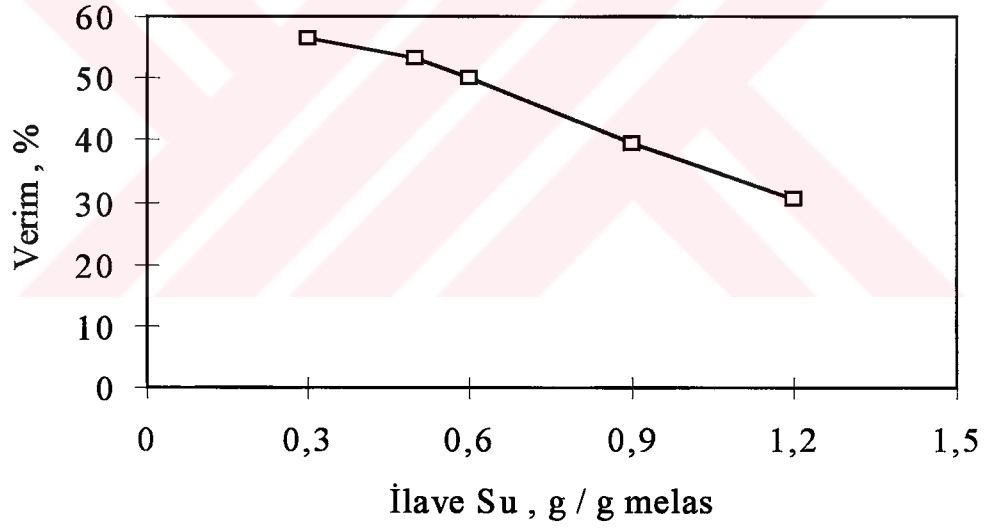
Şekil 4.2. Sıcaklığın Verime Etkisi (V_2O_5 : 21 cm ; melas derişimi : 0,5 g su / g melas ; hava : 0,07 l/s;)

4.3.2. Melas derişiminin verime etkisi

Bu deney grubunda melasın sulandırılma oranının verim üzerine etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Bunun için de melas derişimi dışındaki parametreden şimdiye kadarki en yüksek verimin elde edildiği şartlarda sabit (V_2O_5 yüksekliği 21 cm, cam dolgu yüksekliği 43 cm, melas akış hızı 0.11 ml/s, hava akış hızı 0.07 l/s, asit karışımı akış hızı 0.06 ml/s, $NaNO_2$ miktarı 1.5 g / 1 l asit karışımı) tutulmuş; melasın sulandırılma oranı ise 0.30 g su / g melas değerinden 1.20 g su / g melas değerine kadar değiştirilmiştir. Sonuçta en yüksek verime karşılık gelen melas derişiminin 0.30 g su / g melas olduğu görülmüştür. Deney sonuçları Tablo 4.12. ve Şekil 4.3'de görülmektedir.

Tablo 4.12. Melas Derişiminin Verime Etkisi (Sıcaklık : 60 °C ;V₂O₅ : 21 cm; hava : 0,07 l/s).

Melasa eklenen su (g su / g melas)	Verim (%)
1,20	30,5
0,90	39,3
0,60	50,2
0,50	53,3
0,30	56,5
0,00	Deney yapılamadı (yüksek vizkosite)



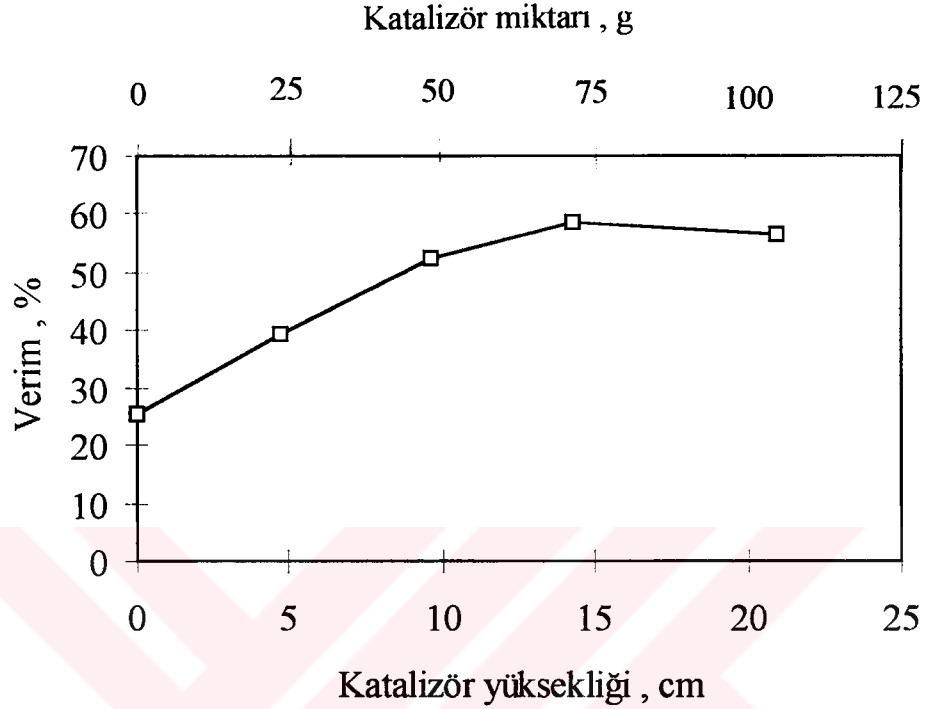
Şekil 4.3. Melas Derişiminin Verime Etkisi (Sıcaklık : 60 °C; V₂O₅ : 21 cm ; Hava : 0,07 l/s)

4.3.3. Katalizör miktarının (V_2O_5 'in) verime etkisi

Dolgulu kolonda melastan glukarik asit eldesi deneyinde daha önceden optimum değer olarak bulunan değerler (Cam dolgu yüksekliği: 43 cm, melas akış hızı 0.11 ml/s , asit karışımı akış hızı 0.06 ml/s , $NaNO_2$ miktarı 1.5 g / 1 l asit karışımı, sıcaklık 60 °C) sabit olarak tutulmuştur. Melas derişimi ise daha öncekilerden farklı olarak 0.30 g su / g melas değerinde alınmıştır. Değişik miktarlarda V_2O_5 kolona konmuş, alt ve üst kısmına eşit miktarlarda cam dolgu konarak toplam yükseklik 64 cm'ye tamamlanmış ve her defasında verim hesabı yapılmıştır. Sonuçta verimi maksimum yapan optimum V_2O_5 miktarı , katalizör yüksekliği cinsinden 14.3 cm olarak bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 4.13 ve Şekil 4.4.' de verilmiştir.

Tablo 4.13. Katalizör Miktarının Verime Etkisi (sıcaklık: 60 °C ; melas derişimi : 0,3 g su / g melas ; hava : 0,07 l/s)

Katalizör		Verim (%)
(cm)	Miktarı (g)	
0,0	0,0	25,4
4,7	24,6	39,3
9,6	50,2	52,4
14,3	73,3	58,7
21,0	110,0	56,5



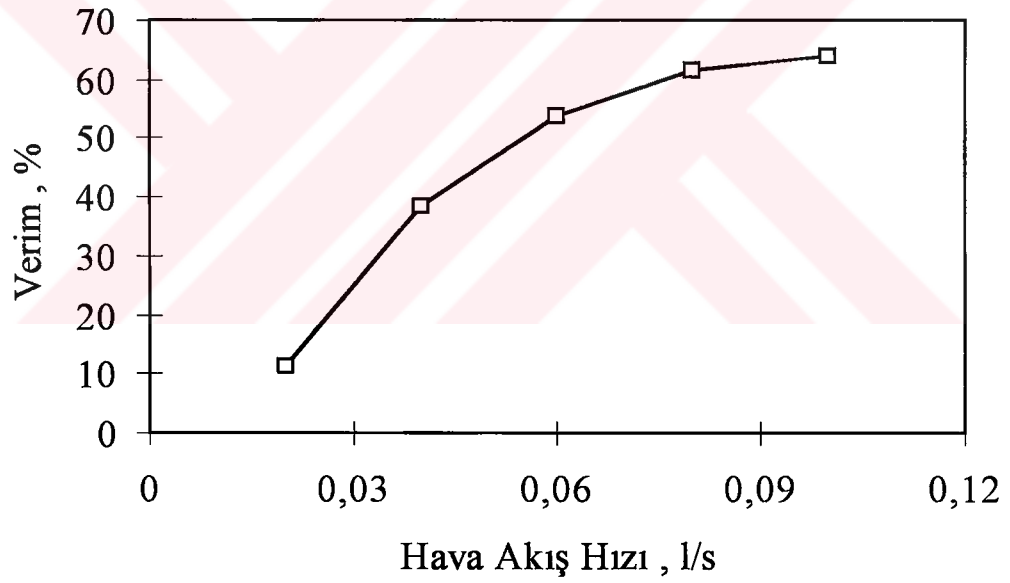
Şekil 4.4. Katalizör Miktarının Verime Etkisi (sıcaklık: 60 °C ; melas derişimi : 0,3 g su / g melas ; hava : 0,07 l/s)

4.3.4. Hava akış hızının verime etkisi

Birinci grup deneylerde en yüksek verimin elde edildiği şartlar melas derişimi ve katalizör miktarı dışında aynen muhafaza edilmiştir. Yani cam dolgu yüksekliği 49.7 cm, melas akış hızı 0.11 ml/s, asit karışımı akış hızı 0.06 ml/s, NaNO_2 miktarı 1.5 g / 1 l asit karışımı olarak sabit kalmıştır. Bunun yanında 0.3 g su/ g melas ve katalizör miktarı ise 73.3 g (14.3 cm yüksekliğe karşılık gelen) olarak alınmıştır. Kompresörden hava ayarı ayarlanmak suretiyle kolona değişik hızda hava gönderilmiş ve her defasında verim hesabı yapılmıştır. Bu yolla verimi maksimum

Tablo 4.14. Hava Akış Hızının Verime Etkisi (V_2O_5 : 14,3 cm; sıcaklık : 60 °C ; melas derişimi : 0,3 g su / g melas)

Hava akış hızı (l/s)	Verim (%)
0,02	11,5
0,04	38,3
0,06	53,8
0,08	61,6
0,10	63,9



Şekil 4.5. Hava Akış Hızının Verime Etkisi (V_2O_5 : 14,3 cm; sıcaklık : 60 °C ; melas derişimi : 0,3 g su / g melas).

4.4. NMR ve IR Spektrumları :

Yurtdışından getirtilen (SIGMA) , saf potasyum glukaratın NMR spektrumu (Ek 2A) ile sentezlenen maddenin NMR spektrumunun (Ek 2B) aynı δ değerlerinde pik vermesinden dolayı sentezlenen maddenin glukarik asitin tuzu olan potasyum glukarat olduğuna karar verildi.

Ek 3A ve 3B'deki IR grafiklerinde OH bantları bölgesi ($3200-3600\text{ cm}^{-1}$) çok geniş olup bantlar kapalı olduğundan OH bandının titreşim bantları hakkında yorum yapılamadı. Orjinal ve deneysel numunelerin IR spektrumları incelendiği zaman $2890-3310$, $1650-1740$, $1188-1308\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında karboksilik asit grubu bantları, $890-1290\text{ cm}^{-1}$ arasında C-O gerilme bantları, $1196-1447\text{ cm}^{-1}$ de OH bükülme, $1300-1477\text{ cm}^{-1}$ C-H bükülme, $806-1188\text{ cm}^{-1}$ C-C gerilme ve $617-900\text{ cm}^{-1}$ CH-Roking (sallanım) bantları gözlenmiştir.

Sonuç olarak, orjinal ve deneysel numunelerin spektrumlarının karşılaştırılmasından bu ikisinin aynı madde olduğu kanaatine varıldı. 1100 cm^{-1} C-C bandının şiddetli çıkması, deneysel numunenin orjinal numuneye göre ihtiva ettiği çok az miktardaki safsızlıktan ileri gelmektedir.

5. TARTIşMA VE SONUÇ

Melasın dolgulu kolonda oksidasyonuyla glukarik asitin bir tuzu olan potasyum glukarat eldesinde gözlenen sonuçları şu şekilde değerdendirebiliriz.

1. Birinci grup deneylerden, oda sıcaklığında ve sıcakta (40 °C ve 60 °C) katalitik olarak yapılan deneylerde ürün elde edilememiştir. Bu da beklenen bir sonuçtur. Çünkü ortama yükseltgen madde yani HNO₃ konmamıştır. Bundan da önemlisi inversiyon gerçekteşmediğı için yükseltgenecek madde yani glikoz miktarı da çok azdır.

2. Sıcakta ve nitrik asitli ortamda katalizörsüz olarak yapılan deneyde (Deney C) önemli ölçüde ürün elde edilebilmiştir. Bu durum nitrik asitin hem inversiyonu gerçekteştirdiğini hem de oksidasyonu sağladığını göstermektedir.

3. Gene birinci grup deneylere bakıldığında glukarik asit verimi üzerinde en fazla nitrik asitin, daha sonra katalizörün etkili olduğı görölmektedir. Sülfirik asit ve sodyum nitritin de az da olsa verim üzerinde olumlu etkileri gözlenmektedir. Sülfirik asitin inversiyonu kolaylaştırdığı, sodyum nitritin ise oksidasyona yardımcı olduğı için verim üzerinde olumlu etkilerinin olduğı düşünölmektedir.

4. şekil 4.2 de göröldüğü gibi sıcaklıktaki artış, verimi önemli ölçüde artırmaktadır. Bu da sıcaklığın hem inversiyonu, hem de oksidasyon reaksiyonunu oldukça hızlandırdığını göstermektedir. Bununla beraber 60 °C ‘den sonra sıcaklığın verim üzerinde önemli bir etkisi olmadığı da görölmektedir.

5. Melasın su ile seyreltilmesi, viskozitesini düşürdüğü için daha iyi bir karışma sağlanabilmektedir. Fakat bu seyrelme reaksiyon ortamını da seyrelttiği için verim düşüklüğüne neden olmaktadır. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi seyreltme oranını artırdıkça, verimde düşüş gözlenmektedir. Verim % 30' luk seyreltme oranında maksimum değerdedir. Ancak daha büyük konsantrasyon çalışılmamıştır. Seyreltme oranını daha fazla düşürmek, deney şartlarını güçleştireceğinden (derişik melasın pompa ile reaktöre gönderilmesi güçleşmektedir) bu değer, bu çalışma için en yüksek verimi sağlayan optimum değer olarak kabul edilmiştir.

6. Heterojen katalitik reaktör tiplerinde katalizörlerin katı fazı teşkil ettikleri ve reaksiyon hızını etkiledikleri bilinmektedir. Şekil 4.4 de görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça verimde önce bir artış gözlenmektedir. Ancak belli bir değerden sonra (14.3 cm), verimdeki artış durmaktadır. Hatta az da olsa, bir düşme gözlenmektedir. Bunun da sebebinin reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesi ve geri kalan sürede oluşan glukarik asitin başka ürünlere dönüşmesi olduğu sanılmaktadır.

7. Bu çalışmada diğer önemli bir parametre olan havanın ise önemi büyüktür. Çünkü oksijen, glikozun glukarik aside yükseltgenmesinde verimi artırıcı bir rol üstlenmektedir. Şekil 4.5.'de görüldüğü gibi hava debisi arttıkça verim değeri de artmaktadır. Ancak belli bir değerden (0.1 l/s) sonra, basınç artışı nedeniyle, deney yapmak güçleşmektedir. Bu sebeple 0.1 l/s'den daha yüksek hava akış hızları denenememiştir. Bununla beraber grafikten de görüldüğü gibi hava akış hızı için bu değere yaklaştıkça verim artış hızı da oldukça azalmaktadır. Dolayısı ile hava akış hızı için 0.1 l/s civarındaki bir değer deney şartlarında yeterli olduğu söylenebilir.

8. Literatürden elde edilen bilgilere göre bazı araştırmacılar melasın değişik amaçlarla yükseltgenmesinde HNO_3 dışında başka yükseltgenler de kullanmışlardır. Bunlardan H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve NaOCl en önemlileridir. Melastan oksidasyonla glukarik asit üretimi amacı ile yapılacak bundan sonraki çalışmalarda, yukarda adı geçen yükseltgenlerin denenmesi önerilebilir.

6. KAYNAKLAR

- AGRAWAL Grawal, Hari Prased and M.Bhagwanth Rav, "Influnce of Different Processing Conditions on the Production of Oxcalic Acid From Celluosic Materials by Nitric Acid Oxidation" Indian Journal of Tech., 17, 11-15 (1979).
- ALICILAR A. "Dolgulu Kolonlarda Sıvı Tutunması Ve Islanma Etkinliği Arası Modelleme ", Doktora Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,47-49, 1990.
- ALICILAR A. "Dolgulu Kolonlarda Sıvı Tutunması Ve Islanma Etkinliği Arası Modelleme ", Doktora Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara ,1990.
- BENGTSSON L. and Samuelson O. "Seporation of Microgram Quantities of Dicerboxylic Acids By Anion-Exchange Chromatography" Analytica Chemica Acta 57,93-106 (1971).
- BERLİN, H., "J.A. Chem.Soc.", 48 , 2627 (1926).
- BİÇER A. "Aşağı Doğru Paralel Akımlı Çalışan Üç Fazlı Kule Reaktörler", Gazi Üniv. Müh.Mim.Fak. Dergisi, 1(1), 33 (1986).
- BİÇER A. "Aşağı Doğru Paralel Çalışan Kule Reaktörlerde Kütle Aktarımı" Doktora Tezi,22-25 (1980).
- BROWN, R.J., "Analy.Chem.", 22, 384 (1968).
- BOBITT J.M., "Periodatte Oxidation Of Carbohydrates" Adv.Carbohyd. Chem. 11,1 (1956).
- BORTENSA A. ve Werner E. "Şeker Teknisyenleri El Kitabı" Türkiye Şeker Fab. Yayımları ,49, 71-75 (1971).
- CLASSEN Herman, "Şekerin Pratık Kristalizasyonu ve Melas Teşekkülü" Çeviren: Osman Bozok, Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Neşriyatı, Ankara, 92, 39-51, (1962).

- CLARENCE, J. "International Critical Tables Of Numerical Data Physics, Chemistry And Technology", 1- 9, :45,342,345,337,69 (1933).
- COSTELLER C.O. "Oxalic Acid From Molasses", 35, 25-32 (1983).
- DEREK HORTON and Zbigniew Walaszek, "Conformations of The D-Glucarolactones and D-Glucaric Acid in Solution" Carbohydrate Research, 105, 95-109 (1982).
- ETSCHEIDER, Br., Kopriva, R.B., "Oxidation Of Sucrose by Nitric Acid", Listy Cvkrov. 82, 215-219 (1966).
- EVANS, W.L., BUEHLER, C.A., LOOKER, C.D., CRAWFORD, R.A., HOLL, C.W. 1925. The Mechanism of Carbohydrate Oxidation. d-glucose, d-mannose, d-fructose, d-and l-arabinose and l-glyceric aldehyde. J. Am. Chem. Soc. 47: 3085-3098.
- GUTHRIE, R.D., "The Dialdehydes From The Periodate Oxidation Of Carbohydrates" Adv.Carbohyd. Chem., 16, 105 (1961).
- GÜRÜ M. "Şeker Pancarı Melasından Nitrik Asitle ve Azot Oksit Gazları İle Okzalik Asit Eldesi ve Optimum Şartların Belirlenmesi", G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1992.
- HAFORTH, W.N. And Jones, W.G.M., "Journal Chem.Soc." 667 ,1944).
- HENDRICKS B.C, "J.Phys.Chem.", 42,385-387 (1938).
- KARUNANIOHI B. And Subromanian T.V. "Chem. Petrochem J.",11, 13,15, (1980).
- KIRK-OTHMER, "Encyclopedia Of Chemical Technology", Interscience Publishers, New York, 14, 714-719 (1981).
- KIRK - OTHMER "Encyclopedia of Chemical Technology" Interscience Publishers New York, 9, 167-182 (1952).
- LEVI, I. And Purves, C.B., "Structure And Configuration Of Sucrose" Adv.Carbohyd.Chem.4, 1-4 (1949).
- L'HOMME, G.A., "Introduction to Gas-Liquid-Solid Systems, NATO

- Advanced Study Institute on Mass Transfer with Chemical Reaction in Multiphase Systems", Çeşme, İzmir, Turkey, 1981.
- MARK, F.M., OTHMER, D.F. OVERBERGER, G.C. ve SEABORG, G.T. 1983. Encyclopedia of Chemical Technology. Üçüncü baskı. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- MATTHEY Johnson "Dutch Pat." 6, 713-718 (1968).
- MEHLTRETTER, C.L. And. C.E. Rist, "Sugar Oxidation Saccharic and Oxalic Acids by the Nitric Acid Oxidation of Dextrose", Agricultural and Food Chemistry, 1,12, 779-783 (1953).
- MORRISON, R.T. And Boyd, R.N. "Organic Chemistry", Prentice Hall Int. London, Sec. 28:3-1057 (1983).
- MURATHAN, A., "Aşağı Doğru Paralel Akışlı Üç Fazlı Kule Reaktörlerde İzleyici Metod Yardımıyla Radyal ve Eksenel Sıvı Dağılımı için Bir Model Geliştirme" Doktora Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1994.
- NATUFORSCH Z. and. Physiol Plant "Anal.Biochem.", 85,92-95 (1988).
- PRESCOOT, F.J., Show, J.K., Bilello, J.P. And Gragwall, G.O., "Ind.Eng.Chem." 45, 338 (1953).
- QSTERGAARD, K., "Advances In Chemical Engineering", Vol.7, p.71, Academic Press, New York, (1968).
- SADAGI J. A., "Melasın Atmosferik Şartlarda Oksidasyonu",A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (1987).
- SCHNEIDER, Ferdinand "Şekerin Teknolojisi" Türkiye Şeker Fab. A.Ş. Yayını, Ankara, 168, 28-34 (1971).
- SHUKLA, N.P., A.K., Ray And P.Sanyal "Oxalic Acid From Sugarcane Molasses Process Development And Wastle Utilisation" Proc.46th Convention S.T.A.I., G93-M101 (1982).

- SOLOMONS, T.W.G. "Fundamentals of Organic Chemistry" John Wiley and Sons, Inc.New York (1990).
- SÖNMEZ F. "Melasın Atmosferik Şartlarda Oksidasyonu ", Y.Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 17-19, 1992.
- TÜRKİYE ŞEKER FABRİKALARI A.Ş. "1995 FAALİYET RAPORU", T.Ş.F.A.İ. Genel Müdürlüğü, Ankara, 65-67 (1994).
- TÜZÜN Celal, "Organik Kimya", Cilt II, Hürbilek Matbaası, Ankara, 112-119 (1972).
- TOORU Taga, Yoshihiro Kuroda And Kenji Osaki "Interactions of Calcium Ions with Carbohydrates : X-Ray Diffraction and NMR Spectroscopic Studies on the Potassium Salt and the Calcium Salt of D-Glucaric Acid" Bulletin of The Chemical Society of Japon, 50(12),3079-3083 (1977).
- ÜN Reşat, "Organik Kimya" İstanbul Üniv.Müh.Fak. Yayınları, 61,590-591 (1984).
- WHISTLER R.L., Wolfrom M.L. "Reactions of Carbohydrates" Vol. II, 46 (1963).
- WINGGINS, L.F., "Adv. Carbohyd. Chem." 4,317-319 (1949).
- ZLATHIS Albert, Eberhard Breitmer, Gunther Jung. "Organic Chemistry" c.Graw-Hill Kagakusha ltd. P.450, Tokyo (1973).

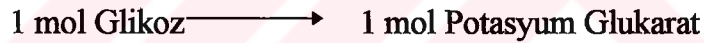
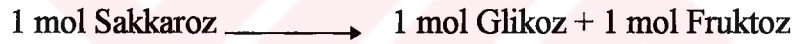


E K L E R

EK-1

Deneysel Verimin Hesaplanması:

Deneysel verim; deney sonunda elde edilen glukarik asitin bir tuzu olan potasyum glukarat miktarının, reaktöre giren melas miktarı için teorik olarak elde edilmesi gereken potasyum glukarat miktarına yüzde oranıdır. Bunun için reaktöre giren melas miktarından teorik olarak oluşacak potasyum glukarat miktarının bilinmesi gerekmektedir. Her deney sonunda 100 ml numune alınmaktadır. 100 ml numunenin kütlesi 114 g'dır. Tablo 4.1'deki şeker pancarı melası analizinden yararlanılarak 114 gram melastan potasyum glukarata dönüşen şeker miktarları bulunmalıdır.



Reaksiyon denkleminde göre teorik olarak 1 mol sakkarozdan 1 mol glikoz 1 mol glikozdan da 1 mol potasyum glukarat elde edilmektedir (yani her 342 g sakkarozdan 180 g glikoz ve 180 g glikozdan da 248 g potasyum glukarat elde edilmektedir). Bu stokiyometrik orana göre, 114 gram melastan elde edilecek teorik potasyum glukarat miktarı bulunacaktır.

Melasın % 50 seyreltildiği ve sadece % 33.5'luk HNO_3 ile asitlendirildiği şartlarda şöyle hesaplanır:

$$\rho_{\text{orjinal melas}} = 1.15 \text{ g/ml} ; \quad \rho_{\% 50 \text{ sey. melas}} = 1.1 \text{ g/ml} ;$$

$$\text{Melas akış hızı} = 0.11 \text{ ml/s}$$

$$\text{Sey. HNO}_3 \text{ akış hızı} = 0.06 \text{ ml/s}$$

$$\begin{aligned} \text{Asitlendirilmiş toplam kütle} &= (0.11 \times 1.1) + (0.06 \times 1.2) \\ &= 0.193 \text{ g/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Melastaki sakkaroz miktarı} &= (0.11) \times (1.1) \times (2/3) \times (0.52) \\ &= 0.042 \text{ g/s} \end{aligned}$$

Görüldüğü gibi 193 g asitlendirilmiş kütle içinde başlangıçta 42 g sakkaroz vardır. Numune olarak alınan 100 ml = 114 g 'lık kütle içindeki sakkaroz;

$$\begin{array}{r} 193 \text{ g} \quad 42 \text{ g} \\ 114 \text{ g} \quad x \\ \hline \end{array}$$

$$x = 24.8 \text{ g'dır.}$$

1 mol sakkarozdan 1 mol potasyum glukarat yani;

$$\begin{array}{r} 342 \text{ g sakkarozdan} \quad 248 \text{ g} \quad \text{potasyum glukarat} \\ 24.8 \text{ g sakkarodan} \quad x \text{ g} \\ \hline \end{array}$$

$$x = 17.981 \text{ g. teorik verim}$$

$$\% \text{ Verim} = \frac{m_{\text{deneysel}}}{17.981} \times 100$$

Deneysel olarak elde edilen glukarik asitin tuzu olan potasyum glukarat, miktarı, teorik potasyum glukarat miktarına oranlanırsa,

$$\% \eta = \frac{m_{\text{deneysel}}}{m_{\text{teorik}}} \times 100$$

bağıntısıyla yüzde verim değerleri hesaplanabilir. Örneğin 3.942 gram potasyum glukaratın elde edildiği durum için potasyum glukarat verimi:

$$\% \eta = \frac{3.942}{17.981} \times 100 = 21.911 \text{ olarak bulunmaktadır.}$$

Melas 114 g yerine farklı değerlerde alındığında 114 g için hesaplanan teorik potasyum glukarat miktarı düzeltilmektedir.

EK-2

NMR Spektrumları

2.A. Saf Potasyum Glukaratın NMR Spektrumu

2.B. Deneysel Numunenin NMR Spektrumu

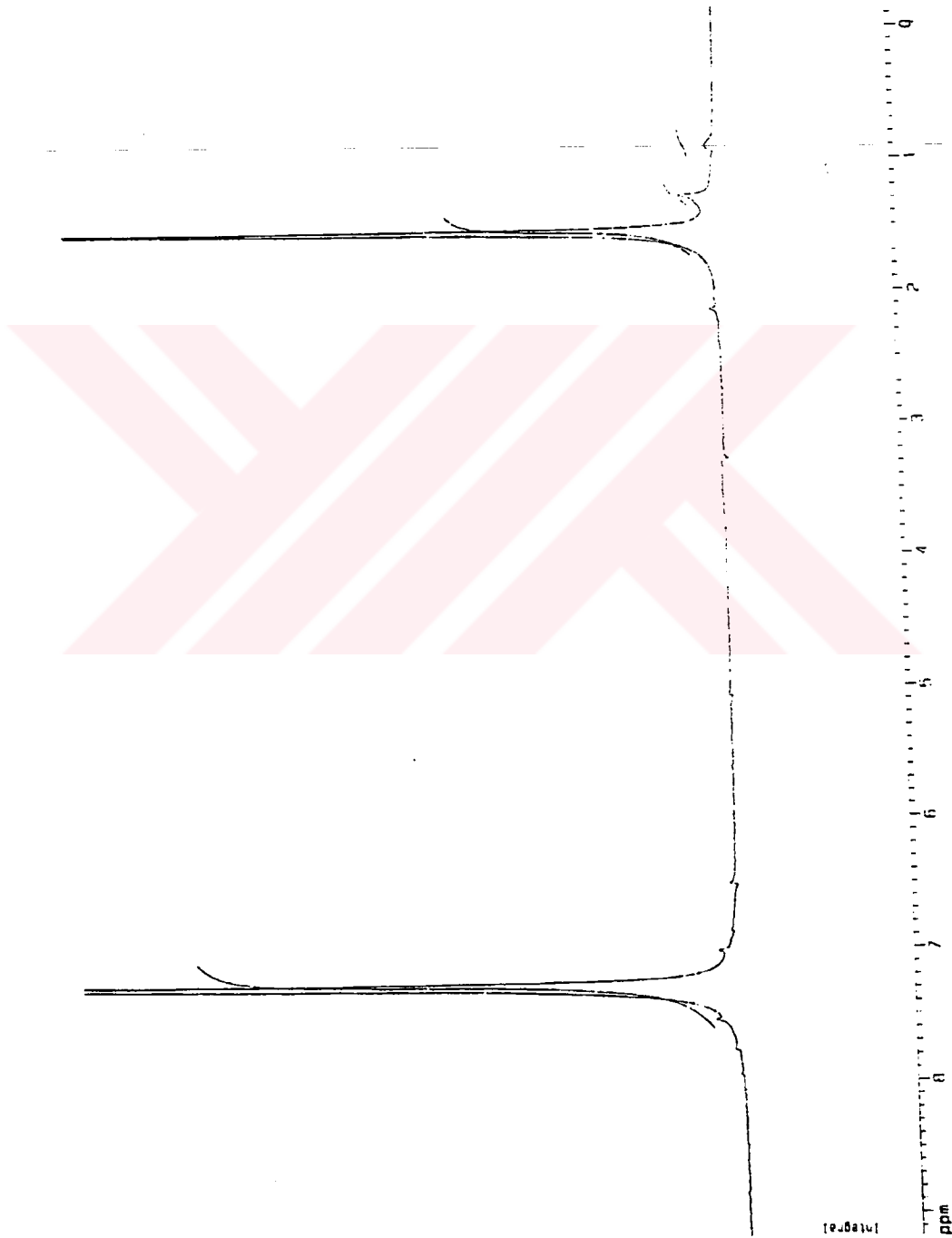
EK-2.A

Current Data Parameters
 NAME 960829
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date 960829
 Time 11:20
 PULPROG zgpg
 SOLVENT CDCl3
 AU 4.2732081 sec
 FIDRES 0.117015 Hz
 DM 130.4 usec
 RG 4096
 NUCLEUS 011
 D1 1.0000000 sec
 P1 9.8 usec
 DE 4.5 usec
 SF 01 400.1318094 MHz
 SM1 3834.36 Hz
 T0 327.68
 NS 32
 DS 2

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 N1 1.00
 N2 0
 N3 0
 N4 0
 N5 0
 N6 0
 N7 0
 N8 0
 N9 0
 N10 0
 N11 0
 N12 0
 N13 0
 N14 0
 N15 0
 N16 0
 N17 0
 N18 0
 N19 0
 N20 0
 N21 0
 N22 0
 N23 0
 N24 0
 N25 0
 N26 0
 N27 0
 N28 0
 N29 0
 N30 0
 N31 0
 N32 0
 N33 0
 N34 0
 N35 0
 N36 0
 N37 0
 N38 0
 N39 0
 N40 0
 N41 0
 N42 0
 N43 0
 N44 0
 N45 0
 N46 0
 N47 0
 N48 0
 N49 0
 N50 0
 N51 0
 N52 0
 N53 0
 N54 0
 N55 0
 N56 0
 N57 0
 N58 0
 N59 0
 N60 0
 N61 0
 N62 0
 N63 0
 N64 0
 N65 0
 N66 0
 N67 0
 N68 0
 N69 0
 N70 0
 N71 0
 N72 0
 N73 0
 N74 0
 N75 0
 N76 0
 N77 0
 N78 0
 N79 0
 N80 0
 N81 0
 N82 0
 N83 0
 N84 0
 N85 0
 N86 0
 N87 0
 N88 0
 N89 0
 N90 0
 N91 0
 N92 0
 N93 0
 N94 0
 N95 0
 N96 0
 N97 0
 N98 0
 N99 0
 N100 0

1D NMR plot parameters
 CA 22.00 cm
 F1 9.173 ppm
 F2 3670.23 Hz
 F3 -0.152 ppm
 F4 -0.152 Hz
 PPMCM 0.42384 ppm/
 HZCM 169.58592 Hz/C



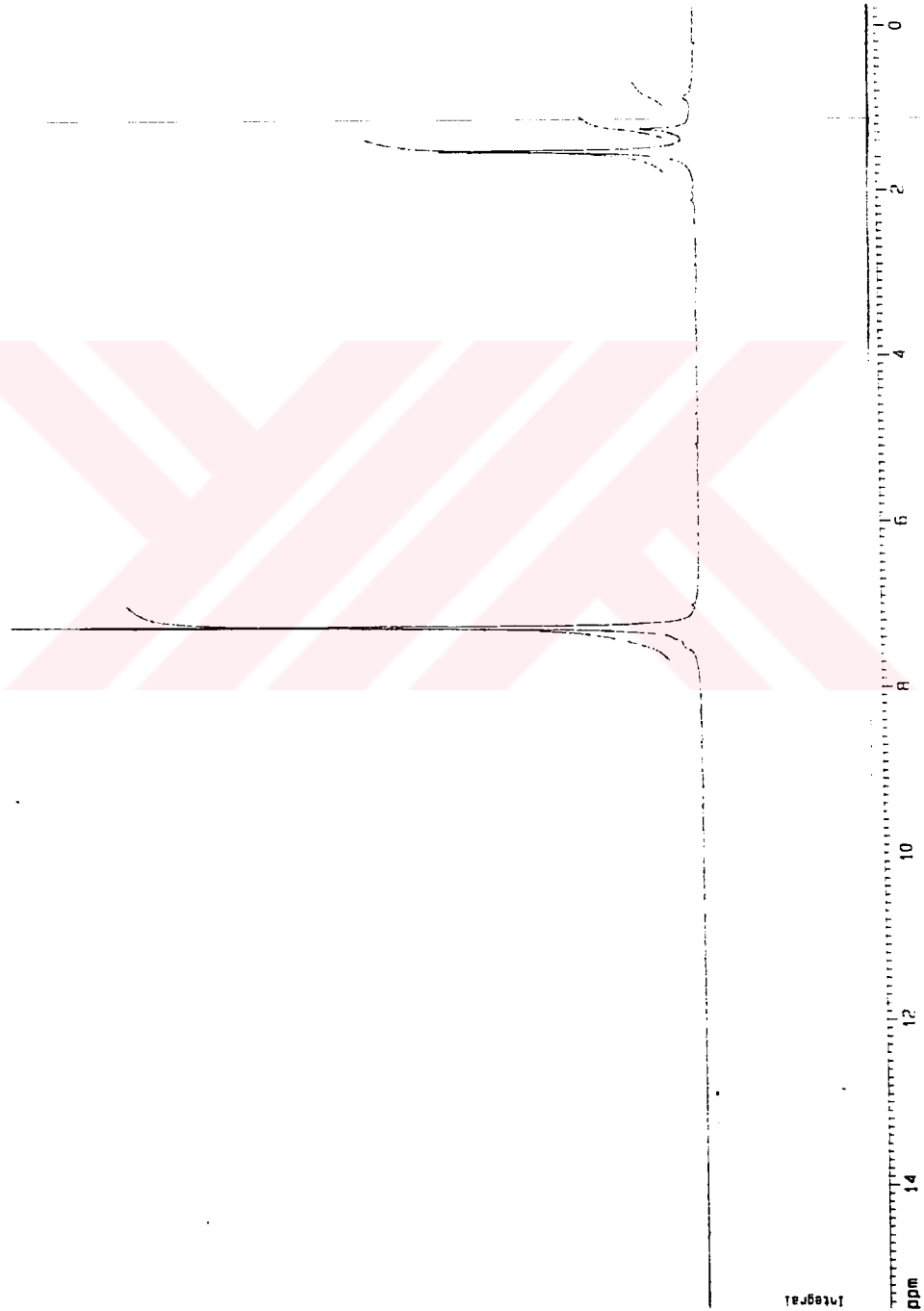
E.2.A- Saf Potasyum Glukaratın NMR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 9600523
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date 960829
 Time 11:33
 PULPROG zg30
 SOLVENT CDCl3
 AQ 2.4905200 sec
 FIDRES 0.200774 Hz
 DW 76.0 usec
 RG 4096
 NUCLEUS of
 D1 1.0000000 sec
 P1 9.8 usec
 DE 4.5 usec
 SF01 400.1331160 MHz
 SWH 6578.95 Hz
 TD 32768
 NS 32
 DS 2

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 5.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 22.00 cm
 F1P 15.485 ppm
 F1 6495.87 Hz
 F2P -0.292 ppm
 F2 117.01 Hz
 PPMCM 3.7174 ppm/
 HZCM 285.94940 Hz/c



E.2.B- Deneyse1 Numunenin NMR Spektrumu

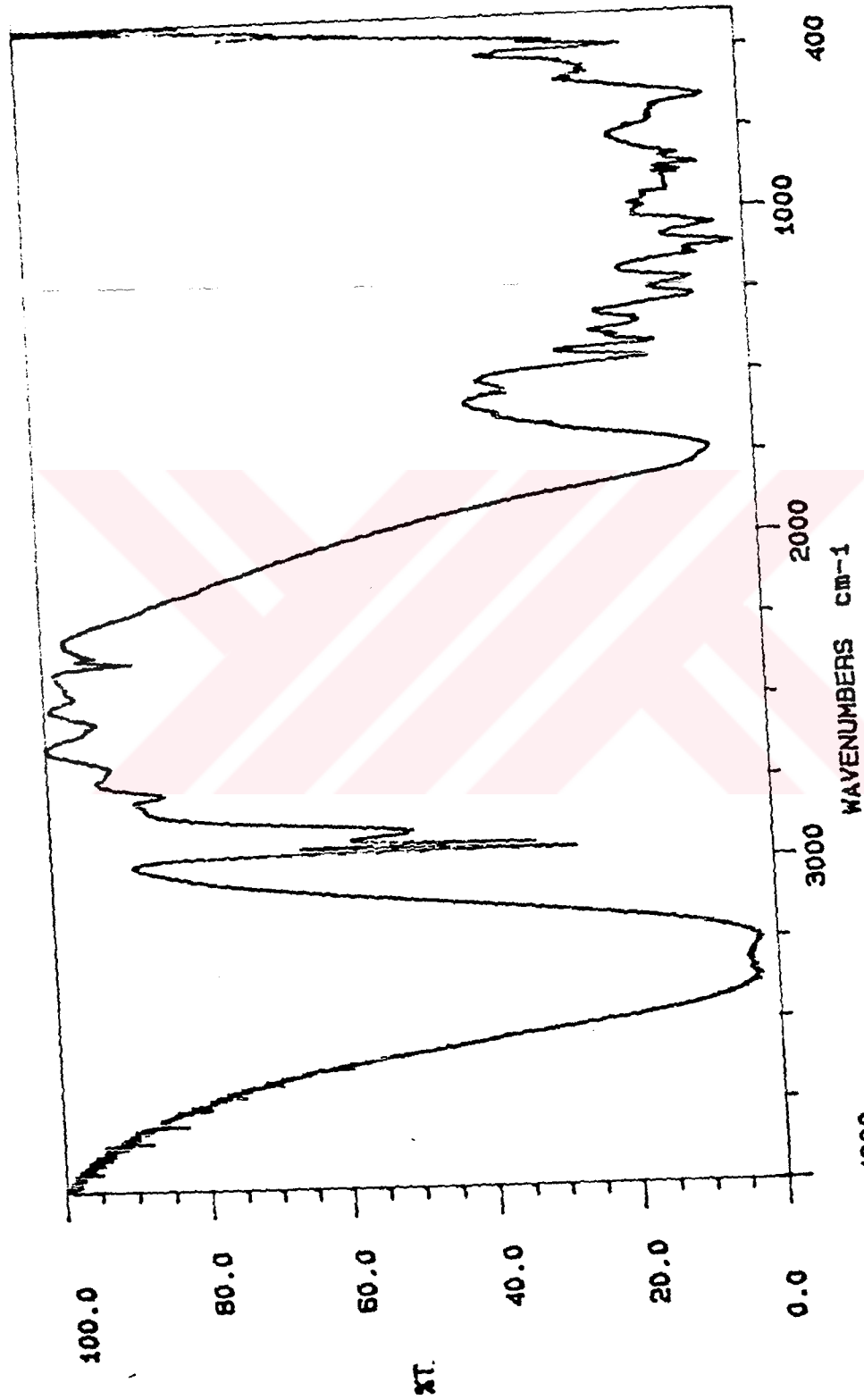
EK-3.

IR SPEKRUMLARI

3.A. Saf Maddenin IR Spektrumu

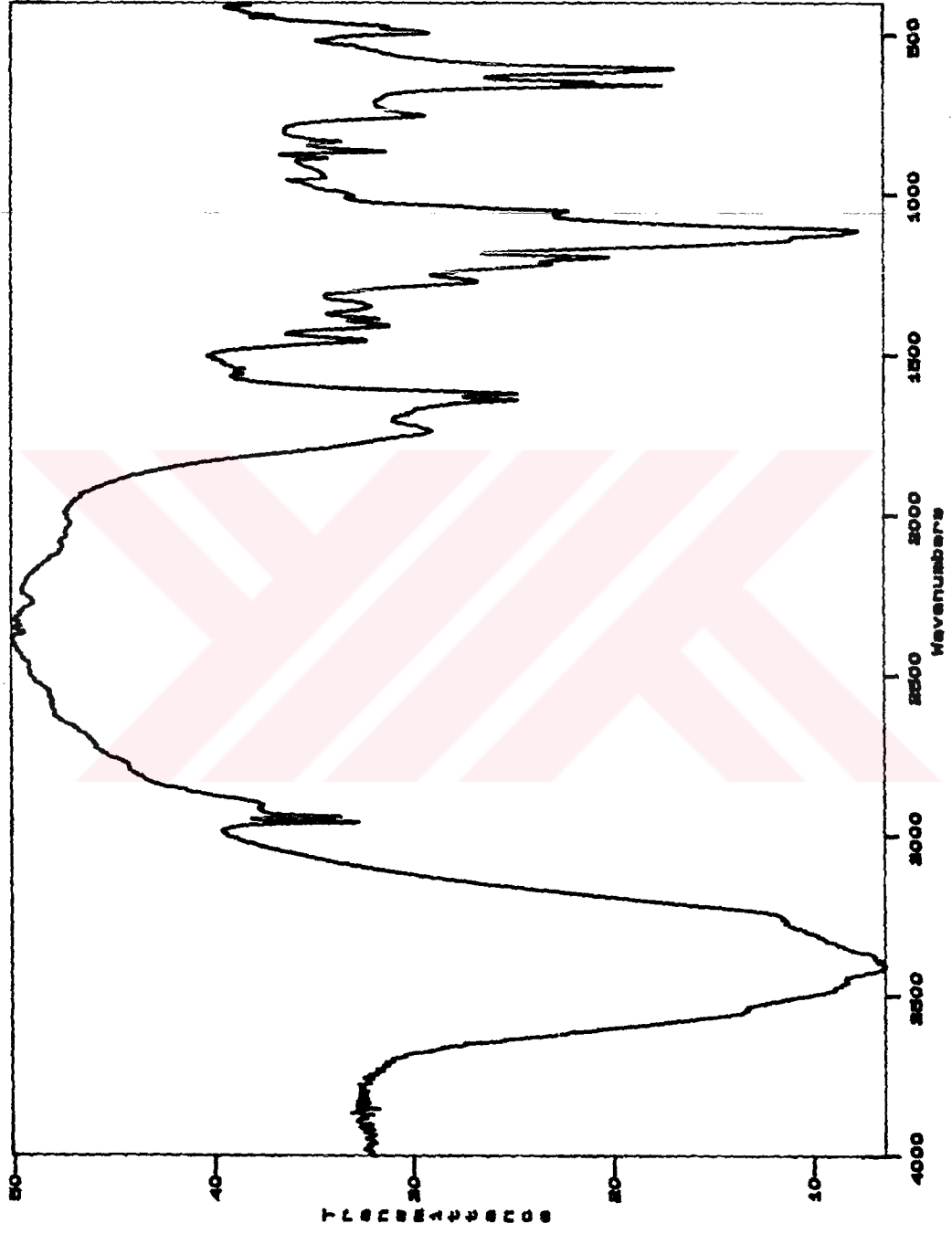
3.B. Deneysel Numunenin IR Spektrumu

EK-3.A



E.3.A Saf Maddenin IR Spektrumu

EK-3.B

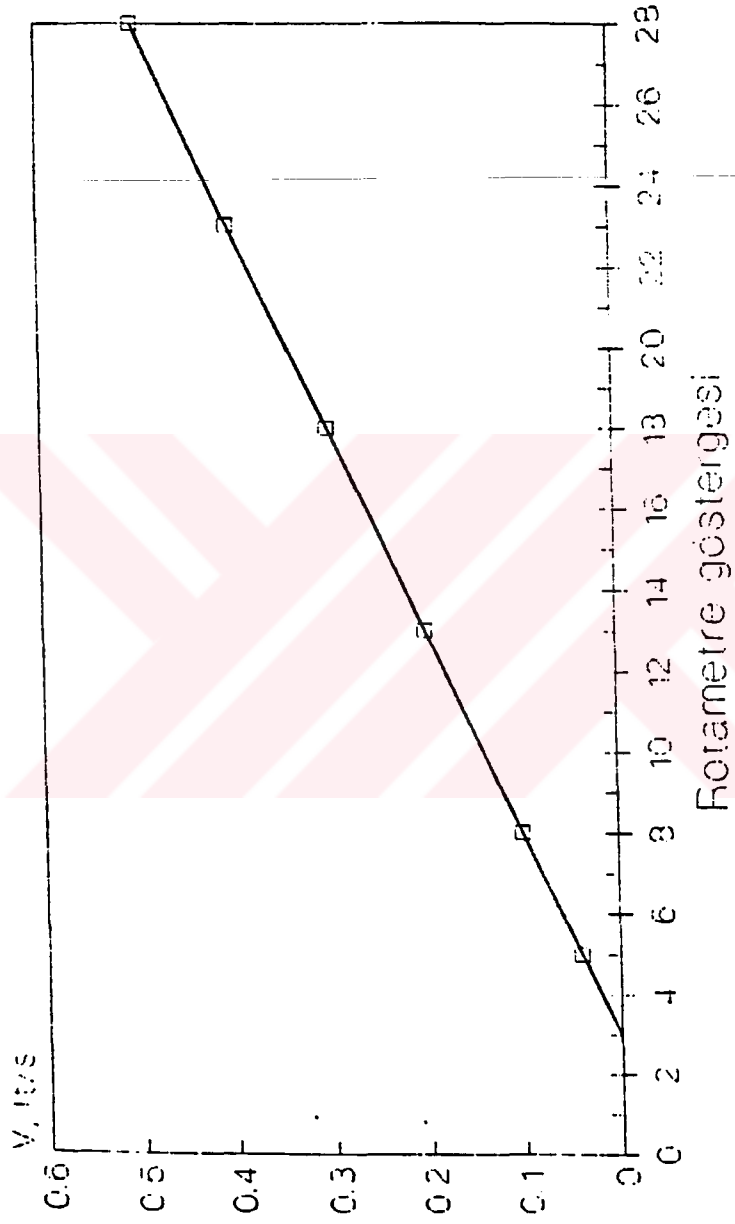


E.3.B. Deneyisel Numunenin IR Spektrumu

EK-4.

KALİBRASYON GRAFİĞİ

4.A. Hava Rotametresi Kalibrasyon Grafiği



E.4. Rotametre'nin Hava İçin Kalibrasyonu

ÖZGEÇMİŞ

1961 yılında Yozgat 'da doğan Murat YILMAZ 1989 Şubat döneminde Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliğinden mezun oldu. 1991 yılında Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsünde Bilgi İşlem Merkezinde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen aynı görevi sürdürmektedir.

Evli ve iki çocuk babasıdır.



