

**İKİ KADEMELİ TEPKİME İLE ŞEKER PANCARI KÜSPESİNDEN
SIVI ÖZÜTLEMELİ YÖNTEMLE FURFURAL ÜRETİMİ İÇİN EN
UYGUN SICAKLIK VE ASİT DERİŞİMİNİN BELİRLENMESİ**

Gülşah AYTEKİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2006
ANKARA**

Gülşah AYTEKİN tarafından hazırlanan İKİ KADEMELİ TEPKİME İLE ŞEKER PANCARI KÜSPESİNDEN SIVI ÖZÜTLEMELİ YÖNTEMLE FURFURAL ÜRETİMİ İÇİN EN UYGUN SICAKLIK VE ASİT DERİŞİMİNİN BELİRLENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

S. Ferda MUTLU

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof.. Dr. Beytiye ÖZGÜN

Üye : Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

Üye : Doç. Dr. İrfan AR

Üye : Doç. Dr. Nail YAŞYERLİ

Üye : Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU

Tarih : 28 / 09 / 2006

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

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Gülşah AYTEKİN

**İKİ KADEMELİ TEPKİME İLE ŞEKER PANCARI KÜSPESİNDEN SIVI
ÖZÜTLEMELİ YÖNTEMLE FURFURAL ÜRETİMİ İÇİN EN UYGUN
SICAKLIK VE ASİT DERİŞİMİNİN BELİRLENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Gülşah AYTEKİN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2006**

ÖZET

Bu çalışmada şeker pancarı küspesinden furfural üretimine sıcaklığın, sülfürik asit derişiminin ve sıvı/katı oranının etkileri araştırılmıştır. Öncelikle en yüksek ksiloz miktarını veren sıvı/katı oranının 16 (mL asit/g küspe) olduğu bulunmuştur. Deneylerin geri kalan kısmında bu oran kullanılmıştır. Sıcaklığın (155-205 °C) ve sülfürik asit derişiminin (% 2-8) aralıkları seçilerek Box-Wilson deneysel tasarım yöntemiyle deney tasarımları gerçekleştirilmiştir.

Şeker pancarı küspesiyle farklı asit derişimlerinde hidroliz çalışması yapılmış ve elde edilen hidroliz çözeltileriyle farklı sıcaklıklarda furfural üretilmiştir. Furfural o-nitrotoluen ile özütlenmiştir.

Deneylerden elde edilen veriler Design Expert 7.02 bilgisayar programında yerine konulmuş ve model eşitliği oluşturulmuştur. Modelden hesaplanan değerlerle deneysel değerler birbirleriyle uyumludur.

En yüksek furfural üretim hızı 0.1077 (mg furfural/mg ksiloz-saat), furfural üretim hızını en yüksek yapan optimum sıcaklık 157,49 °C ve sülfürik asit derişimi % 5,50 olarak bulunmuştur.

Optimum asit derişiminde furfural üretilmiş ve bu üretim sonucu furfural üretim hızı ortalaması 0,1101 (mg furfural/mg ksiloz-saat) olarak bulunmuştur. Bu sonuç Design Expert 7.02 bilgisayar programı tarafından bulunan en yüksek furfural üretim hızı 0.1077 (mg furfural/mg ksiloz-saat) ile uyumludur.

Bilim Kodu : 912.1.023
Anahtar Kelimeler : Şeker pancarı küspesi, Furfural, O-nitrotoluen, Box- Wilson
Sayfa Adedi : 85
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç Dr. S. Ferda MUTLU

**DETERMINATION OF THE OPTIMUM CONDITIONS FOR THE
PRODUCTION OF FURFURAL FROM SUGAR BEET PULP WITH USING
TWO STEP REACTIONS AND LIQUID EXTRACTION METHOD
(M.Sc. Thesis)**

Gülşah AYTEKİN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
September 2006**

ABSTRACT

In this study, the influences of temperature, sulphuric acid concentration and liquid/solid ratio on the production of furfural from sugar beet pulp were investigated. The optimum liquid/solid ratio was found as 16 (mL acid/g pulp). In the remaining parts of the experiments this ratio was used. The intervals of temperature (155-205 °C) and sulphuric acid concentration (% 2-8) were chosen by Box-Wilson experimental design method.

Acidic hydrolysis of sugar beet pulp was carried at various concentrations. Furfural was extracted by o-nitrotoluene.

The data taken from the experiments were put in Design Expert 7.02 computer program and model equation was formed. Calculated values from the model fit well with experimental values.

The maximum furfural production rate was found as 0.1077 (mg furfural/mg xylose-hour). Optimum conditions for the maximum furfural production rate was found at 157,49 °C temperature and % 5,50 acid concentration.

Furfural production was done at the optimum conditions. The mean of the furfural production rates of the optimum conditions was found as 0,1101 (mg furfural/mg xylose-hour). It fit with the result of the optimum furfural production rate (0,1077 (mg furfural/mg xylose-hour)) which was found by Design Expert 7.02 computer program.

Science Code : 912.1.023

Key Words : Sugar beet pulp, Furfural, o-nitrotoluene, Box-Wilson

Page Number: 85

Adviser : Yrd. Doç Dr. S. Ferda MUTLU

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU'ya, beni sürekli destekleyen aileme, malzeme teminindeki yardımlarından ötürü Ankara Şeker Fabrikası çalışanlarına, yardımlarından ötürü Gülsün SELİMOĞLU'na ve laboratuvarında görevli tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Doğada Bulunan Lignoselülozik Kaynaklar ve Özellikleri.	4
2.1.1. Selüloz.....	5
2.1.2. Hemiselülozlar	5
2.1.3. Lignin.....	6
2.2. Ksiloz.....	6
2.3. Şeker Pancarı Küspesi.....	7
2.4. Hidroliz.....	8
2.5. Furfural.....	9
2.5.1. Fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	9
2.5.2. Standartlar, ticari şekli ve güvenlik.....	11
2.5.3. Furfuralın başlıca kullanım alanları.....	12
2.5.4. Furfural üretiminde kullanılan hammaddeler ve özellikleri.....	13
2.5.5. Furfural üretim yöntemleri.....	14

Sayfa

2.5.6. Furfuralın kayıp tepkimeleri.....	17
2.6. Literatür Araştırması.....	18
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	22
3.1. Deneysel Tasarım.....	22
3.2. Deneylerin Çok Faktörlü Planlanması	23
3.3. Box-Wilson Yöntemi ile Deney Koşullarının Belirlenmesi.....	28
3.4. En Uygun İşletim Koşullarının Belirlenmesi İçin Yöntemler.....	30
3.5. Cevap Yüzeyi Yöntemi.....	31
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	35
4.1. Ön İşlemler.....	35
4.1.1. Öğütme.....	35
4.1.2. Sıvı/katı oranının belirlenmesi.....	35
4.2. Asidik Hidroliz Deneylerinin Yapılışı.....	36
4.3. Asidik Hidroliz Çözeltilisinden Furfural Elde Edilmesi.....	36
4.4. Analiz Yöntemleri.....	38
4.4.1. Şeker pancarı küspesindeki nem analizi.....	38
4.4.2. Pentozan analizi.....	38
4.4.3. DNS yöntemiyle ksiloz tayini.....	39
4.4.4. Furfural analizi.....	40
4.5. Optimum Noktada Yapılan Çalışmalar.....	41
5. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME.....	42
5.1. Deney Sonuçları.....	42
5.2. Model Denklemi.....	44

Sayfa

5.3. Modelden Hesaplanan Değerlerle Deneysel Değerlerin Karşılaştırılması.....	46
5.4. Optimum Koşulların Belirlenmesi.....	47
5.5. Optimum Koşullarda Hidroliz ve Furfural Üretimi.....	48
5.6. Cevap Yüzeyi Eğrileri	49
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	52
KAYNAKLAR.....	55
EKLER.....	58
EK-1 Sanayide furfural üretimi akım şeması.....	59
EK-2 Sülfürik asit çözeltisinin hazırlanması.....	60
EK-3 Çelik reaktörler ve parçaları.....	61
EK-4 Lignoselülozik maddelerde pentoza tayini analiz yöntemi.....	62
EK-5 Pentoza tayini deney düzeneği.....	64
EK-6 Pentoza tayini hesaplamaları.....	65
EK-7 Ksiloz için kalibrasyon eğrisi.....	66
EK-8 Asidik hidroliz çözeltilerinin ksiloz miktarlarının hesaplanması.....	67
EK-9 Furfural için kalibrasyon eğrisi ve hesaplamaları.....	68
EK-10 Örneklerden elde edilen furfural miktarının hesaplanması.....	70
EK-11 Optimum noktada hidroliz.....	75
EK-12 Optimum noktada furfural üretimi.....	77
EK-13 Design Expert 7.02 Bilgisayar Programından Alınan Sonuçlar.....	80
ÖZGEÇMİŞ	85

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kurutulmuş küspenin bileşimi.....	7
Çizelge 2.2. Furfuralın fiziksel özellikleri.....	11
Çizelge 3.1. İki faktörlü plan matrisi.....	25
Çizelge 3.2. Üç faktör için ikinci dereceden plan matrisi.....	26
Çizelge 3.3. İki değişken için eksen, etken ve merkez noktaları.....	28
Çizelge 3.4. Farklı sayıdaki değişkenler için α değerleri.....	29
Çizelge 3.5. İkinci dereceden deney plan matrisinin gerçek ve kodlu değerleri.....	30
Çizelge 4.1. Sıvı/katı oranının belirlenmesi.....	36
Çizelge 5.1. Deney parametrelerinin gerçek ve kodlanmış değerleri.....	42
Çizelge 5.2. Hesaplanan furfural değerleri.....	43
Çizelge 5.3. Model denkleminin elemanları.....	44
Çizelge 5.4. Furfural üretim hızı, Y_2 , (mg furfural/mg ksiloz-saat) için modelden hesaplanan değerlerle deneysel değerlerin karşılaştırılması	47
Çizelge 5.5. Optimum sülfürik asit yüzdesiyle yapılan hidroliz çalışması sonucu elde edilen ksiloz miktarları	48
Çizelge 5.6. Optimum noktada yapılan furfural üretim sonuçları.....	49

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Furfuralın kullanım yerleri.....	13
Şekil 3.1. Cevap yüzeyi yönteminin blok diyagramı.....	34
Şekil 4.1. Deney düzeneğinin şematik görünümü.....	37
Şekil 5.1. Furfural üretim hızı, Y_2 , (mg furfural/mg ksiloz-saat) için modelden hesaplanan değerlere (predicted) karşı deneysel değerlerin (actual) grafiği	46
Şekil 5.2. Furfural üretim hızı (mg furfural/mg ksiloz-saat) için sıcaklık ve asit derişimi değişiminin üç boyutlu gösterimi	50
Şekil 5.3. Furfural üretim hızı (mg furfural / mg ksiloz-saat) için sıcaklık ve asit derişimi değişiminin contour plot gösterimi	50

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A	Absorbans
a	Absorbitivite
B	Aranan model katsayılarının matrisi
C	Derişim (mol/L)
C_{küspe}	Küspenin derişimi (mol/L)
d	Yoğunluk (g/mL)
K	Parametre (faktör) sayısı
M	Molekül ağırlığı (g/mol)
m	Ağırlık (g)
M_{furfural}	Furfuralın molekül ağırlığı (g/mol)
m_{furfural}	Furfuralın ağırlığı (g)
M_{ksiloz}	Ksilozun molekül ağırlığı (g/mol)
m_{ksiloz}	Hidroliz çözeltisindeki ksiloz miktarı (mg)
m_{küspe}	Küspenin ağırlığı (g)
N	Toplam deney sayısı
n	Mol sayısı (mol)
R²	Korelasyon sayısı
S	Seviye değeri
U_i	i parametresinin gerçek değeri
U_{i0}	i parametresinin ortalama değeri
V_{o-nitrotoluen}	O-nitrotoluen fazı hacmi
X	Bağımsız değişken matrisi
X[*]	Bağımsız değişkenin transpozu

Simgeler**Açıklama** **Y_{furfural}**

Furfural (mg furfural /saat)

 $Y_{\text{hız}}$ Furfural üretim hızı
(mg furfural /mg ksiloz-saat) **Y_i**

Furfural derişiminin i'inci değeri

 Y_{ksiloz} Asidik hidroliz çözeltilerindeki ksiloz miktarı
(mg) **α**

Uç nokta değeri

 β_0

Model denklemini için kayma

 β_i

Doğrusal modelin katsayıları

 β_{ij}

Karesel modelin katsayıları

 ΔU_i

i parametresinin adım aralığı

Kısaltmalar**Açıklama****HCl**

Hidroklorik asit

HF

Hidroflorik asit

CO₂

Karbondiyoksit

H₂SO₄

Sülfürik asit

Na₂CO₃

Sodyum karbonat

ŞPK

Şeker pancarı küspesi

1. GİRİŞ

Türkiye’de şeker üretiminde şeker pancarı kullanılmaktadır. Şeker pancarı (Beta Vulgaris) Chnopodiaceae familyasının botanik bir cinsidir. Şeker pancarı küspesi şeker üretimindeki son çıktıdır. 100 kg şeker pancarından genel olarak 40-60 kg yaş küspe, 4,5 kg kuru küspe elde edilir [1].

Bitki artıklarının depoladıkları enerji, selüloz eldesinin yanı sıra içerdikleri hemiselülozlar nedeniyle furfural gibi organik kimyasal maddelerin eldesinde de kullanılabilir [2]. Bu yüzden bir çeşit bitki artığı olan şeker pancarı küspesinden de furfural elde edilebilir. Furfural üretiminde hammadde olarak, doğada diğer organik bileşenlere göre daha bol bulunması nedeniyle lignoselülozik maddeler kullanılmakta ve çalışmalar lignoselülozik maddeler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Tarım atıklarından kimyasal madde üretmek için bu maddelerin içinde bulunan selüloz ve hemiselülozların şekere dönüştürülmesi gerekir. Hemiselülozik yapıda pentozanlar kendilerini oluşturan şeker birimlerine göre; ksilanlar, mannanlar, arabinoksilanlar, glükomannanlar, ve glikuronaksilanalar gibi adlar alırlar. Bunları pentozlara dönüştürmek mümkündür. Çünkü hemiselülozlar, selüloz gibi kristalik bir yapıya sahip değildirler. Bu yüzden belli sıcaklıkların üzerinde çok rahat parçalanırlar. Bu maddelerin en önemli pentozan içeriği ksilandır. Ksilan bir ksiloz şekeri polimeridir ve sık rastlanan bir pentozandır [2].

Furfural, kimyasal formülü $C_5H_4O_2$ olan renksiz bir sıvı aldehit olup, furan ve önemli furan türevleri, furfuril alkol, tetrahidrofuran üretiminde kullanılır. Furfural ve diğer furan türevleri, bir çok endüstriyel uygulamada çözücü olarak kullanılmaktadır. Özel bir çözücü olan furfural, reaktif çözücü olarak reçine formülasyonlarında düşük viskozite sağlar. Furfural içeren termoset reçineler korozyona karşı direnç, yüksek karbon verimi, yüksek sıcaklıkta kararlılık, düşük yangın tehlikesi ve mükemmel fiziksel dayanıklılık gibi özellikler gösterirler. Bu özelliklerin dökümhanelerde yapımı, fiberglas kompozitleri, çimento, plastik yalıtım köpükleri, refrakter karışımları, yüksek karbon kompozitleri ve parçacık bağlayıcıları gibi bir çok endüstriyel uygulamada önemi vardır. Furfural; furfuril alkol, tetrahidrofurfuril alkol,

furan, tetrahidrofuran, poli(oksitetrametilen) glikol ve çok çeşitli yapay reçinenin hammaddesi olabilir. Furfuralın seçici çözücü olarak en önemli uygulamalarına; petrol rafinerasyonlarında gaz yağı ve dizel yakıtlar için doymuş hidrokarbonların doymamış hidrokarbonlardan ayrılması, yapay-kauçuk yapımı için bütadien ve diğer C4 hidrokarbonlarının özütlemeli damıtılması ve açık renkli odun rozinlerinin eldesi örnek olarak verilebilir. Ayrıca antrasinin rafinasyonunda, zımpara taşı yapımında, karbon lif üretiminde kullanılır. Furfural; üre, formaldehit, fenol gibi maddelerle kondensasyon tepkimeleri ile çapraz bağlı reçine oluşturur ve patent literatüründe bu reçinlerin bir çok uygulamaları mevcuttur [3].

Furfural üretiminde kuramsal olarak pentozan içeren hemen her madde hammadde olarak kullanılabilir. Ancak ticari süreçlerde verim hammaddede bulunan pentozan içeriğinin yaklaşık üçte birine eşdeğer olduğundan, genellikle bir sürecin ekonomik olması için hammaddedeki pentozan yüzdesinin en az % 18-20 olması gerekmektedir [4]. Hammadde olarak hemiselüloz ve glikuronik asit içeren yıllık bitki artıkları kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılanlar şeker kamışı atığı, mısır koçanı, pamuk tohum kabuğu, yulaf kabuğu ve pirina küspesi, ayçiçeği tohum kabuğudur. Bu çalışmada şeker pancarı küspesi için pentozan tayini yapılmış ve pentozan içeriği % 25,02 olarak bulunmuştur. Şeker pancarı küspesinin pentozan içeriği yüksek olduğu için şeker pancarı küspesi furfural üretiminde kullanılabilir.

Hidroliz, tam anlamıyla bir kimyasal maddenin su vasıtasıyla parçalanması, bileşenlerine ayrılması veya değişime uğramasıdır [5]. Tarım artıklarından kimyasal madde üretmek için bu maddelerin içinde bulunan selüloz ve hemiselülozların şekerlere dönüştürülmesi gerekir. Bu amaçla hidroliz işlemi uygulanır. Hidroliz işlemi, asidik hidroliz ve enzimatik hidroliz olmak üzere iki şekilde yapılabilir [6]. Asidik hidrolizde kimyasal ön işleme gerek yoktur. Tepkime hızlıdır ve asit geri kazanılabilir. Furfural eldesi amaçlanan süreçlerde, lignoselülozik maddenin yüksek sıcaklık ve seyreltik asit ile kısa süreli tepkimesi sonucu madde içindeki hemiselülozlar furfurala kolayca parçalanabilen C₅ (ksiloz) şekerlerine hidroliz edilebilirler [6].

Endüstride furfural üretimi iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta öğütülen tarım artıkları seyreltik sülfürik asitle, suyun kaynama sıcaklığında (98-100 °C) pentozlarına hidrolizlenir. İkinci basamakta dehidrasyon ile pentozların furfurale dönüşümü gerçekleşir. Furfuralın, oluşumu süresince gerçekleşebilecek bozunma tepkimelerini önlemek için, furfural üretildiği sıvı tepkime ortamından uzaklaştırılmalıdır. Furfuralın ksiloz ve sülfürik asit sulu çözeltilerinden yüksek sıcaklıklarda özütlenebilmesi için yüksek kararlılık gösteren o-nitrotoluen kullanılmıştır. Furfural için o-nitrotoluen yüksek dağılma katsayısına (170 °C’de 8,4) sahiptir. Kaynama noktası (222 °C), furfuralın kaynama noktasından (162 °C) daha yüksektir ve damıtma ile kolay ayırma sağlanmaktadır. Ayrıca sudan farklı bir yoğunluğa sahip olduğundan kolayca ayrılması sağlanmaktadır. Bunlara ek olarak su, ksiloz ve sülfürik asit gibi polar bileşikler o-nitrotoluen içinde çözünmezler [7].

Yapılan çalışmada öncelikle farklı sıvı/katı (mL sülfürik asit/g küspe) oranlarında hidroliz çalışması yapılarak ksiloz veriminin en yüksek olduğu sıvı/katı oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. Belirlenen sıvı/katı oranı sabit tutularak Box-Wilson deneysel tasarım yöntemiyle belirlenen sülfürik asit derişimiyle su banyosunda 98-100 °C’de (suyun kaynama sıcaklığında), şeker pancarı küspesindeki hemiselülozların pentozlarına hidrolizlenmesi ve bu hidroliz çözeltileriyle yine Box-Wilson deneysel tasarım yöntemiyle belirlenen sıcaklıklarda (°C) kesikli reaktörlerde furfural üretimi ve elde edilen verilerle Design Expert 7.02 istatistiki bilgisayar programı ile furfural üretim hızını en yüksek yapan optimum çalışma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Doğada Bulunan Lignoselülozik Kaynaklar ve Özellikleri

Lignoselülozik doğal kaynakların temel bileşimini selüloz oluşturur. Diğer bileşenler ise sırasıyla hemiselülozlar, ligninler, özütlenebilir maddeler ve inorganiklerden oluşur.

Doğada selüloz çeşitli nişasta, pektin ve hemiselüloz gibi polisakkaritlere bağlı olarak bulunur. Hemiselülozlar galaktoz, mannoz, ksiloz, arabinoz ve diğer şekerlerle, üronik asitlerinin polimerlerini ve heteropolimerlerinin içermektedirler. Bunlara ek olarak doğadaki hemen hemen her selüloz ligninle birlikte bir karışım oluşturur. Lignin kompleks yapıda, üç boyutlu, fenolik bir polimerdir ve selülozla ona bağlı hemiselülozlardan belirgin şekilde ayrılır. Aşağıda doğada en çok bulunan lignoselülozik maddeler ve içerikleri görülmektedir.

Sert odunların (angiosperm) gövdeleri % 40-50 selüloz, % 24-40 hemiselüloz ve % 18-25 lignin içerir.

Yumuşak odunların (gymnosperm) gövdeleri % 45-50 selüloz, % 25-30 hemiselüloz, % 25-30 lignin içerir.

Tekçeneklilerin (otlar, hurma, bambu, buğday, pirinç ve şeker kamışı gibi) gövde ve sapları % 25-40 selüloz, % 25-50 hemiselüloz, % 10-30 lignin içerir.

Bir çok yaprağın özerk dokusu, % 15-20 selüloz, % 80-85 pektin ve diğer hemiselülozları içerir.

Bazı ligninsiz veya kısmi ligninli lifler; örneğin pamuk, keten % 80-95 selüloz, % 5-20 hemiselüloz içerir.

2.1.1.Selüloz

Selüloz β 1:4 bağları ile bağlanmış D-glikopiranosit birimlerinin çok uzun, dallanmamış zincirinden oluşan doğal bir polimerdir. İki veya daha fazla selüloz molekülü bir araya gelince, birbirleri ile etkileşerek hidroksil grupları ideal yerleşim düzenine girer, böylece hidrojen köprüleri oluşarak selüloz zincirleri birbirlerine fermuar gibi kilitlenir. Hidrojen köprüleri selülozdaki kristalitenin nedenidir. Bundan dolayı selüloz molekülleri kolay çözünmeyen, sert ve lifli bir polimer olarak bitkilerin hücre duvarında ideal bir yapı oluşturur. Selülozdaki kristalik bölgeler daha yoğun enzimlerle, kimyasal maddelerin etkisine kristalik olmayan bölgelere göre daha dirençlidir [2,8].

2.1.2.Hemiselülozlar

Lignoselülozik maddelerin selülozdan sonraki en önemli bileşenleri hemiselülozlardır. Selüloz dışında çok sayıda polisakkarit bitkilerin hücre duvarında bulunmaktadır. Bunların pek çoğu selülozla birleşik durumda fakat özellikleri açısından ondan farklılaşmaktadır. Selüloz gibi kristalik bir yapıya sahip değildirler. Temel olarak hemiselülozlar olarak adlandırılan polisakkaritler, glikoz, ksiloz, galaktoz, mannoz, arabinozun doğrusal veya dallanmış homopolimerleri şeklinde bitki hücre duvarında yer alırlar [2,9]. Hemiselülozlar kendilerini oluşturan şeker birimlerine göre; ksilanlar, mannanlar, arabinoksilanlar, glikomannanlar ve glikuronaksilanlar gibi adlar alırlar [2,8].

Ksilanlar hemiselülozlar içinde nicelik açısından önemli bir yer alırlar. Kara bitkilerinin ligninli dokularındaki hemiselüloz kısımlarının temel bileşenini oluştururlar. Tahıl sapları ile tohum kabuklarının kuru ağırlık olarak % 20-30'u ksilanlardır. Selülozla birleşik halde bulundukları gibi, ligninle de etkileşim içindedirler. Olgunlaşmış odunların % 20-25'i ve otların % 15-20'si ile yumuşak odunların önemli bir kısmını ksilanlar, glikomannanlarla oluşturur. Polisakkaritlerin hemiselüloz grubunun temel bileşenini oluşturan ksilanlar, bitkilerden alkali çözümlerle özütlenebilirler. Ksilan grubu polisakkaritler, ligninli dokularda alkalide

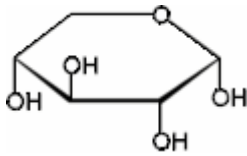
çözünen polisakkaritler ve tahıl tanelerinde suda çözünen arabinoksilanları içerirler [2,8].

2.1.3.Lignin

Lignin kapalı ve açık tohumlu ağaçların odunsu gövdelerinin temel bileşenlerinden birisidir. Niceliği % 15-36 arasında değişir. Yalnız ağaçlarda değil, otsu bitkilerin hücre duvarlarında da bulunur. Gövdede bulunduğu gibi, gövde ile birleşmiş yaprak, tohum kabuğu ve kök gibi oluşumlarda da yer alır. Ligninler hücre duvarında hemiselülozlarla birleşik şekilde bulunurlar, bu birleşme sadece fiziksel bir karışım halinde birbirlerinin içine girmiş şekilde değil, kovalent bağlarla sağlamlaştırılmıştır [2,10].

2.2.Ksiloz

Ksiloz, hemiselüloz hidrolizinden elde edilen beş karbonlu bir şekerdir. Kapalı formülü $C_5H_{10}O_5$ şeklinde olup, tadı sakkarozun yarısıdır ve kokusuzdur. α -D-ksiloz şekerinin yapısı aşağıdaki gibidir.



α -D-ksiloz

Odun,saman ve ağaç zıncı gibi maddelerde hemiselüloz yapısı içinde polimer şeklinde bulunur. Hayvanların içkembelerinde bulunan bazı bakterilerce polisakkaritlerin hidrolizi sonucunda bir miktar ksiloz oluşmaktadır. Koch [11], 1986 yılında odundan saf olarak ksiloz elde etmiş, o zamandan beri bu maddenin sayısız bitki çeşitlerinden üretimine devam edilmiştir. Koch [11], odunu alkali çözelti ile özütleterek ksilan hazırlamış, alkol ile muamele edilen ksilan çöktürülmüş ve ksiloza hidrolizlenmiştir.

2.3.Şeker Pancarı Küspesi

Şeker pancarı (Beta Vulgaris) Chnopodiaceae familyasının botanik bir cinsidir. Genel olarak çorak topraklarda bulunur. Şeker pancarı iki yıllık bir bitkidir. Birinci yıl tohumdan kök ve yaprak oluşur fakat tohum vermez. İkinci yılda yapraklar ve yüksekliği 1,5-2 m olan çiçek taşıyan saplar meydana gelir, ki bunlar da tohum verir. Şeker üretimi için pancarın yalnız bir yıllık kök mahsulünden istifade edilir [1].

Şeker pancarı küspesi şeker üretimindeki en son çıktıdır. Buna şeker pancarı posası da denilir. Küspe hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Yaş küspede bulunan pektin maddesinden bazı ülkelerde özellikle Rusya’da pektin tutkalı üretilmektedir [1].

Pancar küspesi diffüzörlerden çıktığı zaman % 95 kadar su içerir. Preslerden çıkan yaş küспенin içindeki suyun azaltılmasıyla kuru küspe elde edilmektedir. Kuru küspedeki su miktarı % 10 ve kuru madde ise % 90 oranındadır. 100 kg pancardan genel olarak 40-60 kg yaş küspe ve 4,5 kg kuru küspe elde edilir [1].

Çizelge 2.1. Kurutulmuş küспенin bileşimi [1]

Bileşim maddeleri	% olarak miktar
Su	10,45-13,39
Ham protein	8-8,63
Ham yağ	0,30-0,60
Ham selüloz	13,56-16,24
Nitrojensiz maddeler	56,44-59,39
Kül	3,42-4
Nişasta değeri	52,10-55,20

2004 yılı verilerine göre Türkiye’de 13 517 241 ton şeker pancarı yetiştirilmektedir. 2005 yılı verilerine göre Türkiye’de şeker pancarından 1 927 903 ton şeker üretilmektedir [12].

2.4.Hidroliz

Hidroliz, tam anlamıyla bir kimyasal maddenin su vasıtasıyla parçalanması, bileşenlerine ayrılması veya değişime uğramasıdır [5].

Tarım artıklarından kimyasal madde üretmek için bu maddelerin içinde bulunan selüloz ve hemiselülozların şekerlere dönüştürülmesi gerekir. Bu amaçla hidroliz işlemi uygulanır. Hidroliz işlemi, asidik hidroliz ve enzimatik hidroliz olmak üzere iki şekilde yapılabilir [6].

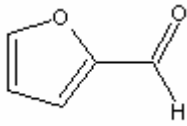
Lignoselülozik maddelerin asidik hidrolizi hızlı ve basit bir tepkimedir. Asidik hidroliz; HCl, H₂SO₄ veya HF kullanılarak yapılabilmektedir. Derişik asit ile gerçekleştirilen hidrolizde % 100 ürün verimine yaklaşılrken, kullanılan asit ve maliyet artmaktadır. Buna karşılık seyreltik asidin kullanımı basit ve ekonomik açıdan uygundur; ancak ürün verimi düşüktür ve yan ürün oluşumuna neden olmaktadır. Hemiselülozların hızlı hidrolizi sonrasında elde edilen şeker kolaylıkla furfurala parçalanabilir [6].

Lignoselülozik maddelerin hidrolizini enzimatik hidroliz ile de gerçekleştirmek mümkündür. Enzimatik hidroliz ile yüksek kalitede saf şeker eldesi mümkündür; ancak enzimin elde edilmesi pahalıdır ve geri kazanılması zordur. Biyokütlenin enzimatik hidrolizden önce kimyasal ön işlemlerden geçmesi gerekir. Tepkime yavaştır ve enzimler hem selüloza hem de hemiselülozlara etki ederler [6].

Asidik hidrolizde kimyasal ön işleme gerek yoktur. Tepkime hızlıdır ve asit geri kazanılabilir. Furfural eldesi amaçlanan süreçlerde, lignoselülozik maddenin yüksek sıcaklık ve seyreltik asit ile kısa süreli tepkimesi sonucu madde içindeki hemiselülozlar furfurala kolayca parçalabilen C₅ (ksiloz) şekerlerine hidroliz edilebilirler [6].

2.5.Furfural

Furfural, kimyasal formülü $C_5H_4O_2$ olan renksiz bir sıvı aldehittir. 2-furaldehit, fural, 2-furan karboksialdehit ve furfuraldehit olarak adlandırılmalarına da rastlanabilir [13]. Açık gösterimi aşağıdaki gibidir.



Furfural

Dünyadaki yıllık toplam üretim kapasitesi yaklaşık 250 000 tondur. Çin furfural üretiminde en büyük paya sahiptir ve dünya kapasitesinin yarısından fazlasına sahiptir [14].

2.5.1.Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Furfural renksiz bir sıvı aldehit olup, yeni damıtıldığında badem kokusunu andıran oldukça keskin bir kokusu vardır. Hava ile etkileşimi sonucu rengi kararır. Birçok organik çözücü ile tamamen karışmakta olup, doymuş alifatik hidrokarbonlar ile çok az karışır. İnorganik maddelerin furfural içinde çözünürlükleri genellikle azdır.

Furfural oksijensiz ortamda ısıya karşı çok kararlıdır. 230 °C'ye kadar sıcaklığa maruz bırakıldığında, renk dışında fiziksel özelliklerinde önemli bir değişiklik görülmez [15].

Furfuralın kimyasal özellikleri aromatik aldehitlerle benzeşmekle beraber, furan halkasının yapısından dolayı değişiklikler gösterir.

Furfural furoik aside oksitlenebilir, furfuril alkole indirgenebilir ve katalizör eşliğinde furana çevrilebilir. Derişik alkali çözeltileri ile furfural Cannizaro tepkimesine sokularak alkol ve sodyum furoata çevrilebilir [16].

Diğer aldehitler gibi furfural aktif metilen grubunu içeren alifatik karboksil ester ve anhidritler, ketonlar, aldehitler, nitriller ve nitroparafinler ile kondensasyon tepkimesine girer. Furfuril alkol ve fenolik bileşenlerle reçineler oluşturur [16].

Aldehit grubunun elektron çekici karakterinden dolayı furfural hidrolitik parçalanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Furfuralın seyreltik asitlerle bozunması için uzunca bir etkileşim gerekir. Siyah polimer, bu çeşit bir asidik etkileşim sonucu elde edilir ve oluşum hızı sıcaklık ve hidrojen iyonu derişimine bağıdır [16].

Furfuralın reçineleştirilmesi ısı ya da asit ile başlatılabilir. Bu polimerizasyon mekanizması için çeşitli yorumlar yapılmış ancak karmaşıklığından dolayı anahtar ana maddeler konusunda bilgi edinilememiştir. Sulu veya susuz, oksijenli veya inert ortamlarda polimerizasyon şartlarının, polimer bileşimini önemli ölçüde etkilemekte olduğu gözlemlenmiştir.

Furfuralın dimetilketon ile beraber polimerizasyonu, iyonik başlatıcılarla karbonil bağı yoluyla olmaktadır. Oluşan polimerin düzgün yapısı iki monomerin ardışık eklenmelerinin sonucudur [16].

Furfural polivinil alkol ile asit katalizörlüğünde, hidroksil grubun asetilazasyonu yoluyla tepkimeye girmektedir. Maleik anhidrit ile ekleme ürününün yapılabildiği rapor edilmiştir. Bu polivinil furfuralın yüksek molekül ağırlığı ve iyi bir verimle elde edildiğini belirtmektedir [16].

Çizelge 2.2. Furfuralın fiziksel özellikleri

Molekül Ağırlığı (g/mol)	96,09
Kaynama Noktası °C (1 atm)	161,7
Donma Noktası °C	-36,5
Kırılma İndisi (20 °C)	1,5261
Özgül Ağırlığı (20 °C)	1,1598
Suda Çözünürlüğü (20 °C, % ağırlık)	8,3
Viskozite (25 °C, mPa*s=cp)	1,49
Yüzey Gerilimi (29,9 °C, dyn/cm)	40,9
Dielektrik Sabiti (20 °C)	41,9
Patlama Limitleri (Havada % hacim)	2,1-19,3
Alevlenme Noktası (°C, TAG kapalı kap)	61,7

2.5.2.Standartlar, ticari şekli ve güvenlik

Furfural çelik tanklı taşıtlar, alüminyum tanklı tankerler ve çelik varillerde nakledilebilir. Yer üstünde ve yer altındaki depolarda muhafaza edilebilir. Furfural çok iyi bir çözücü ve etki edici bir madde olduğundan bütün bağlantıların sızdırmazlıkları, pompa ve vanaların salmastraları dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Furfural variller içinde fiziksel özellikleri değişmeden aylarca depolanabilir.

Ateş alma özelliği bakımından furfural, gaz yağına ve 1 numara yakıt yağına benzer. Kimyasal reaktivitesinden dolayı kuvvetli asit ve bazlarla karıştırılmamalı ve kuvvetli oksitleyici maddeler ile yan yana bulundurulmamalıdır.

Furfural uzun süre hava ile etkileşirse rengi kararır, asiditesi artar ve polimerleşir [15].

2.5.3.Furfuralın başlıca kullanım alanları

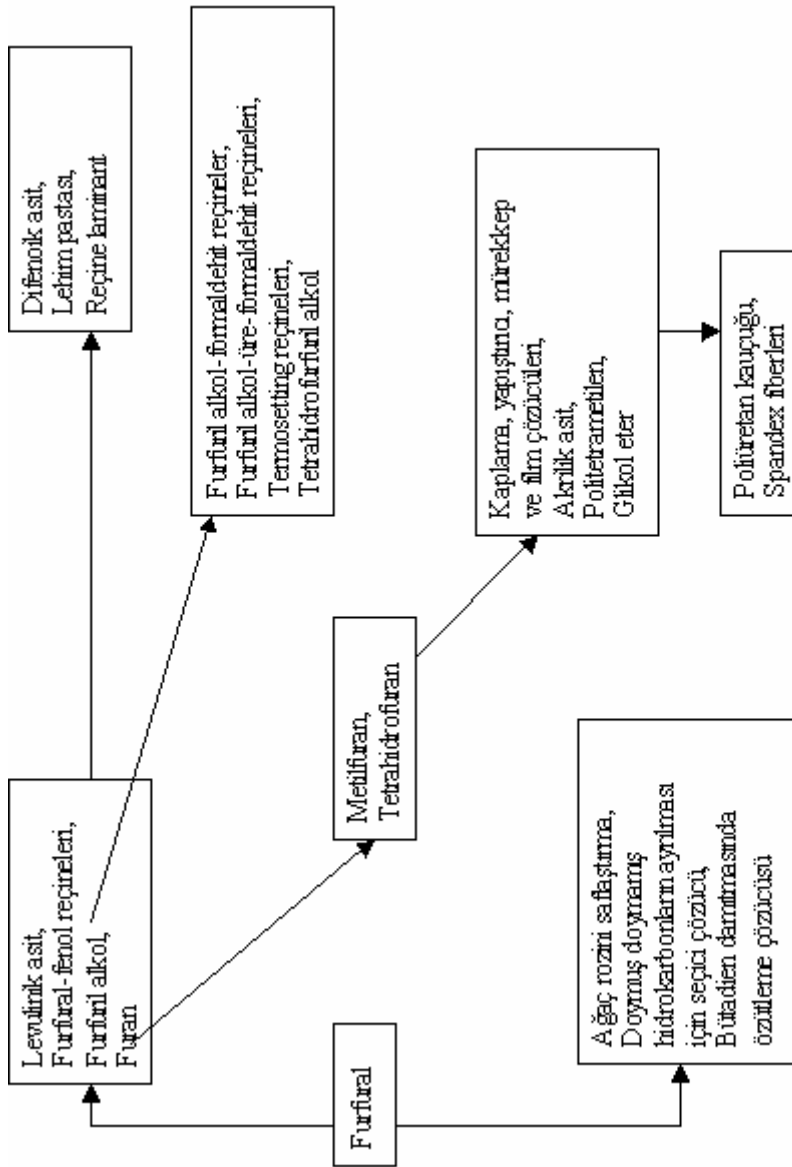
Ticari önemi bulunan furan türevleri; furfural, furfuril alkol, tetrahidrofurfuril alkol ve tetrahidrofurandır. Başlıca kullanım alanları petrokimya sanayisidir.

Furfural ve diğer furan türevleri, bir çok endüstriyel uygulamada çözücü olarak kullanılmaktadır. Özel bir çözücü olan furfural, reaktif çözücü olarak reçine formülasyonlarında düşük viskozite sağlar. Furfural içeren termoset reçineler korozyona karşı direnç, yüksek karbon verimi, yüksek sıcaklıkta kararlılık, düşük yangın tehlikesi ve mükemmel fiziksel dayanıklılık gibi özellikler gösterirler. Bu özelliklerin dökümhanelerde yapımı, fiberglas kompozitleri, çimento, plastik yalıtım köpükleri, refrakter karışımları, yüksek karbon kompozitleri ve parçacık bağlayıcıları gibi bir çok endüstriyel uygulamada önemi vardır.

Furfural; furfuril alkol, tetrahidrofurfuril alkol, furan, tetrahidrofuran, poli(oksitetrametilen) glikol ve çok çeşitli yapay reçinenin hammaddesi olabilir. Furfuraldan daha az miktarlarda türetilen kimyasal maddeler; metilhidrofuran, metiltetrahidrofuran, ditetrahidropiran, levulinik asit, pirol, pirolidin, piperidin ve lizin gibi maddeleri içerir.

Furfuralın seçici çözücü olarak en önemli uygulamalarına; petrol rafinasyonlarında gaz yağı ve dizel yakıtlar için doymuş hidrokarbonların doymamış hidrokarbonlardan ayrılması, yapay-kauçuk yapımı için bütadien ve diğer C4 hidrokarbonlarının özütlemeli damıtılması ve açık renkli odun rozinlerinin eldesi örnek olarak verilebilir. Antrasinin rafinasyonunda, hem çözücü hem de işlenmesinde yardımcı olarak görev görür. Furfural çeşitli furfuril alkol reçineleri ve fenol-aldehit reçinelerinin bir bileşeni olarak kullanılır. Ayrıca zımpara taşlarının yapımında bağlayıcı olarak, fenol ile birlikte kullanılır. Furfural ile pirolun viskoz bir kopolimerinin oksijensiz ortamda pirolizi ile yüksek kalitede karbon lifler üretilir. Bu liflerin diğer grafit liflere nazaran mekanik kuvvetleri, oksidasyona karşı dirençleri fazla ve özgül ağırlıkları daha düşüktür. Furfural; üre, formaldehit,

fenol gibi maddelerle kondensasyon tepkimeleri ile çapraz bağlı reçine oluşturur ve patent literatüründe bu reçinelerin bir çok uygulamaları mevcuttur [3].



Şekil 2.1. Furfuralın kullanım alanları

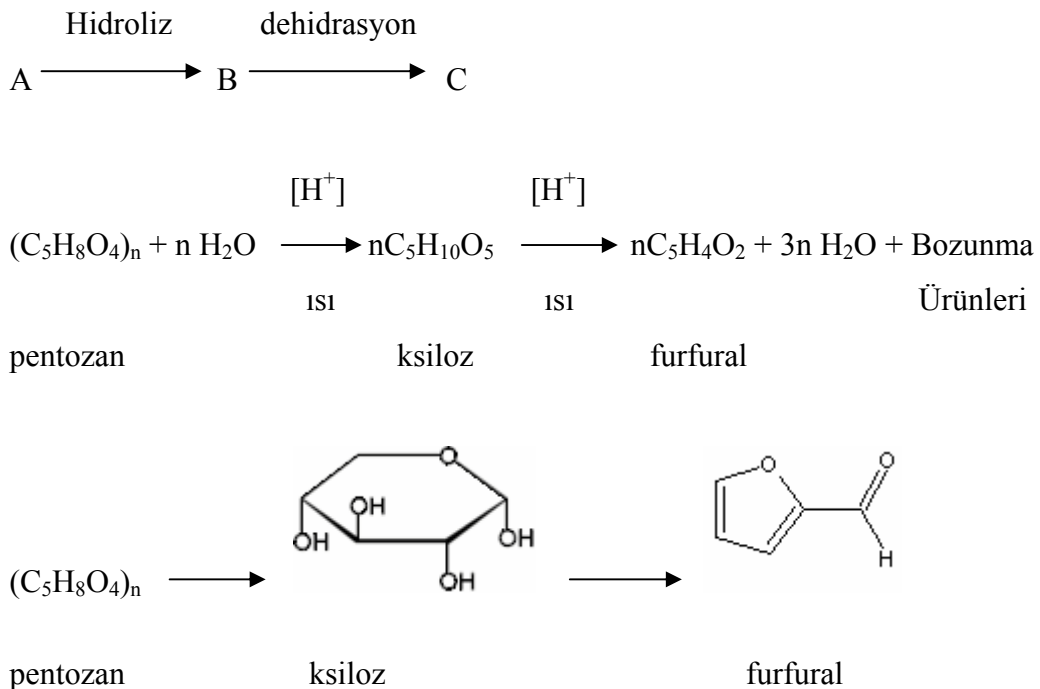
2.5.4. Furfural üretiminde kullanılan hammaddeler ve özellikleri

Furfural üretiminde hammadde olarak pentozan içeren yıllık bitki artıkları ile odun artıkları kullanılabilir. Furfuralın üretimi için hammadde olabilen en önemli yıllık bitki artıkları mısır koçanı, pamuk çekirdeği kabuğu, yulaf kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu, ayçiçeği tohum kabuğu ve küspedir.

Kuramsal olarak pentozan içeren maddelerin bir çoğunun furfural üretiminde kullanılabileceği düşünülebilir. Ancak ekonomik bir üretim için; kullanılacak hammaddenin kuru bazda en az % 18-20 furfural eşdeğeri pentozan içermesi gerekmektedir. Ayrıca hammadde seçiminde furfural fabrikasına uzaklık önemli bir etkidir. C5 şekerlerinden veya daha önceki maddelerden furfural oluşum mekanizması tam olarak belirlenememiştir. Olası yan tepkimelerden dolayı furfuralın tam olarak geri kazanılmaması, nicel olarak verimin kuramsal verimden daha düşük gerçekleşmesine neden olmaktadır. Uygulamada verim kuramsal verimin yaklaşık % 50-60'ına eşdeğerdir [4].

2.5.5.Furfural üretim yöntemleri

Furfural üretimi iki basamakta gerçekleşmektedir. Furfural üretiminde hammaddede bulunan pentozanlar asit katalizörü ile hidroliz edilerek pentozlara (başlıca ksilozlar) dönüştürülür. Ortamdan 3 mol su çıkarılarak halkalaştırılır ve furfural elde edilir.



Bütün süreçlerde, hammadde bir kapta kuvvetli bir inorganik asitle tepkimeye sokulur. Yüksek basınçlı buhar verilerek karışım ısıtılır. Ksiloz, furfurala

dönüştürülmeden önce diğer maddelerde ayrılabilir veya furfural bu ayırma yapılmadan elde edilebilir. Her iki durumda da pişirme basamağını etkileyen faktörler sıvı/katı oranı, asit derişimi, zaman ve sıcaklıktır. Bu değişkenlerden herhangi biri, diğer değişken değerlerini uygun şekilde ayarlamak şartıyla geniş bir aralık içinde sabit alınabilir.

Literatür bilgileri bu değişkenlerin aralıklarını şöyle belirlemektedir.

1. Sıcaklık 100 °C ile 290 °C arasında değişebilir. Düşük sıcaklıklar uygun tepkime zamanları için daha derişik asit gerektirir. Yüksek sıcaklıklar daha az asit, daha kısa tepkime zamanı veya her ikisini de mümkün kılar. Yüksek sıcaklıklar, 53-67 atm basınca dayanıklı tepkime kaplarının kullanılmasını gerektirir.
2. Sıvı/katı oranları 0,10 ile 0,25 arasında değişebilir. Düşük sıvı/katı oranları pişirmeden sonra sıvının katıdan sıkışarak ayrılmasını gerektirir. Genellikle geri kazanım ve tekrar kullanım söz konusudur.
3. Katalizör olarak herhangi bir oksitleyici olmayan mineral asit, kuvvetli bir organik asit veya bazı tuzlar kullanılabilir. Bu şartlarda oluşan organik asitler furfural eldesini başlatmak için yeterli olabilir.
4. Tepkime iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. Pentoza hidroliz ve daha sonra su çıkararak furfural eldesi veya her iki tepkimenin beraberce tek başına yapılmasıdır. Genel olarak tek kademeli furfural eldesi ekonomik bakımdan tercih edilmektedir.
5. Furfural pişirme kazanında ya buharla veya başka bir çözücü ile özütleme yoluyla ayrılabilir. Diğer bazı süreçlerde furfuralın tepime kabında tepkime bitene kadar beklemesine izin verilir.
6. Pişirme kesikli veya devamlı bir sistemde yapılabilir. Zıt akımlı, sürekli bir işleme iki veya daha fazla sayıdaki kesikli birimlerin seri olarak kullanımları ile

yaklaşılabilir. Bu durumda buhar veya su hemen tükenmiş tepkime kabına beslenir. İşlemi en son olarak pişirme kazanında terk eder.

Belirgin tepkime koşullarına bir örnek olarak aşağıdaki değerler verilebilir [16].

Sülfürik asit derişimi: % 5-10

Sülfürik asit hammadde oranı: 1,5 kg/100 kg

Buhar basıncı: 2,3-6,7 atm

Tepkime zamanı: 2 saat

Sanayide furfural üretimi akım şeması EK-1’de verilmiştir.

Tepkime sonucu olarak oluşan furfural buhar ile doğrudan etkileşimle damıtılır. Furfural-su, buhar-sıvı denge diyagramına göre % 9 (molce) furfural (% 35 ağırlıkça) içeren sıvı ile dengede olan buhar, furfural bakımından sıvıya göre daha zengindir. Buna karşılık % 9’dan az furfural içeren sıvılarla dengede olan buharlar su bakımından sıvıya göre daha zengindir. % 1,8’den fazla furfural içeren su bakımından zengin buharların yoğuşması ve oda sıcaklığına soğutulması sırasında karışım iki faza göre ayrılır. Ayrıca % 25 (molce) furfural içeren furfural bakımından zengin buharların yoğuşması sonucu karışım iki faza ayrılır.

Pişirme kabından çıkan buharlar yoğuşturulduktan sonra bir sıyırma kolonuna beslenir. Sıyırma kolonunun tepesinden çıkan furfural bakımından zengin buharlar, yoğuşturucuda soğutularak iki faza ayrılır. Su bakımından zengin tabaka içindeki az miktarda bulunan düşük kaynama noktalı maddeler metanol kolonundan ayrılır. Furfuralın geri kazanımı için sıyırma kolonuna geri döndürülür. % 6 su içeren furfural bakımından zengin faz susuzlaştırma kolonuna gönderilir. Bu kolonun tepesinden su, dibinden furfural elde edilir.

Tepe ürünü yoğuşturularak ayırma kabına ve böylece sisteme verilir. Katı atığın miktarı kuru bazda elde edilen furfuralın yaklaşık yedi mislidir. Bu atık özel fırında yakılarak buhar elde edilir [16].

Furfural süreçlerinin kinetik yaklaşımı için bütün furfural için yapılan kinetik çalışmalarda olduğu gibi asitliğin artan sıcaklıkla azalması büyük sorun oluşturur. Tepkimeden önce ölçülen ilk hidrojen iyon derişimiyle (oda sıcaklığında) tepkime hızını doğru orantılı olarak formüle etmek alışılmıştır.

Furfuralın oluşumunda en kolay belirlenen etki ksilozun kaybolmasıdır. Bütün ksilozun furfurala dönüşmesi gerekmemesine rağmen, reaktördeki hammaddenin alıkonma zamanını belirlemeye izin verdiği için furfural reaktörlerinin tasarımında ksilozun kaybolma süreci çok önemlidir [17].

2.5.6.Furfuralın kayıp tepkimeleri

Harcanan pentozun hepsi furfurala dönüşmeyebilir. Bunun nedeni pentozun dehidrasyonuna ek olarak furfural ürününü içeren iki sıralı tepkimedir. Bunlar;

(1) Furfuralın kendisiyle tepkimesidir.

(2) Pentozdan furfural oluşma tepkimesindeki bir ara ürünün furfuralla tepkimesidir.

(1) ve (2) tepkimeleri gerçekleşebilir veya gerçekleşmeyebilir. Bu pentozun dehidrasyonuyla oluşan furfuralın sıvı kısmında çözülmüş halde bulunup bulunmamasına bağlıdır. (1) ve (2) tepkimeleri “kayıp tepkimeleridir”. Furfuralı tüketirler ve furfural dışında ürünler ortaya çıkarırlar. Bu yüzden (1) ve (2) tepkimeleri engellendiğinde bütün kaybolan pentoz furfurala dönüşür. Bu durumda furfural kuramsal verimle elde edilir. Bu tepkimeler gerçekleştiğinde, gerçekte oluşan furfural kuramsal verimle oluşandan daha azdır ve bu kayıplar furfuralın sıvı ortamda ne kadar kaldığına ve ne kadar tepkimeye girdiğine bağlıdır.

Kayıp tepkimeleri sadece sıvı fazda gerçekleşebilir. Gaz fazında kataliksel olarak aktif türler olmadığı için gaz fazında kayıp tepkimeleri gerçekleşemez. Bu yüzden eğer furfural oluşur oluşmaz buharlaştırılırsa, kayıp tepkimeleri gerçekleşmez ve verim % 100 olur [17].

2.6.Literatür Araştırması

Coca ve Diaz [18], furfuralın özütlemesinde kullanılan çözeltilerin etkinliğini araştırmışlardır. Bu çözeltiler trikloretilen, perkloretilen, 1,2-dikloreten, 1,1,1-trikloreten ve 1,1,2,-trikloreten'dir. Araştırdıkları çözücülerin içinde en yüksek seçiciliğe sahip çözücü 1,2-dikloreten ve trikloreten olarak bulunmuştur.

Kikic ve arkadaşları [19], furfuralın sulu çözeltiden ayrılmasında özütlemenin distilasyona göre üstün olduğunu belirtmişlerdir. Bunun nedenleri olarak distilasyonda buharlaşma ısını sağlamak için gereken enerjinin fazla olduğunu ve furfural-su karışımıyla suyun kaynama noktalarının birbirine çok yakın olmasından (97,85-100 °C) dolayı ayırmanın zor olduğunu belirtmişlerdir.

Ayrıca özütlemeye kullanılacak çözücünün, suyla düşük çözünürlüğünün olması, düşük kaynama noktalı olması ve suyla birlikte düşük kaynama noktasına sahip olması gerektiğini belirtmişlerdir.

Cabezas ve arkadaşları [20], furfuralın sulu çözeltiden özütlenmesinde alkollerin kullanımını araştırmışlardır. Çözücü olarak 2-metil-2-bütanol ve 2-etil-1-heksanol kullanmışlardır. Araştırdıkları çözücülerin içinde en yüksek verime sahip çözücü 2-metil-2-bütanol olarak bulunmuştur.

Dias ve arkadaşları [21], D-ksilozun furfurala dehidrasyonunu kesikli manyetik karıştırılmalı mikro reaktörlerle yağ banyolarında yaptıkları çalışmalarda, ksilozun dönüşüm hızının sıcaklıkla arttığını belirlemişlerdir.

Ayrıca alıkonma zamanını incelediklerinde 1 saatte furfuralın düşük seçiciliği olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun nedeni olarak ilk ısıtma periyodunda kayıp tepkimelerinin daha etkili olabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca 9 saatten fazla süren tepkimelerde de kayıp tepkimelerinin olduğunu belirtmişlerdir.

Montane ve arkadaşları [22], pirininin furfurala dönüşümünü 25 mL'lik kesikli tüplü-bomba reaktöründe incelemişlerdir. 220 ve 240 °C'de ve farklı sülfürik asit derişimlerinde (0,050, 0,088, 0,125 ve 0,250 mol.L⁻¹) ve 60-780 saniye zaman aralıklarında çalışmışlardır. Furfural veriminin 0,250 mol.L⁻¹ sülfürik asit derişiminde, 240 °C'de, 150 saniyelik tepkimede en yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir.

Sharma ve Shangal [23], pirinç kabuğu ve odun talaşından furfural üretimini araştırmışlardır. Çalışmalarında ısı maliyetini azaltmak için kızgın buhar yerine kızgın su kullanmışlardır. Pirinç kabuğunda furfural veriminin odun talaşındakine göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca 0,5 M'dan düşük asit derişimlerinde ve 1-2 saat tepkime süresinde furfural veriminin yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Riera ve arkadaşları [24], mısır koçanından basınçlı kesikli bir reaktörde kızgın buhar ile furfural üretimini farklı tepkime sıcaklığı, partikül boyutu, sülfürik asit derişimi ve sıvı/katı oranlarında araştırmışlardır.

Partikül boyut aralığı 0,084-4 mm, sülfürik asit derişimi 0,079 M ve sıvı /katı oranı kütlece 20 alınarak 150-200 °C aralığında sıcaklığın verime etkisini araştırmışlardır. En yüksek furfural verimini 160 °C'de elde etmişlerdir.

180 °C'de, sülfürik asit derişimi 0,079 M ve sıvı/katı oranı 15 alınarak 0,5-1, 1-2, 2-5 ve <5 mm boyutlarında partikül boyutlarının verime etkisini araştırmışlardır. Partikül boyutu küçüldükçe furfural derişiminin arttığını fakat küçük boyutta partikül elde ediminin çok enerji gerektirdiğini ve filtrasyonun zorlaştığını belirtmişlerdir.

0,063, 0,127, 0,159 M sülfürik asit derişimlerinde ve 180, 200, 210 ve 220 °C sıcaklıklarında verim değişimini incelemişlerdir. Düşük asit derişimlerinde ve yüksek sıcaklıklarda furfural veriminin arttığını belirtmişlerdir.

0,063, 0,127, 0,159, 0,400 M sülfürik asit derişimlerinde 15, 20 ve 25 sıvı/katı oranlarındaki verim değişimini incelemişlerdir. Sabit sıvı/katı oranında asit derişimi arttıkça furfural veriminin azaldığını belirtmişlerdir.

Singh ve arkadaşları [25], şeker kamışı küspesi ve pirinç kabuğundan furfural üretimini araştırmışlardır. Çalışmalarında % 0,14, 0,8 , 1 sülfürik asit derişimlerinde, 453, 473, 483, 493 K sıcaklıklarında ve farklı tepkime sürelerinde çalışmışlardır. Sonuç olarak 473 K, % 9,4 sülfürik asit ve 115 dakika tepkime süresinde furfural veriminin en yüksek seviyesine çıktığını belirtmişlerdir.

Sproull ve arkadaşları [7], mısır koçanını 100 °C’de, % 5’lik sülfürik asit çözeltisiyle 4 saat boyunca hidroliz etmişler ve daha sonra elde ettikleri furfuralın sulu çözeltiden otuz değişik çözücü ile özütlenmesini araştırmışlardır. Sonuç olarak o-nitrotoluenin en kararlı ve uygun çözücü olduğu görölmüştür. Çünkü;

- a) Furfural için yüksek dağılma katsayısına sahiptir (170 °C’de 8,4)
- b) Furfuraldan daha yüksek kaynama noktasına sahiptir (222 °C, 162 °C). Bu sayede damıtma ile kolay ayırma sağlanmaktadır.
- c) Sudan yeterince farklı yoğunluğu olduğu için sudan kolayca ayrılmaktadır. Ayrıca karışımdaki polar bileşenler su, ksiloz ve sülfürik asit, o-nitrotoluende çözünmezler.

Sarioğlu [26], sıvı özütlemeli yöntemle farklı sıcaklık değerleri (168, 170, 180, 190, 192 °C), farklı sülfürik asit derişimleri (% 2,6769, 3, 4,5, 6, 6,3231) ve farklı sıvı/katı oranlarında (3,923, 5, 10, 15, 16,077 (mL/g)) ayçiçeği tohum kabuklarından (ATK) tek kademedede furfural üretimini araştırmıştır. 1 saatlik tepkime süresinde en yüksek furfural veriminin (77,852 mg furfural/saat-g A.T.K) sıvı/katı oranı 15,9 mL/g, tepkime sıcaklığı 179,9 °C ve sülfürik asit derişimi % 4,755 seçildiğinde olduğunu belirtmiştir.

Arı [27], sıvı özütlemeli yöntemle sıvı/katı oranını 5 alarak farklı sülfürik asit derişimlerinde (% 2,172, 3, 5, 7, 7,83) ve farklı sıcaklıklarda (153,79, 160, 175,

196,21 °C) ayçiçeği tohum kabuklarından iki kademedede furfural elde edilmesini çalışmış ve en yüksek furfural üretim hızı için (0,21 g furfural/saat-g ksiloz); 175 °C sıcaklık ve % 4,9 sülfürik asit derişimi değerlerini en uygun koşul olarak bulmuştur.

Lee ve arkadaşları [28], asitlerle sert odun hemiselülozunun hidrolizini incelemişlerdir. Zayıf ve kuvvetli asitleri (sülfürik asit, asetik asit, sülfüroz asit) çeşitli derişimlerde kullanmışlardır. 170 °C’de üç ayrı sülfürik asit derişimindeki (% 0,1, 0,2, 0,4) hidrolizi de incelemişlerdir. En verimli sürecin % 0,1’lik sülfürik asitin kullanıldığı süreç olduğunu belirtmişlerdir.

Irving ve arkadaşları [29], derişik HCl ile selülozun hidrolizine çalkalamanın etkisini incelemişlerdir. Çalkalama yapıldığında selüloz hidrolizinin veriminin % 85-90 olduğunu belirtmişlerdir.

3.DENEYSEL YÖNTEM

3.1.Deneysel Tasarım

Deney düzenleme, diğer bilim dallarına yardımcı teknikler topluluğudur. Gelişmekte olan ülkemizin daha iyi üretebilmesi için, ürettiği mallarda bir denetime gitmesi kaçınılmazdır. Deneysel tasarım bilgisi işte bu aşamada üreticiye yardımcı olmaktadır.

Gerek sanayide gerekse tarımda ve diğer bütün bilim dallarında amaç verimliliği arttırmak olunca deneysel çalışmanın yapılması zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Deneyin yapılması zorunluluğu bu deneyin nasıl yapılması gerektiği sorusunu akla getirmektedir.

Doğada hiçbir olay tek başına ortaya çıkmamaktadır. Her olay bir yada birden çok etkenin etkisi altında kalmaktadır. Bu durumda deney karmaşıklaşmakta, incelenen değişken üzerinde istenmeyen etkileri ortadan kaldırma ya da bunları denetim altında tutabilme çok zorlaşmaktadır. Deneysel tasarım en basitinden en karmaşığına kadar bu tür sorulara yanıtlar sağlayan bir yöntemler topluluğudur [30].

Kimya sanayisinde, süreç değişkenleri ve bunların ürünü nasıl etkilediğini araştıran çalışmalar yapılır. Deneysel tasarımlar özellikle böyle durumlarda kullanılır.

Deneyler tamamlandıktan sonra regresyon analizi ile regresyon katsayıları saptanarak, değişkenlerin verim üzerindeki nicel etkisi belirlenir. Regresyon analizinde kullanılacak veriler ya işletme verileri veya özellikle tasarlanmış deney sonuçlarıdır.

Tasarlanmış deneyler gerçekçi bir analiz oluşturmada değişkenlerin tüm kombinasyonlarını içeren sistematik ve denetimli deneylerdir [30].

3.2.Deneylerin Çok Faktörlü Planlanması

Halen petrokimya teknolojik süreçlerinin matematiksel modellemesi iki yöntemle yapılır. Bunlardan birisi analitik (kuramsal yöntem) yani süreçlerin ısı ve madde denklilikleri temeline göre, bütün ekipmanların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin dikkate alınarak matematiksel modelin yapılması, diğeri ise deneysel yöntemlerdir. Kuramsal yöntemlerden genellikle kuramsal süreçlerin yaratılması ve optimum tasarımın yapılmasında daha çok yararlanılır [31].

İstatistiksel modelleme yöntemlerinden daha çok süreç parametrelerinin belirlenmesi ve optimum denetim sistemlerinin kullanılmasında yararlanılır. Bu istatistiki yöntemler içerisinde en etkin ve son yıllarda daha fazla geliştirilmekte olanı, deneylerin çok faktörlü optimal planlama yöntemleridir. Bu yöntemler aslında en uygun stratejinin seçilmesini hedefleyerek deneysel incelemelerin oluşturulmasına ve yapılmasına hizmet eder. Bu yöntemlerin yaratılmasında İngiliz bilim adamı R. Ficsher'in ve Amerikalı bilim adamı J. Box'ın çalışmaları oldukça önemlidir. Ayrıca deneylerin optimal planlama kuramının geliştirilmesinde ve uygulanmasında Rus bilim adamlarından V. Nalimov ve G. Krug örnek gösterilebilir.

Deneylerin çok faktörlü istatistik planlaması, bir çok sanayi dalı teknoloji süreçlerinin matematiksel modellenmesi ve optimizasyonunda gittikçe daha yaygın yer almaktadır. Bu yöntemler aracılığıyla süreçlerin regresyon denklemleri şeklinde daha uygun modelini geliştirmek ve kısa bir zamanda en uygun çözümü bulmak mümkündür. Burada etkenler (parametreler) önceden belirlenmiş seviyeler üzerinde değişir. Eğer her bir faktör için seviye değerini S, faktörlerin sayısını K ile gösterirsek, o zaman doğrusal model için bütün deneylerin sayısı Eş. 3.1'deki gibi olur.

$$N=S^k \quad (3.1)$$

Doğrusal olmayan model için gereken deney sayısını bulmak için ise Eş.3.2'den yararlanılır.

$$N=S^k+2K+1 \quad (3.2)$$

Çok faktörlü istatistiksel optimal planlamada seviyelerin sayısı $S=2$ olduğu zaman en az deney yapılması istenir.

Bu yöntemin geleneksel yöntemlere göre üstünlüğü bütün parametrelerin aynı zamanda değişimine bakılmasıdır. Geleneksel yöntemle yapılan deneysel araştırmalarda, diğer parametrelerin sabit değerlerine karşılık bir parametre değiştirilmekte, bundan dolayı pek çok sayıda deney yapılması gerekmektedir. Optimal planlama yönteminde ise deneylerin sayısı diğer yöntemle kıyaslandığında son derece azalır. Doğruluğu ise bir o kadar artar [31].

Doğrusal ve doğrusal olmayan modellerin değişkenlerinin belirlenmesi optimal plan matrislerinin oluşturulmasıyla elde edilir. Plan matrisinin oluşturulmasında Eş. 3.3 kullanılarak değişkenlerin kodlanmış değerleri hesaplanır ve modelin oluşturulmasında bu kodlanmış değerlerden yararlanılır [31].

$$X_i = \frac{U_i - U_{i0}}{\Delta U_i} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

X_i : i parametresinin kodlaştırılmış değeri,

U_{i0} : i parametresinin ortalama değeri,

U_i : i parametresinin gerçek değeri,

ΔU_i : i parametresinin adım aralığıdır.

Parametrelerin kodlanmış değeri (+1), (-1) ve (0) olmak üzere üç değer taşıyabilir. Burada (+1) yüksek seviyeyi, (-1) düşük seviyeyi, (0) ise orta seviyeyi gösterir. Orta seviyeye aynı zamanda ortalama (merkez) veya sıfır seviyesi de denir. Bu durum deney sonuçlarının boyutsuz bir şekilde işaretlenmesini sağlar ve hesaplamayı kolaylaştırır. Plan matrisleri oluşturulurken, önce her bir parametre için değişim aralığının seçilmesi ancak deney yapanın deneyimine araştırılan sürecin

tanımlanmasına ve literatür araştırmasına bağlıdır. Plan matrisleri Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de verilmiştir. Buradaki α değerleri her bir değişken için uç noktaları belirlenmektedir [32].

Çizelge 3.1. İki faktörlü plan matrisi [32]

Deney No	X_1	X_2	X_1X_2	Y
1	1	1	1	y_1
2	-1	1	-1	y_2
3	1	-1	-1	y_3
4	-1	-1	1	y_4
5	+1,414	0	0	y_5
6	-1,414	0	0	y_6
7	0	+1,414	0	y_7
8	0	-1,414	0	y_8
9	0	0	0	y_9
10	0	0	0	y_{10}
11	0	0	0	y_{11}
12	0	0	0	y_{12}
13	0	0	0	y_{13}
14	0	0	0	y_{14}

Çizelge 3.2. Üç faktör için ikinci dereceden plan matrisi [32]

Deney No	X ₁	X ₂	X ₃	Y
1	1	1	1	y ₁
2	1	1	-1	y ₂
3	1	-1	1	y ₃
4	1	-1	-1	y ₄
5	-1	1	1	y ₅
6	-1	1	-1	y ₆
7	-1	-1	1	y ₇
8	-1	-1	-1	y ₈
9	+1,682	0	0	y ₉
10	-1,682	0	0	y ₁₀
11	0	+1,682	0	y ₁₁
12	0	-1,682	0	y ₁₂
13	0	0	+1,682	y ₁₃
14	0	0	-1,682	y ₁₄
15	0	0	0	y ₁₅
16	0	0	0	y ₁₆
17	0	0	0	y ₁₇
18	0	0	0	y ₁₈
19	0	0	0	y ₁₉
20	0	0	0	y ₂₀

Bu yöntemle istatistiksel modellerin oluşturulmasında doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon denklemleri şeklinde, birinci ve ikinci dereceden polinomlardan yararlanılır. Örneğin üç değişkenli matematiksel modelin yazılışı şu şekildedir;

Doğrusal model için;

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i \leq j}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (3.4)$$

Doğrusal olmayan model için;

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i \leq j}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i \geq j}^3 \beta_{ii} X_i^2 \quad (3.5)$$

Eşitlik yukarıda verilmiştir. Burada;

Y: Tahmin edilen cevabı,

i, j : Bir'den (1) değişken sayısı kadar değişir,

β_0 : Kaymayı,

β_i : Doğrusal olmayan modelin katsayılarını,

β_{ij} : Karesel modelin katsayılarını,

göstermektedir. Böylece iki değişkenli bir problem için cevap fonksiyonu şöyle olacaktır.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_2^2 + \beta_5 X_1 X_2 \quad (3.6)$$

Modelin katsayılarını belirlemek için araştırmacının amacı doğrultusunda bağımsız değişkenlerin her biri beş düzeyde belirlir. Her bir değişken için bu beş düzeyin değeri deneydeki değişkenlerin sayısına ve üzerinde çalışılacak aralığa bağlıdır.

Plan matrisinin kurulması Çizelge 3.3'teki ardışıkla yapılır. Araştırma bölgesi ve plan merkezi seçilir. Koordinat başlangıcı oraya yerleştirilir. Daha sonra her bir faktör için değişim aralığı seçilir. Plan merkezinin ve aralığının seçilmesi ancak deney yapanın tecrübesinden ve süreçlerin tanınmasından ileri gelir. Tasarım kuralı üç çeşit kombinasyonu içerir. Bunlar, eksen noktaları, etken noktaları ve merkez (orta) noktalarıdır. Burada eksen noktaları değerleri merkez (orta) nokta düzeyinde iken her bir değişkenin uç noktalarını içerir (alt ve üst sınır değerleri). Etken noktaları, merkezden yaklaşık eşit uzaklıktaki düzey için yapılan değerlerdir. Deneyisel hatayı azaltmak amacıyla merkez (orta) noktalarda deneyler genellikle üç veya beş kez yinelenir [31].

Çizelge 3.3. İki değişken için eksen, etken ve merkez noktaları [31]

Eksen Noktaları		Etken Noktaları		Merkez (orta) Noktalar	
X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
1,414	0	1	1	0	0
-1,414	0	1	-1	0	0
0	1,414	-1	-1	0	0
0	-1,414	-1	1	0	0
				0	0
				0	0

3.3. Box-Wilson Yöntemi ile Deney Koşullarının Belirlenmesi

Sistemdeki değişkenler, sıcaklık ve sülfürik asit derişimidir.

Sıcaklık için merkez noktası 180 °C; etken noktaları 155 ve 205 °C; adım aralığı 25'dir. Sülfürik asit derişimi (%) için merkez noktası 5; etken noktaları 2 ve 8; adım aralığı 3'dür.

Değişkenlerin kodlanmış değerleri Eş. 3.3 kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$X_1 = \frac{205 - 180}{25} = 1 \quad (\text{Sıcaklık için } +1 \text{ kodlu değer})$$

$$X_1 = \frac{180 - 180}{25} = 0 \quad (\text{Sıcaklık için } 0 \text{ kodlu değer})$$

$$X_1 = \frac{155 - 180}{25} = -1 \quad (\text{Sıcaklık için } -1 \text{ kodlu değer})$$

$$X_2 = \frac{8 - 5}{3} = 1 \quad (\text{Asit derişimi için } +1 \text{ kodlu değer})$$

$$X_2 = \frac{5 - 5}{3} = 0 \quad (\text{Asit derişimi için } 0 \text{ kodlu değer})$$

$$X_2 = \frac{2 - 5}{3} = -1 \quad (\text{Asit derişimi için } -1 \text{ kodlu değer})$$

Burada bir büyüklük derecesi olarak ifade edilen α değeri değişken sayısına bağlı olarak bulunur. “ α ” değeri değişken sayısının karakteri olarak ifade edilir. Değişken sayısı K’ya bağlı olarak “ α ” değerlerinin hesabı Eş. 3.7’de gösterilmiştir [33].

$$\begin{aligned}\alpha &= 2^{K/4}, & K < 5 \\ \alpha &= 2^{(K-1)/4}, & K \geq 5\end{aligned}\quad (3.7)$$

İki değişkenli tasarımda “ α ” değeri; $\alpha = 2^{2/4} = 1,4142$ olarak bulunur.

Çizelge 3.4. Farklı sayıdaki değişkenler için α değerleri [33]

Değişken Sayısı, K	2	3	4	5	5	6	6	7	7
Tasarım	2^2	2^3	2^4	2^5	2^{5-1}	2^6	2^{6-1}	2^7	2^{7-1}
α	1,41	1,68	2,00	2,38	2,00	2,83	2,38	3,33	2,83

Değişkenlerin bu α kod değerlerine karşılık gelen eksen noktalarını bulmak için yine aynı eşitlik kullanılır [33].

$$1,4142 = \frac{U_i - 180}{25} \quad \Rightarrow \quad U_i \cong 216 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{Sıcaklık için } \alpha \text{ değeri})$$

$$-1,4142 = \frac{U_i - 180}{25} \quad \Rightarrow \quad U_i \cong 145 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{Sıcaklık için } -\alpha \text{ değeri})$$

$$1,4142 = \frac{U_i - 5}{3} \quad \Rightarrow \quad U_i = 9,2426 \% \quad (\text{Asit derişimi için } \alpha \text{ değeri})$$

$$-1,4142 = \frac{U_i - 5}{3} \quad \Rightarrow \quad U_i = 0,7574 \% \quad (\text{Asit derişimi için } -\alpha \text{ değeri})$$

Böylece yukarda verilen eşitlikler kullanılarak tüm gerçek ve kodlu değerler bulunmuştur. Deneyler bu yöntemle Çizelge 3.5’te verilen deneysel koşullar altında

yapılmıştır. Çizelge 3.5'te görülen son beş deney orta değerlerin tekrarları olup, deneysel hatayı en aza indirmek için yapılır.

Çizelge 3.5. İkinci dereceden deney plan matrisinin gerçek ve kodlu değerleri

Deney No	Değişkenlerin Kodlanmış Değerleri		Değişkenlerin Gerçek Değerleri	
	X ₁	X ₂	Sıcaklık (°C)	Asit Derişimi (%)
1	1	1	205	8
2	1	-1	205	2
3	-1	1	155	8
4	-1	-1	155	2
5	1,414	0	216	5
6	-1,414	0	145	5
7	0	1,414	180	9,2426
8	0	-1,414	180	0,7574
9	0	0	180	5
10	0	0	180	5
11	0	0	180	5
12	0	0	180	5
13	0	0	180	5
14	0	0	180	5

3.4. En Uygun İşletim Koşullarının Belirlenmesi İçin Yöntemler

En uygun işletim koşullarının belirlenmesi için kullanılan yöntemler kuramsal ve deneysel olarak sınıflandırılabilir. Kuramsal yöntemler, maksimize yada minimize edilecek bağımlı değişkenlerle, optimum değerleri belirlenecek olan bağımsız değişkenler arasında oluşturulan doğrusal veya doğrusal olmayan fonksiyonların analitik çözümünü gerektirir. Ancak bu yöntemlerde, incelenecek olan bağımsız değişkenin sayısı arttıkça, fonksiyonun çözümünün daha zor olacağı açıktır. Bunun yanı sıra deneysel hatalardan uzak bir inceleme oluşu nedeniyle, iyi tanımlanmış bir fonksiyonun analitik çözümü ile belirlenen optimum koşullar, deney için zaman ve masraf gerektirmedikinden tercih nedenidir.

Diğer taraftan her bir parametrenin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini tam olarak değerlendirme imkanı sağlayan, ancak parametre sayısı arttıkça deney sayısının artışıyla zaman ve masrafın arttığı deneysel yöntemler, özellikle laboratuvar koşullarında sıkça uygulanmaktadır. Deneysel yöntemlerin bu sakıncalarını ortadan kaldırmak üzere araştırmacılar, istatistiksel analize dayanan ve deney sayısını azaltmayı amaçlayan etkili deney yöntemleri geliştirmişlerdir. Bu incelemenin ışığı altında deneysel yöntemler aktif deneyleme ve pasif deneyleme olarak sınıflandırılabilir. Aktif deneyleme; parametrelerden birinin değişen değerlerinde diğerinin sabit tutularak bağımlı değişkenlerin optimum değerlerini belirlemeye dayanır. Bu yöntem, parametre sayısı arttıkça deney sayısının artışı ve parametrelerin değişiminin etkilerini ortaya koyamayışı nedeniyle zayıf kalmaktadır [34].

Son yıllarda bağımlı ve bağımsız değişkenler arasında regresyon modelinin deneysel yöntemlerle tanımlanması (pasif deneyleme) ve istatistiksel analiz yöntemleriyle test edilmesine dayalı optimizasyon yöntemlerinde gelişme göstermektedir. Pasif deneyleme, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki doğrusal ve doğrusal olmayan fonksiyonların, oluşturulan deney tasarım matrisine göre yapılan ardışık deneylerden belirlenmesine dayalıdır. Bu yöntem, aktif deneye göre deney sayısı azaltıldığında en uygun değerlerin daha doğru bulunması açısından kullanışlıdır [35].

Bu çalışmada sabit sıvı/katı oranında furfural üretim miktarına etki eden sıcaklık ve sülfürik asit derişimlerinin en uygun değerlerinin belirlenmesinde pasif deneylemeye dayalı istatistiksel analiz yöntemlerinden olan cevap yüzeyi yöntemi kullanılmıştır.

3.5.Cevap Yüzeyi Yöntemi

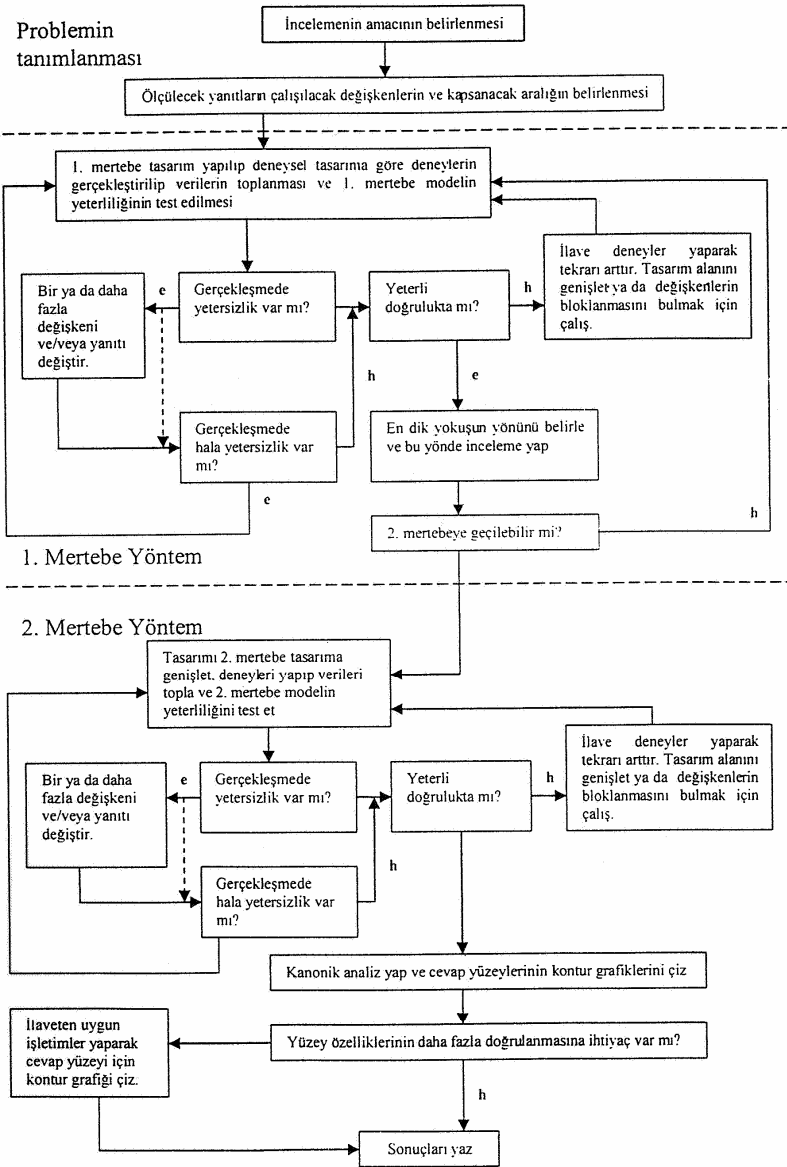
Şekil 3.1’de bir blok diyagram şeklinde sunulan cevap yüzeyi yöntemi, bir yada daha fazla ölçülebilen değişkenle, girdi değişkenleri arasındaki regresyon modelinin deneysel olarak tanımlanması ve bu modele göre bağımsız değişkenin en yüksek ve en düşük seviyeleri arasında bağımlı değişkenin cevap yüzeyinin incelenmesine dayanır. Yöntemin uygulanması için gerekli adımlar blok diyagram üzerinde gösterilmiştir [34].

Blok diyagramından da görülebileceği gibi bu yöntem, tasarım deneyleri ve çözümleme basamaklarından oluşmaktadır. Yöntemin uygulamasına, incelemenin amacının, yani optimizasyonun hedefinin belirlenmesiyle başlanır. Optimizasyonun amacı genelde, yatırım maliyetini ve işlem giderlerini en aza indirmek, ürün verimini ve kalitesini arttırmaktır. Ardından da bu amacı gerçekleştirirken incelenecek değişkenlerin, ölçülecek cevapların ve değişkenlerin inceleme aralığının belirlenmesi gerekir. Bu adımda optimize edilecek olan amaç değişkeni yada değişkenlerine etki eden parametrelerin neler olduğu ve bu parametrelerin değerinin hangi aralıkta inceleneceği ortaya koyulmalıdır. Daha sonra 1. yada 2. mertebe yöntemi uygulanır. Eğer amaç değişkenine etki eden parametrelerin optimum değerleri hakkında hiçbir ön bilgi yoksa 1. mertebe yöntemi uygulanır. 1. mertebe yönteminin uygulanması sırasında amaç bağımlı değişkeni, bu değişkene etki eden bağımsız değişkenlere bağlayan 1. mertebeden bir model oluşturmaktır. Hesaplamalarda kolaylık sağlaması amacıyla parametrelerin +1, 0, -1 olarak kodlanmış değerleri kullanılır [34].

Oluşturulan model temelde, bağımsız değişkenin 1. mertebeden ana etkilerini içermekle birlikte, araştırmacının seçimine bağlı olarak, parametrelerin ikili yada daha fazla etkileşim terimlerini de içerebilir. Ancak oluşturulan modelde göz önüne alınacak etki sayısı arttıkça, belirlenmesi gereken model katsayısının artması nedeni ile gerçekleştirilecek deney sayısının da artacağı bir gerçektir. Bu artış hiçbir zaman aktif deneylemede gerek duyulan deney sayısından fazla olamayacaktır. Oluşturulan 1. mertebeden bu regresyon modelin çözümü, model parametrelerinin ardışık deneyleme ile belirlenmesini gerektirir [34].

Regresyon modelinin katsayılarını belirlemek üzere, deney tasarım matrisi verileri en küçük kareler yöntemine göre aşağıdaki matris formundaki eşitlik kullanılarak değerlendirilir.

$$B = (X^*.X)^{-1}X^*.Y \quad (3.8)$$



Şekil 3.1. Cevap yüzeyi yönteminin blok diyagramı [33]

4.DENEYSEL ÇALIŞMA

Şeker pancarı küspesinden furfural üretimine sıcaklık, sülfürik asit derişimi ve sıvı/katı oranının (asit/şeker pancarı küspesi) etkilerinin incelendiğı bu çalışma, Box-Wilson deneysel tasarım yöntemiyle yapılmıştır. Deneysel çalışma aşağıdaki işlemlerle gerçekleştirilmiştir.

4.1.Ön İşlemler

4.1.1.Öğütme

Şeker pancarı küspeleri asidik hidroliz sırasında, sülfürik asidin polimerik yapıya daha kolay ulaşabilmesi amacıyla öğütülmüştür. Çekiçli değirmende yapılan öğütme işleminin ardından yapılan elek analizi sonucunda 24/42 mesh aralığında kalan kısım deneylerde kullanılmıştır. Elek analizi yapılmasının nedeni, boyut dağılımı belli olan örnek ile deneylere başlayarak asidik hidroliz basamağında homojen bir etkileşimin sağlanmasıdır. Bu boyut, küçük boyutların lapalaşması, büyük boyutlarda verimin düşmesi nedeniyle literatür bilgileri de göz önüne alınarak seçilmiştir [26].

4.1.2.Sıvı/katı oranının belirlenmesi

Bu kısımda öncelikle farklı sıvı/katı oranlarında çalışılmış ve ŞPK'nın asidi çok emmesinden dolayı hidroliz yapılabilecek en düşük sıvı/katı oranının 10 olduğu belirlenmiştir. Sekiz farklı sıvı/katı oranında 0,5 g kuru ağırlık ve % 5'lik sülfürik asitle bir saat boyunca yapılan hidroliz sonucu en uygun sıvı/katı oranı 16 (mL/g) olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Sıvı/katı oranının belirlenmesi

Sıvı/katı oranı (mL/g küspe)	1 mL'lik çözeltideki ksiloz miktarı (mg)
10	14,1756
12	15,6734
14	15,9915
15	16,0578
16	16,4024
18	14,9709
20	13,8044
25	12,5054

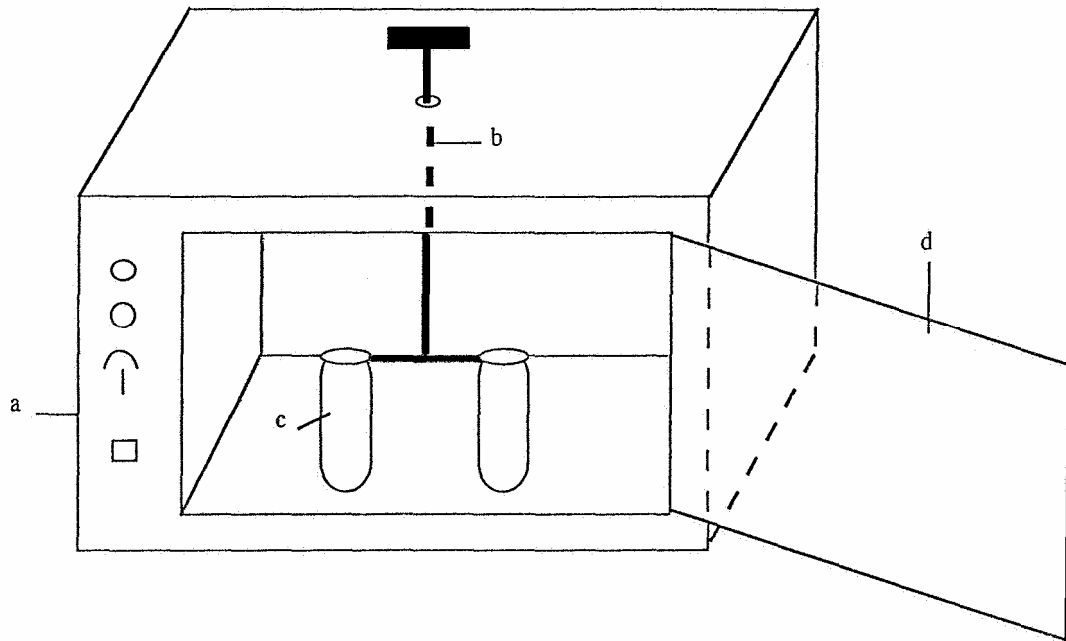
4.2. Asidik Hidroliz Deneylerinin Yapılışı

Bu aşamada şeker pancarı küspeleri 0,875 g (kuru baz) tartılarak vida kapaklı cam tüplere konulmuştur. Box-Wilson furfural üretim tasarım matrisinde (Bkz. Çizelge 3.5) belirtilen derişimlerdeki sülfürik asitlerden 14 mL (sıvı/katı oranı = 16) eklenmiştir. Asit çözeltilerinin derişimi EK-2'deki gibi ayarlanmıştır. Tüplerin sızdırmazlığını sağlamak amacıyla tüp kapaklarının iç yüzeylerine teflon conta geçirilmiş, tüplerin ağızları da teflon bant ile sıkıca sarılmıştır. Toplam 14 deney olduğu için hazırlanan 14 tüp, suyun kaynama sıcaklığında (98-100 °C'de) su banyosunda 4 saat tutulup, ŞPK'nin pentozlarına hidrolizlenmesi sağlanmıştır. Sülfürik asit ile lignoselüloz (ŞPK) etkileşimini arttırmak ve homojenliği sağlamak amacıyla tüpler 15 dakikada bir çalkalanmış, ŞPK'lerinin tüp içerisinde yükselip etkileşimi azaltması engellenmiştir. 4 saatin sonunda tepkimeyi sonlandırmak için tüpler soğuk su banyosuna aktarılmışlardır. Hemiselüloz hidrolizinden elde edilen şeker (ksiloz) çözeltisi, hidrolize olmuş ŞPK'den süzme işlemi ile ayrılmıştır. Bu çözelti furfural eldesi ve indirgen şeker analizi için kullanılmıştır.

4.3. Asidik Hidroliz Çözeltisinden Furfural Elde Edilmesi

Deneylerde 1,5 cm çapında 8 cm boyundaki çelik tüpler, kesikli reaktör olarak kullanılmıştır. Çelik reaktörler ve parçaları EK-3'de gösterilmektedir. Reaktörlere deney numarasına göre asidik hidroliz çözeltilerinden 1,5 mL koyulmuş üzerlerine

3'er mL o-nitrotoluen eklenmiştir. Reaktörlerin vidalı kapaklarının içi teflon bant ile sarılmıştır. Reaktörlerin ağzına sızdırmazlığı sağlayan teflon conta yerleştirilip reaktörlerin vidalı kapakları sıkıca kapatılmıştır. Daha sonra reaktörler belirlediğimiz sıcaklığa daha önce getirilmiş etüve konulmuştur. Etüvün sıcaklığı istediğimiz sıcaklığa geldikten 5 dakika sonra deney süresi başlatılmıştır. Reaktörler 1 saat süreyle her 5 dakikada bir birer dakika dışarıdan aşağı yukarı çalkalanmıştır. 1 saatin sonunda etüvün kapağı açılıp, reaktörler 3-4 dakika boyunca soğuk su banyosunda tutulmuştur. Daha sonra reaktörler 5 dakika boyunca yukarı aşağı çalkalanmıştır. Çalkalanan reaktörler 5 dakika boyunca akan suyla soğutulmuş ve daha sonra reaktörler tüplere boşaltılmıştır. Tüplerdeki sıvı, iki fazdan oluşmaktadır. Altta o-nitrotoluen fazı, üstte sulu faz bulunmaktadır. Alt fazın hacmi belirlendikten sonra bu iki faz birbirinden ayrılmış ve o-nitrotoluen fazında bulunan furfural derişimi analiz edilerek belirlenmiştir. Her noktada ikişer çalışma yapılmıştır. Deney düzeneğinin şematik görünümü Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Deney düzeneğinin şematik görünümü; a) Etüv, b) Karıştırma sistemi, c) Reaktör, d) Etüvün kapağı

4.4. Analiz Yöntemleri

4.4.1. Şeker pancarı küspesindeki nem analizi

Şeker pancarı küspesindeki nem miktarının bulunması için küspe 0,5-1 g arasında tartılmıştır. Daha sonra 4 saat boyunca 105 °C lik etüvde sabit tartıma getirilmiştir. Etüvden çıkan küspe desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Bu işlem içinde uçucu maddeler bulunduğu için küspedeki kayıp, uçucu maddeler olarak aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Uçucu madde} = \text{Ağırlık kaybı} / \text{Örnek ağırlığı} \quad (4.1)$$

Etüve konulmadan önce küспенin ağırlığı: 0,5776 g

Etüvden alındıktan sonra küспенin ağırlığı: 0,5236 g

Bu verilerle Eş. 4.1 kullanılarak şeker pancarı küspesi örneğinde % 9,34 nem bulunmuştur. Deneysel çalışmalar kuru baz temel alınarak yapılmıştır.

4.4.2. Pentozan analizi

Pentozan analizinde kullanılan yöntemin temeli şeker pancarı küspesindeki pentozanların derişik HCl kullanılarak furfurala dönüştürülmesi ve distilat şeklinde toplanan furfuralın spektrofotometrik olarak orsinol-demir-3-klorür tayinine dayanmaktadır [36].

Pentozan tayininin analiz yöntemi EK-4’de, deney düzeneği EK-5’de, hesaplamaları ise EK-6’da verilmiştir.

Bu çalışmanın sonucunda şeker pancarı küspesinde % 25,02 oranında pentozan bulunduğu saptanmıştır.

4.4.3. DNS yöntemiyle ksiloz analizi

Toplam indirgen şeker ksiloz cinsinden hesaplanmıştır.

DNS belirtecini hazırlanması

1 g 3,5 dinitro salisilik asit, 0.2 g fenol, 20 g Rochelle tuzu 100 mL'lik balon joje içinde bulunan % 1' lik NaOH çözeltisinde çözülmüştür. Hazırlanan bu çözelti DNS belirteci olarak adlandırılır.

Asidik hidroliz çözeltilerinin analize hazırlanması

ŞPK'nın asidik hidrolizi sonucu elde edilen şeker (ksiloz) örnekleri oda sıcaklığına getirildikten sonra iyice çalkalanarak 1 mL' si 50 mL'lik balon jodelerde saf suyla seyreltilmiştir. Bu çözeltiler saklama kaplarında buzlukta analiz için saklanmıştır. Analiz yapılacağı zaman buzları çözülüp iyice çalkalanan ve 20 °C'ye getirilen çözeltilerden deney tüplerine 1'er mL örnek alınmış ve üzerlerine 3'er mL DNS belirteci eklenmiştir. Tüpler çalkalandıktan sonra 5 dakika 100 °C' de kaynayan su banyosunda bekletilmişlerdir. Su banyosundan alınan örnekler saf su ile 20 mL' ye seyreltilip çalkalandıktan sonra 550 nm de kaynak örneğe karşın absorbans değerleri okunmuştur. Referans çözelti olarak 1 mL saf su, standart olarak farklı derişimlerde saf ksiloz kullanılmıştır ve seyreltilen hidroliz çözeltileriyle aynı işlemlerden geçirilmişlerdir. 550 nm' de absorbans değerleri okunmuştur.

Ksiloz derişimi bilinen çözeltilerin absorbans değerlerinden absorbans ksiloz derişimi kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Bu doğrunun denklemi MS Excel programı ile bulunmuştur. Böylece elde edilen absorbans değerleri doğru denkleminde yerine konularak furfural derişimleri hesaplanmıştır. Ksiloz için kalibrasyon eğrisi EK-7'de ve asidik hidroliz çözeltilerinin ksiloz hesaplamaları EK-8'de verilmiştir.

4.4.4.Furfural analizi

Furfural analizi Tappi'nin pentozan tayini [36] yönteminin modifikasyonu ile yapılmıştır.

Örnek hazırlanması

Yapılan furfural üretim deneyleri sonucu elde edilen örneklerin o-nitrotoluen fazından 0,5 mL alınarak saf su ile 5 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler furfuralın su fazına geçmesi için 1 dakika hızlıca yukarıdan aşağıya çalkalanmıştır. Oluşan su fazının berrak bir çözelti haline gelmesi için bir süre beklenmiştir. Su fazından 1 mL alınarak üzerlerine 5 mL orsinol belirteci eklenip, tüpler çalkalanmıştır. Çözeltiler 25 °C su banyosunda 1 saat bekletildikten sonra üzerlerine 4 mL etanol eklenip, tekrar su banyosunda bekletilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin absorbansları referansa karşı 630 nm'de ölçülmüştür.

Standart örnek hazırlanması

1 mL furfural test tüpüne alınıp, o-nitrotoluen ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Bundan da 0,5 mL alınarak o-nitrotoluen ile 5 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan son tüpten de 0,1, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00 mL alınarak ayrı tüplere konulmuştur. O-nitrotoluen ile 1'er mL'ye tamamlandıktan sonra bunlardan da 0,5 mL alınıp saf su ile 5 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde seyreltilmiş olan örnekler 1 dakika hızlıca çalkalandıktan sonra oluşan su fazından 0,25 mL alınıp, saf su ile 1 mL'ye tamamlanmıştır. Üzerlerine 5 mL orsinol belirteci eklenmiştir. 1 saat su banyosunda tutulduktan sonra üzerlerine 4 mL etanol eklenip, 1 saat daha su banyosunda bekletilmiştir. Referans çözelti için 0,5 mL o-nitrotoluen alınıp saf su ile 5 mL'ye tamamlanmış ve tüp 1 dakika hızlıca çalkalanmıştır. Oluşan su fazından 1 mL alınıp, üzerine 5 mL orsinol belirteci eklenmiş ve su banyosundaki aynı işlemlerden geçirilmiştir.

Furfural derişimi bilinen çözeltilerin absorbans değerlerinden absorbans furfural derişimi kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Bu doğrunun denklemi MS Excel

programı ile bulunmuştur. Böylece elde edilen absorbands değerleri doğru denkleminde yerine konularak furfural derişimleri hesaplanmıştır. Furfural için kalibrasyon eğrisi ve hesaplamaları EK-9'da, örneklerden elde edilen furfural miktarının hesaplanması EK-10'da verilmiştir.

4.5.Optimum Noktada Yapılan Çalışmalar

Design Expert 7.02 istatistiki bilgisayar programına göre belirlenen optimum asit derişiminde 1, 2, 3 ve 4 saatlik hidroliz deneyleri yapılmıştır. 4 saatlik hidroliz çözeltilerinden 4 ayrı tüpte hazırlanmıştır. Bu çözeltilerle Design Expert 7.02 istatistiki bilgisayar programıyla belirlenen optimum sıcaklık noktasında furfural üretilmiştir. Optimum noktada yapılan çalışmadaki ksiloz ve furfural miktarları daha önce kullanılan aynı yöntemlerle analiz edilmiştir. Optimum noktada hidroliz için veriler ve hesaplamaları EK-11'de, optimum noktada furfural üretimi için veriler ve hesaplamaları EK-12'de verilmiştir.

5.DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

5.1.Deney Sonuçları

Şeker pancarı küspesinden furfural üretiminin incelendiği bu çalışmada sıvı/katı oranı farklı sıvı/katı oranlarında (10, 12, 14, 15, 16, 18, 20, 25) yapılan hidroliz sonucu belirlenmiştir. Bu hidroliz çözeltilerindeki toplam indirgen şeker ksiloz cinsinden hesaplanmıştır. En yüksek ksiloz verimi elde edilen sıvı/katı oranı 16 olarak bulunmuştur. Deneylerin devamında kullanılmak üzere sıvı/katı oranı 16 olarak seçilmiştir.

Sıcaklık ve sülfürik asit derişimi parametrelerinin çalışma aralıkları ön çalışmalar ve literatür bilgileri göz önüne alınarak, uç noktalar ise bir istatistiksel optimizasyon yöntemi olan Cevap Yüzeyi Yöntemi ile belirlenmiştir. Çalışılan noktalar Çizelge 5.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1. Deney parametrelerinin gerçek ve kodlanmış değerleri

	Kodlanmış Değerler ve Gerçek Değerler				
Kodlanmış Değerler	$\alpha = -1,4142$	-1	0	1	$-\alpha = 1,4142$
Sıcaklık	145	155	180	205	216
Asit Derişimi	0,7574	2	5	8	9,2426

Deney tasarım yönteminde kullanılan bağımlı değişken furfural üretim hızıdır. Bağımsız değişkenler ise sıcaklık ve sülfürik asit yüzdesidir.

Furfural üretim hızı: Y (mg furfural /mg ksiloz-saat)

Sıcaklık: X_1 (°C)

Sülfürik asit yüzdesi: X_2 (%)

Deneylerin başında yapılan asidik hidroliz çalışmalarından ksiloz elde edimi hesaplamaları EK-7 ve EK-8’de, furfural hesaplamaları EK-9 ve EK-10’da verilmiştir.

Furfuralın özütlenmesinde yüksek dağılma kat sayısına sahip olduğu için o-nitrotoluen kullanılmıştır. O-nitrotoluen 170 °C’de 8,4 dağılma katsayısına sahiptir. Deney sırasında 1,5 mL hidroliz çözeltisi, 3 mL o-nitrotoluen kullanıldığı için o-nitrotoluen hacmi, hidroliz çözeltisinin hacminin iki katıdır. Bu durumda furfural o-nitrotoluen içerisinde suya göre 16,8 kat daha fazla çözünür. Dolayısıyla sulu fazdaki furfural miktarını ihmal edilip, furfuralın tamamen o-nitrotoluen kısmında bulunduğu kabul edilmiştir. Reaktörlerden çıkan o-nitrotoluen hacimleri ölçülmüş ve bu değerler EK-10’daki hesaplamalarda kullanılmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Hesaplanan furfural değerleri

Deney No	Sıcaklık (°C) (X ₁)	Asit derişimi (%) (X ₂)	Furfural (mg furfural/saat)	1,5 mL 'deki ksiloz miktarı (mg)	Furfural üretim hızı (mg furfural/mg ksiloz-saat) (Y)	Ksilozun furfurale dönüşüm Yüzdesi (%)
1	205	8	2,1787	34,9385	0,0624	9,74
2	205	2	1,9301	34,3421	0,0562	8,71
3	155	8	3,2145	34,4415	0,0933	14,58
4	155	2	2,6435	33,4473	0,0790	12,35
5	216	5	1,9999	32,5526	0,0614	9,60
6	145	5	3,2442	30,4650	0,1065	16,64
7	180	9,2426	2,0476	30,3656	0,0674	10,54
8	180	0,7574	1,4005	26,1902	0,0551	8,36
9	180	5	3,1202	31,4591	0,0992	15,50
10	180	5	3,0010	29,7691	0,1008	15,75
11	180	5	2,6911	26,6873	0,1008	15,76
12	180	5	2,9057	29,3714	0,0989	15,46
13	180	5	2,7746	27,6814	0,1002	15,66
14	180	5	3,0133	28,7750	0,1047	16,36

5.2. Model Denklemi

Design Expert 7.02 bilgisayar programı lineer olmayan regresyon analizini (Quadratic vs. 2FI) model için uygun olarak seçmiştir. Program tarafından furfural üretim hızını maksimum yapan denklem bilgisayar programının “Anova” bölümünden elde edilmiştir. Anova, sistem değişkenlerinin analizinin yapıldığı kısımdır. Her bir değişken için istatistiksel tanım sağlar. Anova testinde sistem için seçilen modele ait bilgiler bulunur. Seçilen sistem modeli için model denkliğini ve bu denklikteki terimlerin katsayılarını verir. Her bir parametre ve model için F değeri ve prob değerlerini içerir. Parametrelerin modeldeki değerlerini gösterir ve bunlar arasında ihmal edilebilecek terimleri gösterir. Bilgisayar programından elde edilen veriler EK-13’de verilmektedir. Anova testinden elde edilen model denkleminin elemanlarının incelenmesi Çizelge 5.3’de gösterilmektedir.

Çizelge 5.3. Model denkleminin elemanları

Kaynak	F-değeri	p-değeri Prob>F
Model	257,15	< 0,0001
A-sıcaklık	421,02	< 0,0001
B-asit derişimi	44,83	0,0002
AB	4,10	0,0776
A ²	126,79	< 0,0001
B ²	721,52	< 0,0001
Uyum eksikliği	0,79	0,5494

Modelin F-değerinin 257,15 olması modelin önemli olduğunu gösterir. Bu büyüklükteki Model F-değerinin hatalı gerçekleşmesi ancak % 0,01 ihtimalle olabilir. “Prob>F” değerlerinin 0,0500’dan küçük olması model terimlerinin önemli olduğunu gösterir. Bu durumda A, B, A² ve B² önemli terimlerdir. Değeri 0,1000’dan büyük model terimleri önemli değildir. F-değerinin uyum eksikliğinin 0,79 değeri F-değerinin uyum eksikliğinin kuramsal hataya göre önemsiz olduğunu gösterir.

F-değeri uyum eksikliğinin önemsiz olması modelin uyumlu olması açısından istenilen bir durumdur.

Furfural üretim hızı için model denklemi;

$$Y = -0,30914 + 4,30109 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 + 0,028420 \cdot X_2 - 2,70000 \cdot 10^{-5} \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,31827 \cdot 10^{-5} \cdot X_1^2 - 2,19807 \cdot 10^{-3} \cdot X_2^2$$

$$(R^2 = 0,9938)$$

Burada;

Y: Furfural üretim hızı (mg furfural/mg ksiloz-saat)

X₁: Sıcaklık °C, (A)

X₂: Asit derişimi (%), (B)

Bulunan bu denklemde furfural üretim hızı; sıcaklığın ve sülfürik asit derişiminin fonksiyonu olarak bulunmuştur. Bu denklemde “-0,30914” değeri standart sapmayı göstermektedir. Program tarafından furfural üretim hızı için X₁, X₂, X₁² ve X₂² terimlerinin model için önemli olduğu ortaya çıkmıştır. Program X₁ * X₂ teriminin model tarafından ihmal edilebilir olduğunu göstermiştir.

Bu terimi ihmal edersek model şu şekli alır;

$$Y = -0,30914 + 4,30109 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 + 0,028420 \cdot X_2 - 1,31827 \cdot 10^{-5} \cdot X_1^2 - 2,19807 \cdot 10^{-3} \cdot X_2^2$$

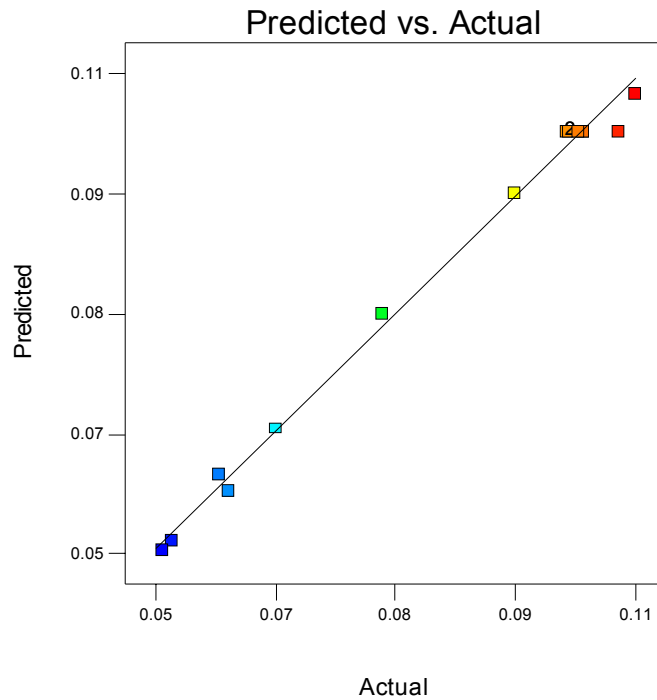
Bu eşitlikte furfural üretim hızına etki eden değişkenler sıcaklık ve asit derişimi olarak bulunmuştur.

Modelin korelasyon katsayısı, R²'nin değerinin 0,7 ile 1,0 arasında olması modelin doğruluğu hakkında bilgi vermektedir [37]. Çözüm sonucu modelden elde edilen korelasyon katsayısı R²=0,9938 olarak bulunmuştur. Bu sonuç modelden hesaplanan değerlerle deneysel değerler karşılaştırıldığında, deneysel sonuçların kabul edilebilir

bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca program tarafından tahmin edilen $R^2=0,9798$, ayarlanan $R^2=0,9900$ olarak bulunmuştur. Bu değerler birbirleriyle uyumludur.

5.3. Modelden Hesaplanan Değerlerle Deneysel Değerlerin Karşılaştırılması

Modelden hesaplanan değerlerle (predicted) deneysel değerlerin (actual) karşılaştırılması Şekil 5.1’de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Furfural üretim hızı (mg furfural/mg ksiloz-saat) için modelden hesaplanan değerlere (predicted) karşı deneysel değerlerin (actual) grafiği

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi modelden hesaplanan değerlerle deneysel değerler diyagonal üzerinde veya diyagonale çok yakın çıkmıştır. Bu sonuç deneysel değerlerle model tarafından hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğunu göstermektedir.

Program tarafından her nokta için modelden hesaplanan değerlerle deneysel değerlerin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu veriler Çizelge 5.4’de gösterilmektedir.

Bu çizelgede ayrıca % hata oranı verilmiştir. Hata oranı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\%Hata = \frac{Y_{model} - Y_{deneysel}}{Y_{deneysel}} * 100 \quad (5.1)$$

Çizelge 5.4. Furfural üretim hızı (mg furfural/mg ksiloz-saat) için modelden hesaplanan değerlerle deneysel değerlerin karşılaştırılması

Deney No	Sıcaklık (°C)	Asit derişimi %	Furfural Üretim Hızı (Deney) (mg furfural/mg ksiloz-saat)	Furfural Üretim Hızı (Model) (mg furfural/mg ksiloz-saat)	% Hata
1	205	8	0,0624	0,0610	-2,24
2	205	2	0,0562	0,0556	-1,07
3	155	8	0,0933	0,0940	0,75
4	155	2	0,0790	0,0805	1,90
5	216	5	0,0614	0,0628	2,28
6	145	5	0,1065	0,1049	-1,50
7	180	9,2426	0,0674	0,0679	0,74
8	180	0,7574	0,0551	0,0545	-1,09
9	180	5	0,0992	0,1008	1,613
10	180	5	0,1008	0,1008	0,00
11	180	5	0,1008	0,1008	0,00
12	180	5	0,0989	0,1008	1,92
13	180	5	0,1002	0,1008	0,60
14	180	5	0,1047	0,1008	-3,72

5.4. Optimum Koşulların Belirlenmesi

Kullanılan Design Expert 7.02 istatistiki paket programı, furfural üretim hızını maksimum yapan sıcaklık ve asit derişimini belirlemiştir. Bu değerler şöyledir;

Furfural üretim hızı: 0,1077 (mg furfural /mg ksiloz-saat)

Sıcaklık: 157,49 °C

Asit derişimi: % 5,50

5.5. Optimum Koşullarda Hidroliz ve Furfural Üretimi

Design Expert 7.02 istatistiki paket programı tarafından bulunan optimum asit derişimi olan % 5,50'de, 1, 2, 3 ve 4 saat boyunca hidroliz çalışmaları yapılmıştır. 4 saatlik hidroliz çalışmasında üç farklı tüp kullanılmıştır.

Bu çalışmaların hesaplamaları EK-11'de verilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.5'de gösterilmektedir.

Çizelge 5.5. Optimum sülfürik asit yüzdesiyle yapılan hidroliz çalışması sonucu elde edilen ksiloz miktarları

Hidroliz süresi (saat)	1 mL 'deki ksiloz miktarı (mg)
1	20,4165
2	22,5811
3	24,3522
4 (1)	26,3200
4 (2)	24,7458
4 (3)	27,6319

Bu sonuçlara göre hidroliz süresi arttıkça üretilen ksiloz miktarı da artmaktadır.

4 saatlik hidroliz çalışmasından elde edilen hidroliz çözeltileriyle Design Expert 7.02 istatistiki paket programı tarafından bulunan optimum sıcaklık olan 157,49 °C'de furfural üretilmiştir.

Optimum noktada yapılan furfural üretiminin hesaplamaları EK-12'de verilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 5.6. Optimum noktada yapılan furfural üretim sonuçları

Deney No	Tüp No	toplam furfural (mg furfural /saat)	1,5 mL'deki ksiloz miktarı (mg)	furfural üretim hızı (mg furfural/mg ksiloz-saat)	Ksilozun furfurale dönüşüm yüzdesi (%)
1	4 (1)	4,3964	39,4801	0,1114	17,40
2	4 (1)	4,3237	39,4801	0,1095	17,11
3	4 (2)	3,9843	37,1186	0,1073	16,77
4	4 (2)	4,2267	37,1186	0,1139	17,79
5	4 (3)	4,5419	41,4479	0,1096	17,12
6	4 (3)	4,5176	41,4479	0,1090	17,03

Bu çalışma sonucu elde edilen furfural üretim hızlarının ortalaması 0,1101 (mg furfural/mg ksiloz-saat)'dir. Bu sonuç furfural üretim hızı için bilgisayar programı tarafından bulunan optimum furfural hızı olan 0,1077 (mg furfural /mg ksiloz-saat) değeri ile uyushmaktadır.

5.6. Cevap Yüzeyi Eğrileri

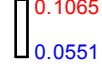
Design Expert 7.02 istatistiksel paket programıyla yardımıyla sıcaklık ve asit derişimi değişiminin incelendiği cevap yüzeyi (response surface) eğrileri elde edilmiştir.

Bu tür eğrilerde x, y koordinat eksenleri bağımsız değişkenlerin değerini, z koordinat ekseni bağımlı değişkenin değerini göstermektedir. Burada z ekseninde, furfural üretim hızının değişimi, x ve y ekseninde sabit olmayan bağımsız değişkenlerin değerleri gösterilmektedir.

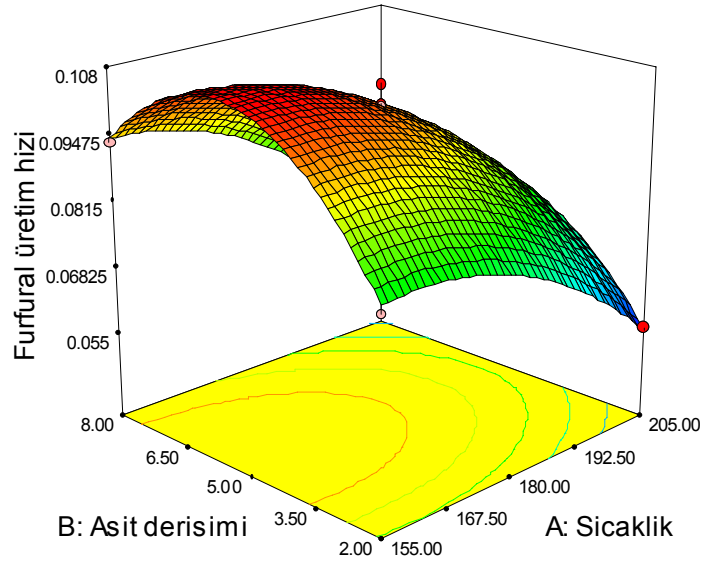
Üç boyutlu cevap yüzeyi eğrisi Şekil 5.2'de, iki boyutlu cevap yüzeyi eğrisi ise Şekil 5.3'de gösterilmektedir.

Design-Expert® Software

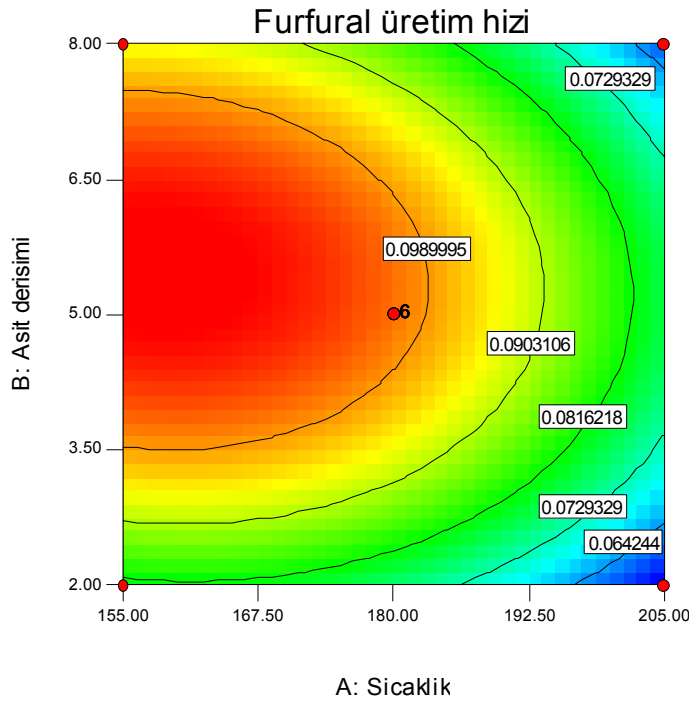
Furfural üretim hızı



X1 = A: Sıcaklık
X2 = B: Asit derisimi



Şekil 5.2. Furfural üretim hızı (mg furfural/mg ksiloz-saat) için sıcaklık ve asit derişimi değişiminin üç boyutlu gösterimi



Şekil 5.3. Furfural üretim hızı (mg furfural / mg ksiloz-saat) için sıcaklık ve asit derişimi değişiminin contour plot gösterimi

Sıcaklık ve asit derişiminin furfural üretim hızı üzerindeki etkilerine bakılırsa, asit derişimi % 5,5, sıcaklık 157 °C civarında iken furfural üretim hızının en fazla olduğu gözlemlenmektedir. Sabit sıcaklıkta asit derişimi arttıkça furfural üretim hızı artmakta, asit derişimi % 5,5 civarında iken furfural üretim hızı en yüksek değeriine ulaşmakta, asit derişimi daha fazla arttığında furfural üretim hızı azalmaktadır. Sabit asit derişiminde ise sıcaklık arttırıldıkça furfural üretim hızı artmakta, sıcaklık 157 °C civarında iken furfural üretim hızı en yüksek seviyesine ulaşmakta, bu sıcaklıktan daha düşük seviyelere gidildikçe furfural üretim hızı düşmektedir.

6.SONUÇ VE ÖNERİLER

Furfuralın şeker pancarı küspesinden iki kademeli ve sıvı özütlemeli yolla üretimi ve üretim parametrelerinin geliştirilmesi için sıcaklık ve sülfürik asit derişimi değerleri Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi kullanılarak en iyi üretim koşullarının belirlenmesi araştırılmıştır.

Şeker pancarı küspesinde pentozan içeriğı % 25,02 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre şeker pancarı küspesi furfural üretimi için uygun bir hammaddedir.

Farklı sıvı/katı oranlarında (10, 12, 14, 15, 16, 18, 20, 25 (mL/g)) hidroliz yapılmıştır. Hidroliz çözeltilerindeki toplam indirgen şeker ksiloz cinsinden hesaplanmıştır. En yüksek ksiloz verimini veren sıvı/katı oranının 16 (mL/g) olduğu belirlenmiştir. Bu sonuca göre deneylerde sıvı/katı oranı sabit 16 (mL/g) alınmıştır. Box-Wilson deneysel tasarım yöntemine göre deney parametreleri belirlenmiştir. Bu değerler sıcaklık için; 145, 155, 180, 205, 216 °C ve asit derişimi için; % 0,7574, 2, 5, 8, 9,2426 olarak bulunmuştur.

Deney verileri Design Expert 7.02 istatistiki bilgisayar programında yerine konulmuş ve furfural üretim hızını sıcaklık ve sülfürik asit derişimi parametrelerine bağılı değışimini içeren model elde edilmiştir.

Furfural üretim hızı (mg furfural/mg ksiloz-saat) için model denklemi;

$$Y = -0.30914 + 4.30109 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 + 0.028420 \cdot X_2 - 1.31827 \cdot 10^{-5} \cdot X_1^2 - 2.19807 \cdot 10^{-3} \cdot X_2^2$$

Burada;

Y: Furfural üretim hızı (mg furfural/mg ksiloz-saat)

X₁: Sıcaklık (°C)

X₂: Asit derişimi (%)

Üretilen modelin korelasyon katsayısı (R^2) 0,9938 olarak bulunmuştur. Doğruluk derecesinin yüksek olması modelin deneysel sonuçlara uygun olduğunu göstermektedir.

Design Expert 7.02 istatistiki bilgisayar programı tarafından en yüksek furfural üretim hızı $Y=0,1077$ (mg furfural /mg ksiloz-saat) olarak bulunmuştur. Furfural üretim hızını en yüksek yapan optimum sıcaklık $157,49\text{ }^{\circ}\text{C}$, sülfürik asit derişimi % 5,50 olarak bulunmuştur. % 5,50'lik sülfürik asitle 1, 2, 3 ve 4 saat süresince yapılan hidroliz çalışması sonucu hidroliz süresi arttıkça ksiloz miktarının arttığı gözlemlenmiştir. 4 saatlik hidroliz sonucu elde edilen çözeltilerle optimum sıcaklık olarak bulunan $157,49\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan furfural üretimi sonucu furfural üretim hızı ortalaması $0,1101$ (mg furfural/mg ksiloz-saat) olarak bulunmuştur. Bu sonuç Design Expert 7.02 istatistiki bilgisayar programı tarafından bulunan en yüksek furfural üretim hızı $Y=0,1077$ (mg furfural /mg ksiloz-saat) ile uyumludur.

Şeker pancarı küspesinden furfural üretimi tek kademeli tepkime ile de yapılabilir. Fakat tek kademeli tepkime ile üretimde küspeler furfuralla etkileşim içinde bulunacaklardır. Bu furfuralı küspeden ayırmak zor olduğu için küspeler daha sonra başka amaçlarla kullanılamayacaklardır. İki kademeli tepkime ile furfural üretimindeyse hidroliz çalışmasından sonra süzülen küspeler selüloz üretimi ve yakıt olarak kullanılabilirler.

Furfural üretimi sonucu elde edilen furfural ortamdan buharlaştırılarak da uzaklaştırılabilir. Kayıp tepkimeleri sadece sıvı fazda gerçekleştiği için furfuralın tepkime kabında kayıp tepkimelerine uğraması bu yolla engellenebilir. Fakat buharlaştırılan furfuralın yoğunlaştırıldığında kendisiyle tepkimeye girip kayıp tepkimesine uğraması mümkündür. Ayrıca furfuralın üretilir üretilmez buharlaştırılması fazladan enerji gerektirdiği için maliyeti yüksektir. Furfural-su karışımının kaynama noktası ($97,85\text{ }^{\circ}\text{C}$) suyun kaynama noktasına ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) yakın olduğu için ayırmak zordur. Oysa o-nitrotoluenin kaynama noktası ($222\text{ }^{\circ}\text{C}$) furfuralın kaynama noktasından ($162\text{ }^{\circ}\text{C}$) farklı olduğu için ayırması kolaydır. Ayrıca

o-nitroluenin yoğunluğu suyun yoğunluğundan farklı olduğu için sudan kolayca ayrılmaktadır. Buna ek olarak karışımdaki su, ksiloz ve sülfürik asit gibi bileşenlerin o-nitrotoluende çözünmemeleri de bir avantajdır.

Türkiye’de şeker pancarı küspesi bol miktarda bulunan bir bitki artığı olduğu için bu artık furfural üretiminde kullanılıp sanayiye kazandırılabilir.

KAYNAKLAR

1. Schneider, F., “Şekerin Teknolojisi”, *Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Yayınları*, Ankara, 2-18, 713-726 (1971).
2. Mutlu, S. F., “Ayçiçeği bitkisinin sap ve tohum kabuklarının enzimatik yöntemlerle şekere dönüşümü”. Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü*, Ankara, 1-30 (1990).
3. Keskin, İ., Sümer, M., “Furfural, Türkiye Kimyasal Sektör Araştırması, *Türkiye Sınai Kalkınma Bankası Yayınları*, İstanbul 33-52 (1984).
4. Hitchcock, L. B., Duffey, H. R., “Commercial production of furfural in its twenty-fifth year”, *Chem. Eng. Prog.*, 44(9):669 (1948).
5. “McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology”, *Mc-Graw Hill Inc.*, ABD, 6:557 (1966).
6. Çavuşoğlu, H., “Ayçiçeği tohum kabuklarının asidik hidroliz kinetiğinin incelenmesi ve candida tropicalis kuen 1022 mayasının, ksilozdan, ksilitol üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 10-12 (1996).
7. Sproull, D., Bienkowski, R., Tsao, T., “Production of furfural from corn stover hemicellulose”, *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, 15:561-577 (1985).
8. Aspinall, G. O., “Polysaccharides”, *Pergamon Press Headington Hill Hall*, Oxford, 431-438 (1970).
9. Cowling, E. B., Kirk T. K., “Properties of cellulose and lignocellulosic materials as substrates for enzymatic conversion processes”, *Biotechnol Bioeng Symp.*, 6: 95-123 (1976).
10. Sarkanen, K. V., Ludwig C. H., “Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions”, *Wiley-Interscience*, New York (1971).
11. Koch, P., “Xylose”, *Erg Puss*, 25:657 (1986).
12. T.Ü.İ.K., “Türkiye İstatistik Yıllığı”, *T.C. Başbakanlık Türkiye İstatistik Kurumu*, 172, 216, (2005).
13. Kirk, R. E., Othmer, D. F., “Encyclopedia of Chemical Technology”, *The Interscience Encyclopedia*, Newyork, 6:995-1002, (1951).
14. Win, D. T., “Furfural - gold from garbage”, *Assumption University Journal of Technology*, 8(4):185-190, (2005).

15. Mark, H. F., Mcketta, J. J., Othmer, D. F., "Furan derivatives", ***Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology***, Newyork, 501-510 (1978-1984).
16. D.P.T., "Furan ve Türevleri Kimyasal Madde Araştırması", ***T.C. Başbakanlık D.P.T. Müsteşarlık Araştırma Grubu Başkanlığı***, Ankara, 4-31 (1990).
17. Zeitsch, K. J., "The chemistry and technology of furfural and its many by-products", ***Elsevier***, Almany, 19 (2000).
18. Coca, J., Diaz, R., "Extraction of furfural from aqueous solution with chlorinated hydrocarbons", ***Journal of Chemical And Engineering Data***, 25(1):80-83 (1980).
19. Kikic, I., Alessi, P., Cividini, A., "Solvent extraction of furfural from aqueous solutions", ***Canadian Journal of Chemical Engineering***, 58 (1): 119-121 (1980).
20. Cabezas, L., Barcena, A., "Extraction of furfural from aqueous solutions using alcohols", ***Journal of Chemical Technology and Biotechnology***, 50(2): 149-155 (1991).
21. Dias, A. S., Pillinger, M., Valente, A. A., "Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts", ***Journal of Catalysis***, 229: 414-423 (2005).
22. Montane, D., Salvado, J., Torras C., Farriol X., "High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production", ***Biomass and Bioenergy***, 22:295-304 (2002).
23. Sharma, K., Shangal, N., "Production of furfural from agricultural wastes by using pressurized water in a batch reactor", ***Journal of Chemical Technology and Biotechnology***, 32(6):666-668 (1982).
24. Riera, A., Alvarez, R., Coca, J., "Production of furfural by acid hydrolysis of corncobs", ***Journal of Chemical Technology and Biotechnology***, 50(2): 149-155 (1991).
25. Singh, A., Das, K., Sharma, D. K., "Production of xylose, furfural, fermentable sugars and ethanol from agricultural residues", ***J. Chemical Technology and Biotechnol***, 34(A): 51-61 (1984).
26. Sarıoğlu, F., "Ayçiçeği tohum kabuklarından sıvı özütlemeli yöntemle furfural üretimi için optimum koşulların belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 37-63 (2000).

27. Arı, S., “İki kademeli tepkime ile ayçiçeği tohum kabuklarından sıvı özütlemeli yöntemle furfural üretimi için en uygun sıcaklık ve asit derişiminin belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 47-60 (2004).
28. Lee, Y. Y., Lin, C. M., Johnson, T., Chambers, R. P., “Selectice hydrolysis of hardwood hemicellulose by acids”, **Biotechnology and Bioengineering Symp.**, 8:75-88 (1978).
29. Goldstein, I. R., Pereira, H., Pittman, L. J., Strouse, B. A., Scaringelli, F. P., “The hydrolysis of cellulose with superconcentrated hydrochloric acid”, **Biotechnology and Bioengineering Symp.**, 13:17-25 (1983).
30. Muluk, Z., “Deneysel düzenlemede istatistiksel yöntemler”, **Akademi Matbaası**, Ankara, 19-35 (1985).
31. Abilov, A., “Petrokimya teknolojisinde proses modelleri optimizasyon ve kontrol sistemleri”, **A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları**, Ankara, 20-31 (1994).
32. Hinkelmann, K., “Design and analysis of experiments”, **Wiley**, U.S.A., 55-62 (1994).
33. Chandrashekar, K., Felse, P., Panda, T., “Optimization of temperature and initial pH and kinetic analysis of tartaric acid production by gluconobacter suboxydans”, **Bioprocess Engineering**, 20: 203-207 (1999).
34. Box, G., Hunter, J., “Statics for experiment”, **Wiley**, U.S.A., 47-63 (1994).
35. Alpbaz, M., “Application of statistical technique to the production of saccharomyces cerevisiae”, **Biotech. Appl. Bioch.**, 25: 1-6 (1997).
36. Tappi, “Pentosans in wood and pulp”, **Tappi Standart**, 23 (1978).
37. Akçay, L., “Çukur Oluşma Potansiyelinin Box-Wilson Yöntemi ile İncelenmesi”, **Yüksek Lisans Tezi**, Ankara, 37-48, (1988).

EKLER

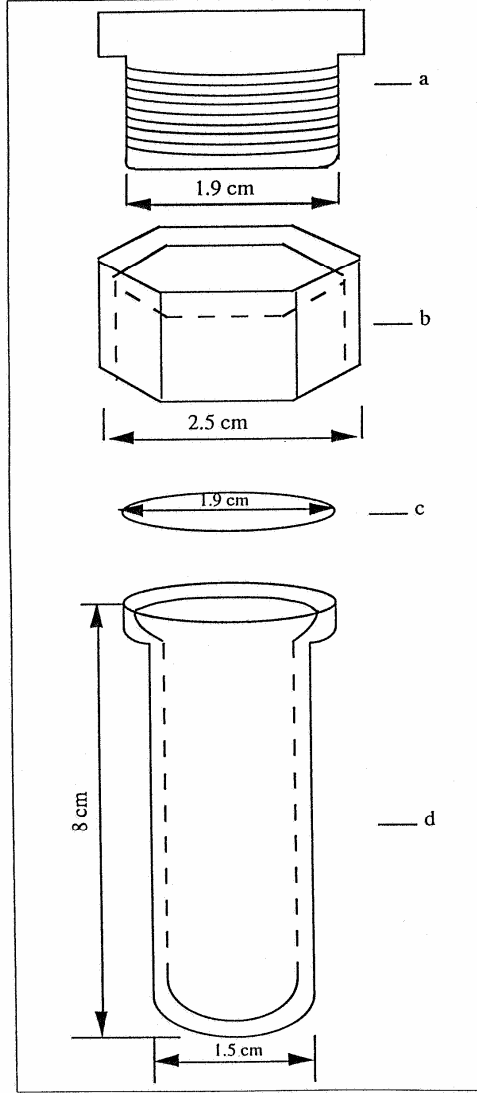
EK-2 Sülfürik asit çözeltisinin hazırlanması

Deneylerde kullanmak üzere % 0,7574, 2, 5, 8 ve 9,2426'lık sülfürik asit çözeltileri hazırlanmıştır.

H₂SO₄ çözeltisi hazırlanırken primer standart bir madde olan saf Na₂CO₃ 110 °C'de 2 saat kurutulur ve desikatörde soğutulur. Na₂CO₃, 0,5 ile 1 gram arasında tartılır ve 250 mL'lik erleninde 50 mL saf su ile çözülür. 3-5 damla metil kırmızısı indikatörü eklenir ve renk sarıdan açık pembeye dönene kadar ayarlanacak H₂SO₄ çözeltisi ile titre edilir. 2-3 dakika kaynatılır, musluk suyu ile dışarıdan soğutulan çözelti, eğer rengi tekrar sarıya dönmüşse, renk tekrar açık pembeye dönene kadar H₂SO₄ çözeltisi eklenir (birkaç damla). Isıtmanın nedeni, reaksiyon sonunda oluşan CO₂'nin, asidik özelliği gösterdiği için ortamdan uzaklaştırılmasıdır.

Hesaplama: $(N \cdot mL)_{H_2SO_4} = (g \cdot 1000 / e\ddot{s}.g)_{Na_2CO_3}$

EK-3 Çelik reaktörler ve parçaları



Şekil 3.1. Çelik reaktörler ve parçaları

EK-4 Lignoselülozik maddelerde pentozan tayini analiz yöntemi

Belirteç maddeler

1. Hidroklorik asit, 3,85±0,05 N (% 13,5) 315 mL derişik HCl (sp. gr. 1,18-1,19) damıtık su ile 1000 mL'ye tamamlanır.
2. Orsinol belirteci, 0,4 orsinol $\text{CHC}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ ve 0,5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11 N HCl çözülür. (915 mL derişik HCl 1000 mL'ye seyreltilir.)
3. Sodyum klorürü, NaCl kristalleri
4. Etanol, % 95 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aldehitsiz. Etanol metanole denatüre edilmiş olmalıdır.
5. Ksiloz $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ saf,
6. Kırılmış buz
7. Şeker pancarı küspesi, 0,1-0,3 arasında alınır. 0,1 mg duyarlılıkta tartılır.

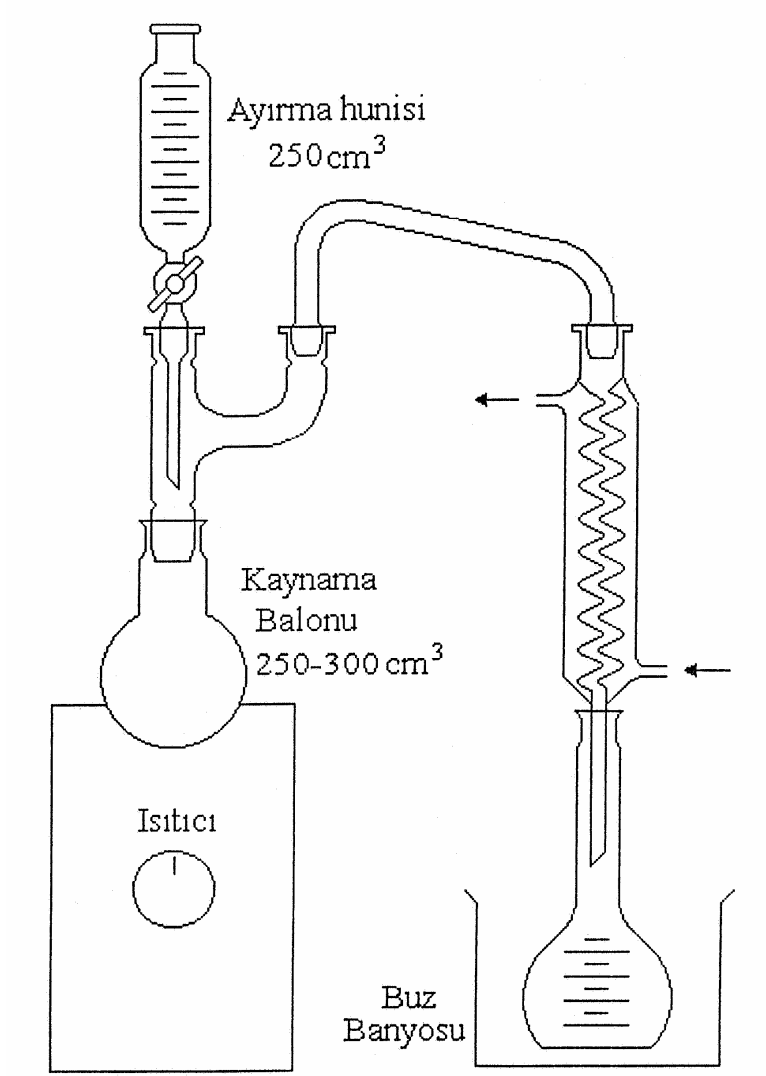
Deneyin yapılışı

1. Şeker pancarı küspesi kaynama balonuna konur ve üzerine 20 gr NaCl, 100 mL 3,85 N HCl ve birkaç kaynama taşı eklenir. Balon damıtma düzeneğine bağlanır ve asit düzeyi işaretlenir. Ayırma hunisine 250 mL 3,85 N HCl eklenir.
2. Dakikada 2,5 mL distilat toplanacak şekilde ısı uygulanır. Distilat buz banyosuna batırılmış haldeki 250 mL'lik balon jojeye toplanır.
3. Damıtma sırasında kaynama balonundaki 100 mL seviyesi korunur. Bu nedenle damıtma esnasında damla damla asit eklenir. Damıtma 90±5 dakikada 225±10 mL distilat toplanacak şekilde devam eder.
4. Distilatın sıcaklığı 20 °C'ye getirilir. 3,85 N HCl ile 250 mL'ye tamamlanır. 5 mL distilat 50 mL'lik balon jojeye konur, 25 mL orsinol belirteci eklenir, karıştırılır ve su banyosunda 60±5 dakika 25±1 °C'de bekletilir.
5. 60 dakika sonunda 50 mL çizgisine kadar etanol eklenir, karıştırılır ve su banyosunda 60±5 dakika bekletilir. 630 nm'de absorbansı ölçülür [36].

EK-4 (Devam) Lignoselülozik maddelerde pentozan tayini analiz yöntemi

Bilinen derişimdeki ksiloz çözeltisi (10-100 mg arası) ile yukardaki deney tekrar edilerek absobtivite değeri bulunur. Referans olarak 5 mL 3,85 N HCl çözeltisine de aynı işlem uygulanır.

EK-5 Pentozan tayini deney düzeneği



Şekil 5.1. Pentozan tayini deney düzeneği

EK-6 Pentozan tayini hesaplamaları

$$A = abC$$

A: Absorbans

a: Absorbtivite

b: Aldığı yol (1 cm kabul edilmiştir)

C: Derişim

Çizelge 6.1. Pentozan tayini verileri

	Absorbans	Kütle (g)
Küspe	0,581	0,4961
Ksiloz	0,228	0,0487

Ksilozun molekül ağırlığı: $M_{\text{ksiloz}} = 150,13 \text{ g/mol}$

$$0,228 = a \cdot 1 \cdot (0,0487 / 150,13)$$

$$a = 702,8674$$

$$0,581 = 702,8674 \cdot 1 \cdot C_{\text{küspe}}$$

$$C_{\text{küspe}} = 8.266 \cdot 10^{-4} \text{ (mol)}$$

$$m_{\text{küspe}} = C_{\text{küspe}} \cdot M_{\text{ksiloz}}$$

$$m_{\text{küspe}} = 0,1241 \text{ g}$$

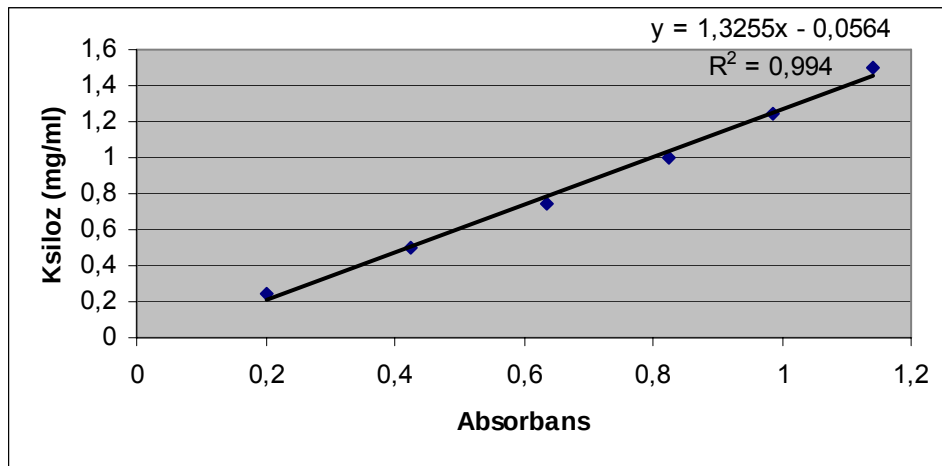
$$\text{Pentozan yüzdesi: } (0,1241 / 0,4961) \cdot 100 = 25,02 \%$$

EK-7 Ksiloz için kalibrasyon eğrisi

Bu çalışmada toplam indirgen şeker ksiloz cinsinden hesaplanmıştır.

Çizelge 7.1. Ksiloz miktarlarına karşılık gelen absorbans değerleri

Absorbans (X)	Ksiloz Derişimi (Y) (mg/mL)
0,202	0,25
0,425	0,5
0,637	0,75
0,826	1
0,986	1,25
1,14	1,5



Şekil 7.1. Ksiloz kalibrasyon eğrisi

$$Y=1,3255X-0,0564$$

$$R^2=0,994$$

EK-8 Asidik hidroliz çözeltilerinin ksiloz miktarlarının hesaplanması

Reaktörlere konulan 1,5 mL'lik hidroliz çözeltisinin ksiloz miktarının hesaplanması;

$$1,5 \text{ mL'lik hidroliz çözeltisi : } Y_{\text{ksiloz}} = Y \cdot 50 \cdot 1,5 = (1,3255X - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5$$

1. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,394 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 34,9385 \text{ mg}$
2. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,388 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 34,3421 \text{ mg}$
3. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,389 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 34,4415 \text{ mg}$
4. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,379 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 33,4473 \text{ mg}$
5. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,370 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 32,5526 \text{ mg}$
6. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,349 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 30,4650 \text{ mg}$
7. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,348 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 30,3656 \text{ mg}$
8. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,306 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 26,1902 \text{ mg}$
9. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,359 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 31,4591 \text{ mg}$
10. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,342 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 29,7691 \text{ mg}$
11. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,311 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 26,6873 \text{ mg}$
12. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,338 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 29,3714 \text{ mg}$
13. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,321 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 27,6814 \text{ mg}$
14. $Y_{\text{ksiloz}} = (1,3255 \cdot 0,332 - 0,0564) \cdot 50 \cdot 1,5 = 28,7750 \text{ mg}$

EK-9 Furfural için kalibrasyon eğrisi ve hesaplamaları

Standart örnekler hazırlanırken ilk olarak 1 mL furfural alındı.

Furfuralın yoğunluğu: $d = 1,160 \text{ g/mL}$

$$m = d \cdot V = 1(\text{mL}) \cdot 1,160 (\text{g/mL}) = 1,160 \text{ g}$$

Kullanılan furfural % 99'lık olduğu için;

$$m_{\text{furfural}} = 1,160 \cdot 0,99 = 1,1484 \text{ g}$$

Orto-nitrotoluen ile 10 mL'ye tamamlandı. Bundan 0,5 mL'si alındı.

$$1,1484 (\text{g}) / 10 (\text{mL}) = 0,11484 \text{ g/mL} \xrightarrow{0,5 \text{ mL alındı}} 0,11484 / 2 = 0,05742 (\text{g} / 0,5 \text{ mL})$$

Orto-nitrotoluen ile 5 mL'ye tamamlandı.

$$0,05742 / 5 = 0,011484 \text{ g/mL}$$

Bu çözeltiden sırasıyla 0,25 mL, 0,5 mL, 0,75 mL, 1 mL alındı. Orto-nitrotoluen ile 1 mL'ye tamamlandı.

		0,5 mL alındı	
0,1 mL	→	$1,1484 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$	→ $0,5742 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$
0,25 mL	→	$2,871 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$	→ $1,4355 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$
0,5 mL	→	$5,742 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$	→ $2,871 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$
0,75 mL	→	$8,613 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$	→ $4,3065 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$
1,00 mL	→	$11,484 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$	→ $5,742 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$

Saf su ile 5 mL'ye tamamlanıp çalkalandıktan sonra su fazından 0,25 mL alındı.
(Örnek hazırlamasında su fazından 1 mL alındı.)

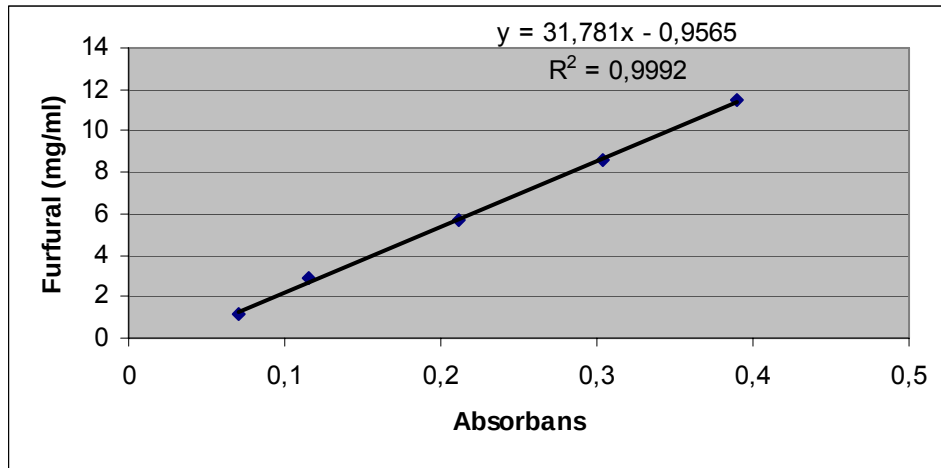
EK-9 (Devam) Furfural için kalibrasyon eğrisi ve hesaplamaları

Bu derişimlere karşılık gelen absorbans ölçümleri şöyledir;

Çizelge 9.1. Standart örneklere karşı gelen absorbans değerleri

Absorbans	Derişim (g/ 0,5 mL)	Derişim (mg/mL)
0,070	$0,5742 \cdot 10^{-3}$	1,1484
0,115	$1,4355 \cdot 10^{-3}$	2,871
0,211	$2,871 \cdot 10^{-3}$	5,742
0,304	$4,3065 \cdot 10^{-3}$	8,613
0,390	$5,742 \cdot 10^{-3}$	11,484

Bu değerleri grafiğe geçirdiğimizde;



Şekil 9.1. Furfural kalibrasyon eğrisi

$$Y=31,781X-0,9565$$

$$R^2= 0,9992$$

Bu denklem yardımıyla absorbansını ölçülen örneklerin furfural miktarı bulundu.

EK-10 Örneklerden elde edilen furfural miktarının hesaplanması

Örneklerden elde edilen furfural miktarı hesaplanırken ölçülen absorbans ve hacim değerlerinden yararlanıldı. Absorbans değerleri kalibrasyon eğrisinden elde edilen $Y = 31,781X - 0,9565$ eşitliğinde yerine konuldu. Deneylerin sonunda elde edilen o-nitrotoluen fazının bulunduğu hacim Y eşitliğiyle çarpıldı. Standart furfuralın analizi yapılırken su fazından 0,25 mL alındı. Örneklerin analizinde su fazından 1 mL alındı. Bu nedenle furfural miktarı hesaplanırken 0,25 ile çarpıldı.

$$Y_{\text{furfural}} = (Y * V_{\text{o-nitrotoluen}} * 0,25) / 1 \text{ saat}$$

$$Y_{\text{hız}} = (Y * V_{\text{o-nitrotoluen}} * 0,25) / (1 \text{ saat} * m_{\text{ksiloz}})$$

eşitliklerinden yararlanıldı. Burada;

Y_{furfural} : Toplam furfural miktarı/saat (mg furfural/saat)

$Y_{\text{hız}}$: Furfural üretim hızı: Toplam furfural miktarı / ksiloz miktarı*saat (mg furfural/ saat-mg ksiloz)

$V_{\text{o-nitrotoluen}}$: Örneğin o-nitrotoluen fazının ölçülen hacmi (mL)

m_{ksiloz} : Reaktöre konulan hidroliz çözeltisindeki ksiloz miktarı (mg)

X: Absorbans

$$Y_{\text{furfural}} = [(31,781X - 0,9565) * V_{\text{o-nitrotoluen}} * 0,25] / 1 \text{ saat}$$

$$Y_{\text{hız}} = [(31,781X - 0,9565) * V_{\text{o-nitrotoluen}} * 0,25] / (1 \text{ saat} * m_{\text{ksiloz}})$$

EK-10 (Devam) Örneklerden elde edilen furfural miktarının hesaplanması

Çizelge 10.1. Deney verileri ve hesaplanan furfural miktarları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Asit derişimi (%)	Absorbans	Hacim (mL)	Y (mg/mL)	Y _{furfural} toplam furfural (mg furfural/saat)
1	205	8	0,117	3	2,7619	2,0714
1(2)			0,126	3	3,0479	2,2859
2	205	2	0,115	3	2,6983	2,0237
2(2)			0,119	2,6	2,8254	1,8365
3	155	8	0,212	2,2	5,7811	3,1796
3(2)			0,216	2,2	5,9082	3,2495
4	155	2	0,141	3	3,5246	2,6435
4 (2)			0,141	3	3,5246	2,6435
5	216	5	0,116	3	2,7301	2,0476
5(2)			0,112	3	2,6030	1,9522
6	145	5	0,168	3	4,3827	3,2870
6(2)			0,174	2,8	4,5734	3,2014
7	180	9,2426	0,057	3	0,8550	0,6413
7(2)			0,116	3	2,7301	2,0476
8	180	0,7574	0,089	2,9	1,8720	1,3572
8(2)			0,095	2,8	2,0627	1,4439
9	180	5	0,154	3	3,9378	2,9533
9(2)			0,168	3	4,3827	3,2870
10	180	5	0,097	3	2,1263	1,5947
10(2)			0,156	3	4,0013	3,0010
11	180	5	0,139	3	3,4611	2,5958
11(2)			0,147	3	3,7153	2,7865
12	180	5	0,15	3	3,8107	2,8580
12(2)			0,154	3	3,9378	2,9533
13	180	5	0,142	3	3,5564	2,6673
13(2)			0,151	3	3,8424	2,8818
14	180	5	0,121	3	2,8890	2,1668
14(2)			0,273	2	7,7197	3,8599

EK-10 (Devam) Örneklerden elde edilen furfural miktarının hesaplanması

Çizelge 10.2. Örneklerden elde edilen furfural üretim hızı verileri ve hesaplanan değerler

Deney No	Sıcaklık (°C)	Asit derişimi (%)	Y_{furfural} toplam furfural (mg furfural/saat)	1,5 mL'deki ksiloz miktarı (mg)	$Y_{\text{hız}}$ furfural üretim hızı (mg furfural/ mg ksiloz-saat)
1	205	8	2,0714	34,9385	0,0593
1(2)			2,2859	34,9385	0,0654
2	205	2	2,0237	34,3421	0,0589
2(2)			1,8365	34,3421	0,0535
3	155	8	3,1796	34,4415	0,0923
3(2)			3,2495	34,4415	0,0943
4	155	2	2,6435	33,4473	0,0790
4 (2)			2,6435	33,4473	0,0790
5	216	5	2,0476	32,5526	0,0629
5(2)			1,9522	32,5526	0,0600
6	145	5	3,2870	30,4650	0,1079
6(2)			3,2014	30,4650	0,1051
7	180	9,2426	0,6413	30,3656	0,0211
7(2)			2,0476	30,3656	0,0674
8	180	0,7574	1,3572	26,1902	0,0518
8(2)			1,4439	26,1902	0,0551
9	180	5	2,9533	31,4591	0,0939
9(2)			3,2870	31,4591	0,1045
10	180	5	1,5947	29,7691	0,0536
10(2)			3,0010	29,7691	0,1008
11	180	5	2,5958	26,6873	0,0973
11(2)			2,7865	26,6873	0,1044
12	180	5	2,8580	29,3714	0,0973
12(2)			2,9533	29,3714	0,1006
13	180	5	2,6673	27,6814	0,0964
13(2)			2,8818	27,6814	0,1041
14	180	5	2,1668	28,7750	0,0753
14(2)			3,8599	28,7750	0,1341

EK-10 (Devam) Örneklerden elde edilen furfural miktarının hesaplanması

Çizelge 10.3. Design Expert 7.02 bilgisayar programında kullanılan ortalamalar ve seçilen değerler

Deney no	$Y_{\text{hız}}$ furfural üretim hızı (mg furfural/ mg ksiloz- saat)
1	0,0624
2	0,0562
3	0,0933
4	0,0790
5	0,0614
6	0,1065
7	0,0674
8	0,0551
9	0,0992
10	0,1008
11	0,1008
12	0,0989
13	0,1002
14	0,1047

EK-10 (Devam) Örneklerden elde edilen furfural miktarının hesaplanması

Ksilozun furfurala dönüşüm oranı hesaplanırken $n=m/MA$ eşitiliğinden yararlanıldı.

n: mol sayısı (mol)

m:kütle (g)

M: molekül ağırlığı (g/mol)

M_{ksiloz} : 150,13 g/mol

M_{furfural} : 96,09 g/mol

Ksilozun furfurala dönüşüm yüzdesi = $n_{\text{furfural}} (\text{mol}) / n_{\text{ksiloz}} (\text{mol}) * 100$

Çizelge 10.4. Ksilozun furfurala dönüşüm yüzdesi

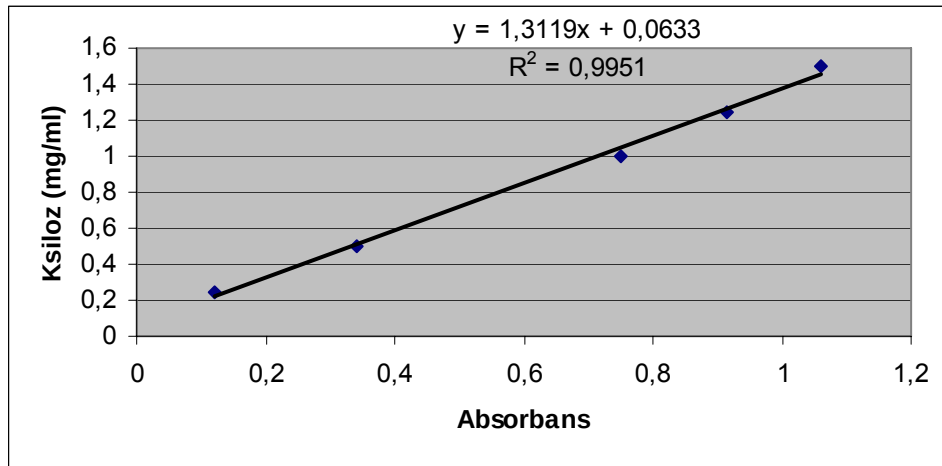
Deney No	ksiloz (mg)	ksiloz (mol)* 10^{-3}	furfural (mg)	furfural (mol)* 10^{-4}	% dönüşüm
1	34,9385	0,2327	2,1787	0,2267	9,74
2	34,3421	0,2287	1,9301	0,2009	8,71
3	34,4415	0,2294	3,2145	0,3345	14,58
4	33,4473	0,2228	2,6435	0,2751	12,35
5	32,5526	0,2168	1,9999	0,2081	9,60
6	30,4650	0,2029	3,2442	0,3376	16,64
7	30,3656	0,2023	2,0476	0,2131	10,54
8	26,1902	0,1745	1,4005	0,1458	8,36
9	31,4591	0,2095	3,1202	0,3247	15,50
10	29,7691	0,1983	3,0010	0,3123	15,75
11	26,6873	0,1778	2,6911	0,2801	15,76
12	29,3714	0,1956	2,9057	0,3024	15,46
13	27,6814	0,1844	2,7746	0,2887	15,66
14	28,7750	0,1917	3,0133	0,3136	16,36

EK-11 Optimum noktada hidroliz

Çizelge 11.1. Optimum noktada hidroliz çalışmasında ksiloz kalibrasyon verileri

Ksiloz (mg/mL)	Absorbans
0,25	0,122
0,5	0,342
1	0,749
1,25	0,916
1,5	1,060

Bu değerleri grafiğe geçirdiğimizde;



Şekil 11.1. Optimum noktada hidroliz çalışmasında ksiloz kalibrasyon eğrisi

$$Y=1,3119X+0,0633$$

$$R^2=0,9951$$

1 mL'deki ksiloz miktarı : $Y*50*1$

1,5 mL'deki ksiloz miktarı: $Y*50*1,5$

EK-11 (Devam) Optimum noktada hidroliz

Çizelge 11.2. Optimum noktada hidroliz verileri ve hesaplama sonuçları

Deney No	Absorbans	Y (mg/mL)	1 mL'deki ksiloz (mg)	1,5 mL'deki ksiloz miktarı (mg)
1	0,263	0,4083	20,4165	30,6247
2	0,296	0,4516	22,5811	33,8717
3	0,323	0,4870	24,3522	36,5283
4 (1)	0,353	0,5264	26,3200	39,4801
4 (2)	0,329	0,4949	24,7458	37,1186
4 (3)	0,373	0,5526	27,6319	41,4479

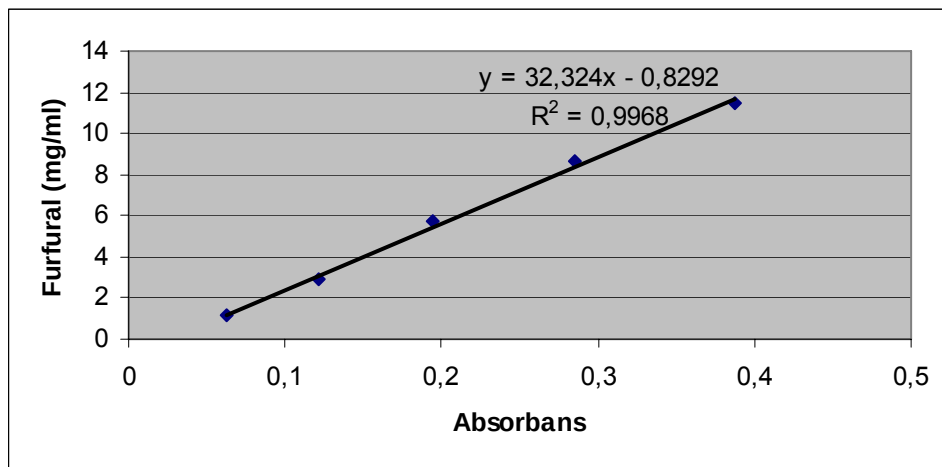
EK-12 Optimum noktada furfural üretimi

Design Expert 7.02 bilgisayar programı tarafından belirlenen optimum asit derişimi % 5,50 ve sıcaklık 157,49 °C’de furfural üretilmiştir.

Çizelge 12.1. Optimum noktada furfural üretimi standart furfural kalibrasyon verileri

Furfural derişimi (mg/mL)	Absorbans
1,1484	0,063
2,871	0,121
5,742	0,195
8,613	0,285
11,484	0,388

Bu değerleri grafiğe geçirdiğimizde;



Şekil 12.1. Optimum noktada furfural üretimi standart furfural kalibrasyon grafiği

$$Y=32,324X-0,8292$$

$$R^2= 0,9968$$

EK-12 (Devam) Optimum noktada furfural üretimi

Optimum noktada furfural üretimindeki hesaplamalar aşağıdaki eşitlikler yardımıyla yapılmıştır.

Y_{furfural} : Toplam furfural miktarı /saat (mg furfural/saat)

$Y_{\text{hız}}$: Furfural üretim hızı: Toplam furfural miktarı / ksiloz miktarı*saat (mg furfural/ saat-mg ksiloz)

$$Y_{\text{furfural}} = (Y * V_{\text{o-nitrotoluen}}) / 1 \text{ saat}$$

$$Y_{\text{hız}} = (Y * V_{\text{o-nitrotoluen}}) / (1 \text{ saat} * m_{\text{ksiloz}})$$

$V_{\text{o-nitrotoluen}}$: Örneğin o-nitrotoluen fazının ölçülen hacmi (mL)

Çizelge 12.2. Optimum noktada furfural üretimi

Deney No	Absorbans	Y (mg/mL)	Hacim (mL)	Y_{furfural} (mg furfural /saat)	1,5 mL'deki ksiloz miktarı (mg)	$Y_{\text{hız}}$ (mg furfural/ saat-mg ksiloz)
1	0,207	5,8619	3	4,3964	39,4801	0,1114
2	0,204	5,7649	3	4,3237	39,4801	0,1095
3	0,190	5,3124	3	3,9843	37,1186	0,1073
4	0,200	5,6356	3	4,2267	37,1186	0,1139
5	0,213	6,0558	3	4,5419	41,4479	0,1096
6	0,212	6,0235	3	4,5176	41,4479	0,1090

Elde edilen furfural üretim hızı ($Y_{\text{hız}}$) değerlerinin ortalaması : 0,1101 (mg furfural/saat-mg ksiloz)

EK-12 (Devam) Optimum noktada furfural üretimi

Ksilozun furfurala dönüşüm oranı hesaplanırken $n=m/M$ eşitiliğinden yararlanıldı.

n : mol sayısı (mol)

m :kütle (g)

M : Molekül ağırlığı (g/mol)

M_{ksiloz} : 150,13 g/mol

M_{furfural} : 96,09 g/mol

Ksilozun furfurala dönüşüm yüzdesi = $n_{\text{furfural}} (\text{mol}) / n_{\text{ksiloz}} (\text{mol}) * 100$

Çizelge 12.3. Optimum noktada ksilozun furfurala dönüşüm yüzdesi

Deney No	ksiloz (mg)	ksiloz (mol)*10 ⁻³	furfural (mg)	furfural (mol)*10 ⁻⁴	% dönüşüm
1	39,4801	0,2630	4,3964	0,4575	17,40
2	39,4801	0,2630	4,3237	0,4500	17,11
3	37,1186	0,2472	3,9843	0,4146	16,77
4	37,1186	0,2472	4,2267	0,4399	17,79
5	41,4479	0,2761	4,5419	0,4727	17,12
6	41,4479	0,2761	4,5176	0,4701	17,03

EK-13 Design Expert 7.02 Bilgisayar Programından Alınan Sonuçlar

“Fit Summary” bölümünün sonuçları

Kaynak	Karelerin Toplamı	df	Karelerin Ortalaması	F Değeri	p-değeri Olasılık>F
Ortalamaya karşı Toplam	0,10	1	0,10		
Lineere karşı	$1,906 \cdot 10^{-3}$	2	$9,53 \cdot 10^{-4}$	3,20	0,0802
2FI’e karşı	$1,64 \cdot 10^{-5}$	1	$1,64 \cdot 10^{-5}$	0,050	0,8270
Lineer					Ortalama
<u>İkinci</u>	<u>$3,226 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>2</u>	<u>$1,613 \cdot 10^{-3}$</u>	<u>402,80</u>	<u>$< 0,0001$</u>
<u>derecedene karşı 2FI</u>					<u>Önerilen</u>
Kübike karşı İkinci dereceden	$1,030 \cdot 10^{-5}$	3	$3,433 \cdot 10^{-6}$	0,79	0,5494
Fazlalık	$2,173 \cdot 10^{-5}$	5	$4,347 \cdot 10^{-6}$		Seçilemez
Toplam	0,11	14	$7,545 \cdot 10^{-3}$		

Uyum Eksikliği Testi

Kaynak	Karelerin Toplamı	df	Karelerin Ortalaması	F Değeri	p-değeri Olasılık > F
Lineer	$3,252 \cdot 10^{-3}$	6	$5,421 \cdot 10^{-4}$	124,71	$< 0,0001$
2FI	$3,236 \cdot 10^{-3}$	5	$6,472 \cdot 10^{-4}$	148,89	$< 0,0001$
<u>İkinci</u>	<u>$1,030 \cdot 10^{-5}$</u>	<u>3</u>	<u>$3,433 \cdot 10^{-6}$</u>	<u>0,79</u>	<u>0,5494</u>
<u>dereceden</u>					<u>Önerilen</u>
Kübik	0,000	0			Seçilemez
Saf Hata	$2,173 \cdot 10^{-5}$	5	$4,347 \cdot 10^{-6}$		

EK-13 (Devam) Design Expert 7.02 Bilgisayar Programından Alınan Sonuçlar

Model Özeti İstatistiği

	Std.		Ayarlanan	Tahmin edilen	
Kaynak	Sapma	R ²	R ²	R ²	Baskı
Lineer	0,017	0,3680	0,2530	-0,0674	5,529*10 ⁻³
2FI	0,018	0,3711	0,1825	-0,4293	7,404*10 ⁻³
İkinci	<u>2,001*10⁻³</u>	<u>0,9938</u>	<u>0,9900</u>	<u>0,9798</u>	<u>1,047*10⁻⁴</u>
dereceden					<u>Önerilen</u>
Kübik	2,085*10 ⁻³	0,9958	0,9891		+
					Seçilemez

ANOVA bölümünün sonuçları

Kaynak	Karelerin Toplamı	df	Karelerin Ortalaması	F Değeri	p-değeri Olasılık>F
Model	5,148*10 ⁻³	5	1,030*10 ⁻³	257,15	< 0,0001 önemli
A-Sıcaklık	1,686*10 ⁻³	1	1,686*10 ⁻³	421,02	< 0,0001
B-Asit derisimi	1,795*10 ⁻⁴	1	1,795*10 ⁻⁴	44,83	0,0002
AB	1,640*10 ⁻⁵	1	1,640*10 ⁻⁵	4,10	0,0776
A ²	5,077*10 ⁻⁴	1	5,077*10 ⁻⁴	126,79	< 0,0001
B ²	2,889*10 ⁻³	1	2,889*10 ⁻³	721,52	< 0,0001
Fazlalık	3,203*10 ⁻⁵	8	4,004*10 ⁻⁶		
Uyum eksikliği	1,030*10 ⁻⁵	3	3,433*10 ⁻⁶	0,79	0,5494
					önemsiz
Saf Hata	2,173*10 ⁻⁵	5	4,347*10 ⁻⁶		

EK-13 (Devam) Design Expert 7.02 Bilgisayar Programından Alınan Sonuçlar

Std. Sapma	$2,001 \cdot 10^{-3}$	R^2	0,9938
Ortalama	0,085	Ayarlanan R^2	0,9900
Yeterli Doğruluk	38,477	Tahmin edilen R^2	0,9798

Etken	Katsayı		Hata	Standart		95% CI	95% CI
	Tahmini	df		Düşük	Yüksek		
Kesişim	0,10	1	$8,169 \cdot 10^{-4}$	0,099	0,10		
A-Sıcaklık	-0,014	1	$7,063 \cdot 10^{-4}$	-0,016	-0,013		1,00
B-Asit	$4,737 \cdot 10^{-3}$	1	$7,075 \cdot 10^{-4}$	$3,105 \cdot 10^{-3}$	$6,368 \cdot 10^{-3}$		1,00
derişimi							
AB	$-2,025 \cdot 10^{-3}$	1	$1,001 \cdot 10^{-3}$	$-4,332 \cdot 10^{-3}$	$2,822 \cdot 10^{-4}$		1,00
A ²	$-8,239 \cdot 10^{-3}$	1	$7,317 \cdot 10^{-4}$	$-9,926 \cdot 10^{-3}$	$-6,552 \cdot 10^{-3}$		1,01
B ²	-0,020	1	$7,365 \cdot 10^{-4}$	-0,021	-0,018		1,01

Kodlu değerlerle model eşitliği:

$$\text{Furfural üretim hızı} = +0,10 - 0,014 \cdot A + 4,737 \cdot 10^{-3} \cdot B - 2,025 \cdot 10^{-3} \cdot A \cdot B - 8,239 \cdot 10^{-3} \cdot A^2 - 0,020 \cdot B^2$$

Gerçek değerlerle model eşitliği:

$$\begin{aligned} \text{Furfural üretim hızı} = & - 0,30914 + 4,30109 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Sıcaklık} \\ & + 0,028420 \cdot \text{Asit derişimi} - 2,70000 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Sıcaklık} \cdot \text{Asit derişimi} \\ & - 1,31827 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Sıcaklık}^2 - 2,19807 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Asit derişimi}^2 \end{aligned}$$

EK-13 (Devam) Design Expert 7.02 Bilgisayar Programından Alınan Sonuçlar

“Optimization-Numerical-Solutions” bölümünün sonuçları

İsim	Amaç	Alt Limit	Üst Limit	Düşük Etki	Etki	Yüksek Önem
Sıcaklık	aralıkta	120	250	1	1	3
Asit	aralıkta	0	15	1	1	3
derişimi						
Furfural	en yüksek	0,0551	0,12	1	1	3
üretim hızı						

Çözümlerin

Sayı	Sıcaklık	Asit Derişimi	Furfural Üretim hızı	İstenme	
1	<u>157,49</u>	<u>5,50</u>	<u>0,107693</u>	<u>0,810</u>	<u>Seçilen</u>

1 çözüm bulundu

Başlangıç noktalarının sayısı: 30

Sıcaklık	Asit derişimi
189,641	10,352
193,411	1,896
222,375	8,316
138,044	12,389
204,721	5,835
173,157	7,859
190,733	3,351
244,696	14,244

EK-13 (Devam) Design Expert 7.02 Bilgisayar Programından Alınan Sonuçlar

Sıcaklık	Asit derişimi
162,744	12,165
248,791	9,242
200,496	5,297
155,607	8,768
199,469	9,357
237,351	12,471
133,884	7,870
217,526	7,503
234,712	9,062
125,057	12,304
127,696	8,547
240,588	14,574
202,368	4,908
187,613	10,178
226,444	8,620
146,962	12,210
166,774	7,277
216,720	11,910
181,724	7,637
245,606	0,659
195,192	12,396
193,008	4,802

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AYTEKİN, Gülşah
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 16.01.1981 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 e-mail : gulsahaytekin@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2002
Lise	Çankaya Milli Piyango Anadolu Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006	MTA Genel Müdürlüğü	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Sinema, seyahat, edebiyat