



**TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ADANA ALPARSLAN TÜRKER BİLİM VE TEKNOLOJİ
ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KSİLOZUN RANEY NİKEL KATALİST VARLIĞINDA
KATALİTİK HİDROJENASYONU İLE KSİLİTOL ELDESİ**

**NUR BELİZ DÖĞER
YÜKSEK LİSANS TEZİ**



**TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ADANA ALPARSLAN TÜRKER BİLİM VE TEKNOLOJİ
ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KSİLOZUN RANEY NİKEL KATALİST VARLIĞINDA
KATALİTİK HİDROJENASYONU İLE KSİLİTOL ELDESİ**

**NUR BELİZ DÖĞER
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Osman KOLA**

ADANA, 2024

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak, bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın hazırladığım bu tez çalışmada;

Bu tezin özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin akademik kurallara ve etik davranışa uygun olarak elde edilerek sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, tez kapsamında bu kuralların ve davranışların gerektirdiği şekilde bu çalışmaya özgün olmayan tüm veri ve bilgiler için bilimsel etik ve gelenek çerçevesinde kaynak gösterdiğimi; bu kaynakları da kaynakçada belirttiğimi beyan ederim. Çalışmam ile ilgili yaptığım beyana aykırı bir durum saptanması halinde tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

08/08/2024

[İmza]

Nur BELİZ DÖĞER

ÖZET

KSİLOZUN RANEY NİKEL KATALİST VARLIĞINDA KATALİTİK HİDROJENASYONU İLE KSİLİTOL ELDESİ

Nur BELİZ DÖĞER

Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Osman KOLA

Ağustos 2024, 60 sayfa

Ksilitol, düşük kalorili ve beş karbonlu bir tatlandırıcıdır. Düşük glisemik indeksi (GI), dış çürümesine neden olmaması ve ağızda oluşturduğu ferahlık etkisiyle sakız ve şekerleme başta olmak üzere birçok gıda uygulamasında kullanılan bir polioldür. Ksilitol üretiminde en yaygın yöntemlerden biri ksilozun katalitik hidrojenasyonudur. Bir pentoz şekeri (5 C’lu şeker) olan ksiloz ise biyokütle kaynaklarında bulunan hemiselüloz içeriğinden üretilir.

Tez çalışmasında ksiloz hammaddesi kullanılarak basınçlı reaktörde ksilitol üretim verimi 1 litrelik laboratuvar tipindeki basınçlı reaktör ve gaz kontrol sistemiyle takip edilmiştir. Basınç, sıcaklık, katalist miktarı ve hammadde konsantrasyonuna göre reaksiyon verimi incelenmiştir. Değerlendirmeler sonucunda elde edilen verilere göre katalizör olarak kullanılan raney nikel miktarı ksilitol dönüşümüne en fazla etki eden parametredir. Belirlenen parametre aralıklarına göre incelendiğinde optimum ksilitol üretim koşullarının; 40 bar hidrojen basıncı, %25 ksiloz konsantrasyonu, 40 g Raney nikel katalist ve 140°C sıcaklıkta elde edildiği, buna göre ksilitol üretiminin 86.6 ± 0.2 ve ksiloz dönüşümünün 98.35 ± 0.2 olduğu saptanmıştır. Bu tez çalışmasında ksilitol verimine etki eden bir diğer parametrenin ise karıştırma hızı olduğu tespit edilmiştir. Karıştırma hızının 400 rpm’den 800 rpm’e yükseltilmesi ile reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği ve reaksiyon süresinin kısaldığı, ksilitol veriminin de %98’e ulaştığı HPLC analizi ile belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojenasyon, Katalist, Ksiloz, Ksilitol, Tatlandırıcı

ABSTRACT

OBTAINING XYLITOL BY CATALYTIC HYDROGENATION OF XYLOSE IN THE PRESENCE OF RANEY NICKEL CATALYST

Nur BELİZ DÖĞER

M.Sc., Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Osman KOLA

August 2024, 60 pages

Xylitol is a low-calorie, five-carbon sweetener. It is a polyol used in various food applications, primarily in gum and confectionery, due to its low glycemic index (GI), non-cariogenic properties, and refreshing effect in the mouth. One of the most common methods for xylitol production is the catalytic hydrogenation of xylose. Xylose, a pentose sugar (5-carbon sugar), is derived from the hemicellulose content of biomass sources.

In this thesis, xylitol production yield was monitored using a 1-liter laboratory-scale pressurized reactor and gas control system with xylose as the raw material. The reaction yield was examined concerning pressure, temperature, catalyst amount, and raw material concentration. Based on the evaluation results, it was found that the amount of Raney nickel used as the catalyst was the most influential parameter on xylitol conversion. Within the specified parameter ranges, the optimum conditions for xylitol production were determined to be 40 bar hydrogen pressure, 25%xylose concentration, 40 g catalyst, and a temperature of 140°C. Under these conditions, xylitol production was $86.6\pm0.2\%$ and xylose conversion was found to be $98.35\pm0.2\%$. In the thesis study, it was determined that another parameter affecting the xylitol yield was the stirring speed. It was determined by HPLC analysis that increasing the reaction speed from 400 rpm to 800 rpm shortened the reaction time and the xylitol yield reached 98%.

Keywords: Hydrogenation, Catalyst, Xylose, Xylitol, Sweetener



İthaf

Kıymetli Aileme,

TEŞEKKÜR

Tezimin tüm aşamalarında bana destek olan danışmanım Prof. Dr. Osman KOLA'ya, Sunar Mısır Ar-Ge Merkezi laboratuvar alt yapısındaki ekipmanlar ile tamamladığım basınçlı hidrojenasyon denemelerime olanak sağlayan ve yüksek lisans çalışmalarımızı teşvik eden Sunar Mısır Yönetim Kurulu Başkanı Sn. Mustafa Nuri ÇOMU'ya, liderliği ve yol göstericiliği ile Sayın Suat SÖBÜÇOVALI'ya, tüm süreçteki desteği için değerli Büşra GÖRGEN'e, manevi destekleri için çok sevgili eşim Onurcan DÖĞER'e, kıymetli Gizem DÖĞER'e, sevgili annem Sabiha AŞKIN'a ve kıymetli babam Tuncer AŞKIN'a teşekkür ederim.

Nur Beliz DÖĞER

08 Ağustos 2024

İÇİNDEKİLER

JÜRİ ONAY SAYFASI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANNAMESİ	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
<i>İthaf</i>	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	x
KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Ksilozun Yapısı ve Özellikleri	3
2.1.1. Ksiloz ve Üretim Yöntemleri	4
2.2. Ksilitol Yapısı ve Özellikleri	7
2.3. Ksilitolün Kullanım Alanları	9
2.4. Ksilitolün Üretim Yöntemleri	10
3. MATERYAL VE METOT	16
3.1. Materyal	16
3.2. Metot	18
3.2.1. Ksilitol Üretiminde Katalitik Hidrojenasyon Yöntemi ve Aşamaları	18
3.2.2. Analitik yöntemler	21
3.2.2.1. Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin HPLC Analizi	21
3.2.2.2. DSC (Differential Scanning Calorimetry) Analizi	23
3.2.2.3. XRD (X-ray Diffraction) Analizi	24
3.2.2.4. Nikel Kalıntı Analizi	25
3.2.2.5. RSM (Response Surface Methodology) Analizi	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. Katalizör Miktarının Ksilitol Üretimine Etkisi	29
4.2. Ksiloz Konsantrasyonunun Ksilitol Üretimine Etkisi	31

4.3. Hidrojen Basıncının Ksilitol Üretimine Etkisi	33
4.4. Reaksiyon Sıcaklığının Ksilitol Üretimine Etkisi	34
4.5. Tüm Faktörlerin Bir Arada Ksilitol Üretimine Etkisinin Belirlenmesi	36
4.6. Katalitik Hidrojenasyon Yöntemiyle Elde Edilen Ksilitolün Özellikleri	43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
KAYNAKÇA	49
EKLER	53
ÖZGEÇMİŞ	60



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Lignosellülozik Biyokütlenin (LCB) Yapısı (A), LCB'nin Alt Ünitelerinin Bileşimi ve Hemiselülozik Fraksiyondaki Şeker ve Şeker Asitlerinin Bileşimleri (B)	3
Şekil 2. α -D-ksilozun Kimyasal Yapısı	3
Şekil 3. Ksilitolün Kimyasal Yapısı	8
Şekil 4. Ksilozun Nikel Katalist Varlığında Hidrojenasyon Reaksiyon Mekanizması.....	11
Şekil 5. Ksilozun Nikel Katalist Varlığında Hidrojenasyonu ve Yan Ürün Reaksiyonları.....	12
Şekil 6. Ksilozun katalitik hidrojenasyon reaksiyon Bsamakları.....	13
Şekil 7. Karıştırma Hızının Katalitik Hidrojenasyon Reaksiyonunda Ksiloz Dönüşümüne ve Ksilitol Seçiciliğine Etkisi	14
Şekil 8. Buchi Marka Versoclave Type-3 Basınçlı Reaktör	17
Şekil 9. Shimadzu NEXERA HPLC Cihazı	22
Şekil 10. Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin HPLC Kromatogramı	23
Şekil 11. “Mettler Toledo DSC 1 Star System” DSC (Differential Scanning Calorimetry) Cihazı	24
Şekil 12. “Bruker D2 Phaser X-Ray Diffraction” XRD (X-ray Diffraction) Cihazı	25
Şekil 13. Shimadzu ICPMS 2030 Plasma Mass Spectrometre Cihazı	26
Şekil 14. Ksilitol Seçiciliğine Katalizör Miktarı (g), Ksiloz Konsantrasyonu (%), Reaksiyon Basıncı (bar) ve Reaksiyon Sıcaklığı (°C) Tekli Parametrelerinin Etkisi	36
Şekil 15. Ksilitol Üretiminde Katalitik Hidrojenasyon Reaksiyonu Üzerinde (A) Katalizör Miktarı, (B) Ksiloz Konsantrasyonu, (C) Hidrojen Basıncı ve (D) Sıcaklık Parametrelerinin Etkisi	38
Şekil 16. Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Ksilitol Seçiciliğine (A) Ksiloz ve Katalizör Miktarı (B) Basınç ve Katalizör (C) Sıcaklık ve Katalizör (D) Basınç ve Ksiloz (E) Sıcaklık ve Ksiloz (F) Sıcaklık ve Basınç Çiftli Parametrelerin Etkisi	39
Şekil 17. RSM Programının Deneme Sonuçlarına Göre Maksimum Ksilitol Üretimi İçin Gerekli Optimum Deney Koşulları Tasarımı	41
Şekil 18. RSM İle Belirlenen Ksilitol Üretim Koşullarına Göre (400 rpm'de) Elde Edilen Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin HPLC Kromatogramı	42
Şekil 19 RSM İle Belirlenen Ksilitol Üretim Koşullarına Göre (800 rpm'de) Elde Edilen Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin HPLC Kromatogramı	43
Şekil 20. Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin HPLC Kromatogramı	44
Şekil 21. Toz Formdaki Ksilitolün Erime Noktasını Gösteren DSC Grafiği	44
Şekil 22. Denemelerde Elde Edilen Toz Formadaki Ksilitol ve Ticari Ksilitolün Kristalinite Değerleri	46

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Çeşitli Hammaddelerinin Lignosellülozik Kompozisyonu	5
Tablo 2. Ksilitolün Karakteristik ve Fizikokimyasal Özellikleri	9
Tablo 3. Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin HPLC ile Tespiti İçin Gerekli Analiz Koşulları	22
Tablo 4. Kristal Ksilitolün Erime Noktasının Belirlenmesi İçin DSC Analizi Koşulları	23
Tablo 5. Kristal Ksilitolün Kristalinite Tespiti İçin Gerekli XRD Analizi Koşulları	25
Tablo 6. Nikel Kalıntı Analizi Mikrodalga İle Ön Şartlandırma Koşulları	26
Tablo 7. Ksilitolde Nikel Kalıntı Tayini İçin ICP MS Analiz Koşulları.....	26
Tablo 8. Ksilozdan Katalitik Hidrojenasyon Yöntemi İle Ksilitol Üretimi Deneme Deseni	27
Tablo 9. Ksilozdan Katalitik Hidrojenasyon Yöntemi İle Ksilitol Üretiminde Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin Miktarı (%)	30

KISALTMALAR

HPLC	: Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (High Pressure Liquid Chromatography)
XRD	: X-Ray Difraksiyon
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Direct Scanning Calorimetre)
Raney-Ni	: Raney Nikel
rpm	: Revolutions per Minute (1 Dakika İçerisinde Gerçekleştirilen Dönüş / Devir Sayısı)
kW	: Kilowatt
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi)
FDA	: Food and Drug Administration (Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi)

1. GİRİŞ

Ksilitol, meyve ve sebzelerde (erik, çilek karnabahar balkabağı) çok düşük miktarda bulunan bir pentahidroksi şeker alkoldür (Ur-Rehman ve ark., 2015). Kan şekeri, trigliserit ve kolesterol seviyesini düşürebilen prebiyotik etkilere sahip fonksiyonel bir tatlandırıcıdır. Ksilitol bu özellikleri ile gıda ve ilaç endüstrilerinde kullanılabilir.

Ksiloz ($C_5H_{10}O_5$) veya odun şekeri, aldopentoz (aldehit yapısında 5 C'lu şeker) tipi bir monosakkarittir. Tarım, gıda ve odunsu bitkilerin atıklarından üretilen ksiloz etanol, furfural ve ksilitole dönüştürülebilir. Lignosellülozik hammaddelerden özellikle sert ağaç gövdeleri ve tarımsal hammaddelerin hemisellülozik yapıları pentoz şekerlerden ksiloz ve arabinoz içermektedir. Ksiloz doğada en bol bulunan pentoz şekeri iken, arabinoz mısır koçanı kabukları ve buğday kepeğinden elde edilebilir (Chen ve ark., 2017).

Tez çalışmasında elde edilmesi planlanan ksilitol, çeşitli meyvelerde bulunan doğal bir poliol (şeker alkol)'dür. Ksiloz düşük kalorisi ile gıda sanayinde özellikle şeker, sakız, fırıncılık ve pastacılık ürünleri, çikolata, içecek üretimi gibi farklı uygulamalarda tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Günümüzde diyabet ve obezite hastası sayısının artması nedeniyle şekerli ve şekerli azaltılmış düşük kalorili ürünlerin kullanımı yaygınlaşmaktadır (Vallejos, 2017). Ksilitolün büyük bir kısmı vücutta sindirilmemektedir ve bu nedenle kan şekerinin ani yükselmesine neden olmaz. Bu nedenle düşük kalorili tatlandırıcı olarak Avrupa Gıda Otoritesi (EFSA) ve Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) yayınladığı tebliğlerde “insan tüketimi için uygun katkı malzemesi” tanımı ile, Türk Gıda Kodeksinde (TGK) ise “Şekerlemeler ve diğerleri” grubunda E967 kodu ile yer almaktadır. Ksilitol sağlıklı tatlandırıcı olmakla birlikte negatif çözünme ısısı sayesinde ağızda yüksek ferahlık hissi oluşturur. Bu özelliği sayesinde şeker ve sakızlarda nane aromasını destekler. Ksilitol, biyokütle olarak bilinen bitkisel atıklardan elde edilir. Bu sayede tarımsal ve orman atıkları değerlendirilmiş olup insan tüketimi için uygun bir tatlandırıcıya dönüştürülmektedir (Gellerstedt ve ark., 2009).

Bu tez çalışmanın temel amacı, hammadde olarak ksiloz kullanılarak katalitik hidrojenasyon sonucu ksilitol elde edilmesi, reaksiyon şartlarına bağlı olarak istenmeyen yan reaksiyonların kısıtlanarak ksilitole dönüşümünün artırılması ve yüksek saflıkta ksilitol üretilmesidir. Ksiloz üretiminde hidrojenasyon yöntemi ticari olarak kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bu tez

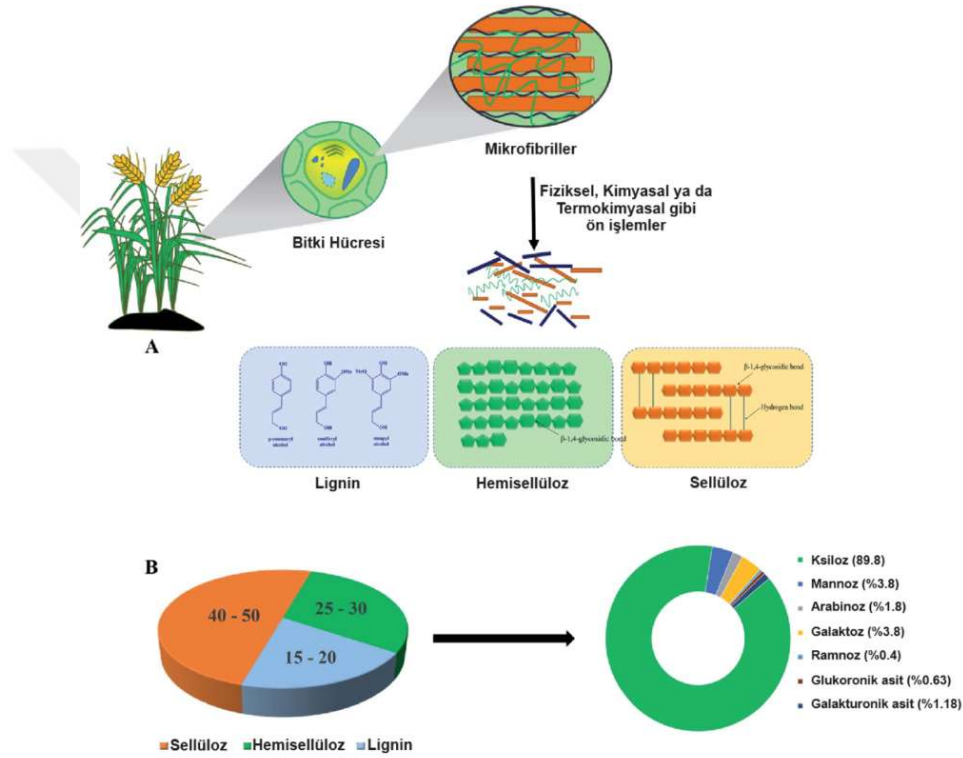
alışmasında da ksilozdan ksilitol üretiminde hidrojenasyon reaksiyon koşulları ve kullanılan katalistin (Raney Nikel katalist) etkileri araştırılmış ve hammadde konsantrasyonu, sıcaklık, pH, katalist miktarı gibi reaksiyon koşullarının son ürün oluşumundaki etkileri tespit edilmiştir. Belirlenen koşullara göre son ürün olarak elde edilen ksilitolün saflığını belirlemek amacıyla içerdiği bileşen miktarı analizinin yanısıra reaksiyon sonucu katalistin tamamen uzaklaştırılıp uzaklaştırılmadığını belirlemek amacıyla ağır metal analizi gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında da, hammadde olarak ksiloz kullanarak katalitik hidrojenasyonla ksilitol elde etmektir. Araştırmada, reaksiyon koşullarına bağılı olarak istenmeyen yan reaksiyonları minimize ederek ksilitole dönüşümü artırmak ve yüksek saflıkta ksilitol üretmek hedeflenmiştir. Ticari olarak yaygın bir yöntem olan hidrojenasyon, ksilozun ksilitole dönüştürülmesinde kullanılmıştır. Bu çalışmada, ksilozdan ksilitol üretiminde hidrojenasyon reaksiyon koşulları ve kullanılan Raney Nikel katalistinin etkileri incelenmiştir. Reaksiyon koşullarının, hammadde konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve katalist miktarı gibi faktörlerin son ürün oluşumuna etkileri belirlenmiştir. Belirlenen koşullara göre elde edilen ksilitolün saflığını belirlemek amacıyla bileşen miktarı analizleri yapılmış, reaksiyon sonrası katalistin tamamen uzaklaştırılıp uzaklaştırılmadığını tespit etmek için ağır metal analizi gerçekleştirilmiştir.

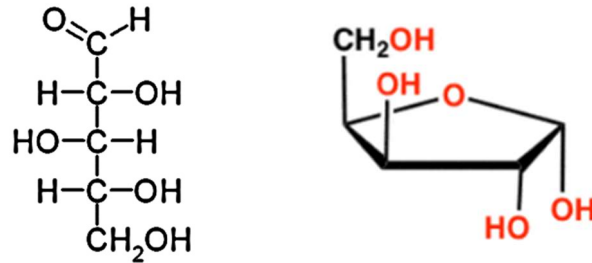
2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Ksilozun Yapısı ve Özellikleri

Ksiloz, glikozdan sonra doğada en bol bulunan ikinci şekerdir. Lignosellülozik hammaddeler, selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinden oluşur (Şekil 1). Ksiloz, hemiselülozik yapıda 5C'lu pentoz şekerlerinden biridir (Şekil 2).



Şekil 1. Lignosellülozik Biyokütlenin (LCB) Yapısı (A), LCB'nin Alt Ünitelerinin Bileşimi ve Hemiselülozik Fraksiyondaki Şeker ve Şeker Asitlerinin Bileşimleri (B)



Şekil 2. α-D-ksilozun Kimyasal Yapısı

Doğada ksilozca zengin lignosellülozik tarımsal atıklar mısır koçanı, buğday samanı, şeker kamışı bagası, bira posası, pirinç samanı endüstriyel ksilitol üretiminde hammadde olarak kullanılır. Sert ağaç gövdeleri pentozanlarca zengin biyokütlelerdir. Pentozanlar, pentozlardan oluşan polimerlerdir. Örneğin sellüloz, 6 karbonlu glikoz monomerlerinden oluşurken, pentozanlar, diğer isimleriyle ksilanlar beş karbonlu ksilozlardan oluşmaktadır. Huş ağacı, %28 pentozan içerir ve endüstriyel alanda ksiloz üretiminde hammadde kaynağı olarak yaygın kullanılır (Testova ve ark., 2009).

Ksilanlar, uzun zincirli 1,4- bağlı β -D-ksiloprinozil birimlerinden oluşur ayrıca uzun zincirli kovalent ve hidrojen bağı ile lignin ve sellüloz bileşenlerine bağlıdır. Dört farklı ksilan türü bulunur; glukuronoksilan, arabinoksilan, glukuronoarabinoksilanlar ve homoksilanlardır. Örneğin buğday sapının hemiselülozik yapısında, arabinoksilanlar bulunurken huş ağacında glukuronoksilan polimer halde bulunur (Adetunji ve ark., 2021).

Biyokütlenin hammadde olarak kullanıldığı biyoyakıt üretiminde, yan ürün olarak oluşan hemiselülozdan ksiloz geri kazanımı, toplam üretim maliyetini düşürmek ve katma değerli ürünler için büyük bir potansiyele sahiptir (Satyavolu ve ark., 2021). Birinci nesil biyorafineriler hammadde olarak şeker, nişasta ve bitkisel yağları biyoyakıt üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Ancak günümüzde lignosellülozik malzeme olarak tarım ve orman atıkları bu amaçla değerlendirilmektedir. Dünya genelinde hammadde olarak kullanılabilen lignosellülozik yapıdaki hasat sonrası tarımsal atık miktarı 200 milyar tondur. Ksiloz fermantasyonunda çeşitli mayalar ve genetik modifikasyona sahip mikroorganizmalar kullanılarak biyoetanol, organik asitler ve ksilitol elde edilmektedir (Thorsheim ve ark., 2015).

D-ksiloz, şeker ikamesi olarak gıda sanayinde özellikle şeker, sakız, fırıncılık ve pastacılık ürünleri, çikolata, içecek üretimi gibi ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Memeli canlıların dokusu ksilozu kolaylıkla metabolize edemez ancak ince bağırsak mikroflorasında fermantasyon ile kısa zincirli yağ asitlerine dönüşebilir. Ksilozun glisemik indeksi düşüktür (Pol ve ark., 2021).

2.1.1. Ksiloz ve Üretim Yöntemleri

Hemiselülozlar, selülozdan sonra doğada en bol bulunan ikinci polisakkarittir ve bunlardan katma değeri yüksek çeşitli ürünler (ksilitol, etanol, furfural, organik asitler, insan ve hayvan

gıdaları) üretilebilir. Hemiselülozlar heteropolisakkaritlerdir ve kuru odun ağırlığının %20-40'ını oluştururlar. Sert ağaçların, otların ve tahılların (Tablo 1) hemiselülozik fraksiyonu büyük miktarda pentozanlardan (esas olarak ksilanlardan) oluşur. Lignosellülozik materyallerden elde edilen ksilan bakımından zengin hemiselülozlar, biyorafinerilerde ksilozdan (doğada en yaygın ikinci monosakkarit) ksilitol gibi katma değerli ürünlerin biyoteknolojik yöntemlerle üretiminde yaygın olarak kullanılan hammaddedir (Vallejos ve ark., 2017).

Tablo 1. Çeşitli hammaddelerinin lignosellülozik kompozisyonu (Adetunji ve ark. 2021, Tayyab ve ark., 2018)

Biyokütle	Lignin	Selüloz	Hemiselüloz	Kül
Mısır Koçanı	14-15	42-45	35-39	3-4
Pirinç Samanı	12-14	28-36	23-28	18-20
Dallı Darı	10-40	5-20	30-50	5-6
Bambu	20	40	20	
Huş Ağacı	21	40	39	-
Buğday Samanı	17-19	33-38	26-32	3.4
Şeker Kamışı Bagası	20-42	42-48	19-25	-

Hemiselülozlar, amorf bir polimerik matris olarak fiber hücre duvarlarının bir parçasıdır. Polimerizasyon dereceleri yaklaşık 200'dür. Ana monosakkarit birimleri glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz ve ramnozdur. Ksilanlar, β -(1→4)-D-ksilopiranozil kalıntılarından oluşur ve lineer polisakkaritlerdir, ancak bu kalıntıların bazıları ksilan zincirine bağlı bir yan grup taşır. Sert ağaç ksilanları asetil grupları içerirken, yumuşak ağaç ksilanları arabinoz yan grupları içerir. Asitler, su (sıvı veya buhar), alkaliler, organik çözücüler, inorganik tuzlar, katı asitler, süper kritik akışkanlar ve iyonik sıvılar dahil olmak üzere hemiselülozların ekstraksiyonu için çeşitli işlemler kullanılmaktadır. Alkali ortam ve organik çözücüler ile lignin de uzaklaştırılır. Lignin türevli bileşikler mikrobiyal büyümeyi engeller ve fermantasyon sürecini engeller. Asit veya hidrotermal işlemler, hemiselülozları tamamen veya kısmen hidrolize eder ve monomerik şekerleri ve/veya oligomerleri üretmek için kullanılan yöntemdir. Asit muamelelerinde, çeşitli glikozidik bağların hidroliz derecesi önemli ölçüde farklılık gösterir ve şu sırayla azalır; heksenuronik asit > arabinoz > ksiloz > glukuronik asit (Gellerstedt ve ark., 2009).

Ksiloz üretim yöntemleri, lignosellülozik biyokütleden veya diğer kaynaklardan elde edilebilir. Ksiloz üretiminde kullanılan bazı temel yöntemler şunlardır:

1. Asidik Hidroliz

Bu yöntem, lignosellülozik biyokütlerdeki hemiselülozun asitlerle hidroliz edilerek ksilozun serbest bırakılmasını içerir (Sun ve Cheng, 2002).

- **Seyreltik Asit Hidrolizi:** Genellikle sülfürik asit kullanılır. Reaksiyon düşük asit konsantrasyonunda, yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilir.
- **Konsantre Asit Hidrolizi:** Yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit kullanılır, ancak bu yöntem genellikle daha karmaşık ve maliyetlidir (Kumar ve ark., 2009).

2. Enzimatik Hidroliz

Bu yöntem, belirli enzimlerin kullanılmasıyla hemiselülozun ksiloz ve diğer şekerlere parçalanmasını sağlar.

- **Enzim Kaynağı:** Genellikle *Trichoderma reesei* gibi mantarlardan elde edilen hemiselülaz enzimleri kullanılır.
- **Koşullar:** Genellikle daha düşük sıcaklık ve daha az aşındırıcı koşullar gerektirir, bu da daha çevre dostu ve enerji verimli bir yöntem yapar (Lynd ve ark., 2002).

3. Alkalin Hidroliz

Hemiselülozun bazik çözeltilerle hidroliz edilmesiyle ksiloz elde edilir. Genellikle sodyum hidroksit veya kalsiyum hidroksit kullanılır (Saha, 2003).

4. Organik Çözücülerle İşleme

Bu yöntem, organik çözücüler kullanarak lignosellülozik biyokütlenin fraksiyonlarına ayrılmasını içerir. Bu süreçte elde edilen hemiselüloz fraksiyonu, daha sonra hidroliz edilerek ksiloz elde edilir (Zhao ve ark., 2009).

5. Buhar Patlatma

Yüksek basınçlı buhar kullanılarak biyokütlenin ön işlemi yapılır ve ardından hemiselüloz fraksiyonu hidroliz edilir. Bu yöntem, biyokütlenin daha kolay parçalanmasını sağlar (Mosier ve ark., 2005).

6. Mikrodalga Destekli Hidroliz

Mikrodalga radyasyonu kullanılarak hemiselülozun daha hızlı ve verimli bir şekilde hidroliz edilmesi sağlanır. Bu yöntem, enerji verimliliği ve hız açısından avantajlıdır (Hu & Wen, 2008).

7. Ozonoliz

Ozon kullanılarak lignosellülozik biyokütlenin oksidatif parçalanması sağlanır ve hemiselüloz fraksiyonundan ksiloz elde edilir. Ozon güçlü bir oksidandır ve bu yöntem hızlı bir hidroliz sağlar (Neto ve ark., 2009).

8. Süperkritik Su Hidrolizi

Süperkritik su (kritik sıcaklık ve basınç üzerindeki su) kullanılarak hemiselülozun hızlı ve verimli bir şekilde hidroliz edilmesi sağlanır. Bu yöntem, yüksek sıcaklık ve basınç gerektirir ancak çok etkili olabilir.

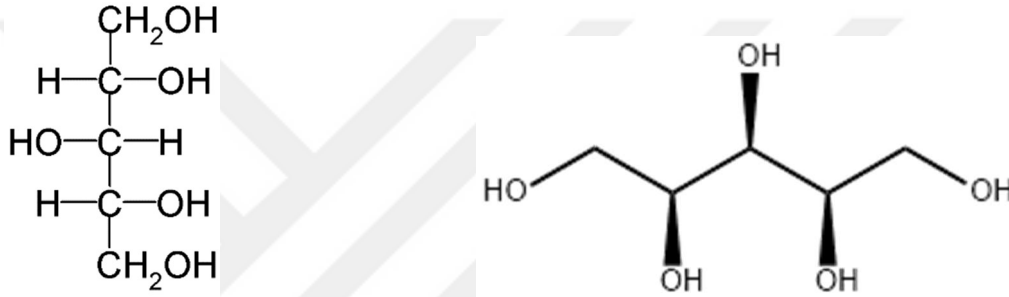
Her bir yöntem, hammaddeye, işlem koşullarına ve nihai ürün saflığına bağlı olarak farklı avantajlar ve dezavantajlar sunar. Seçim, genellikle ekonomik, çevresel ve teknik değerlendirmelere dayalı yapılır.

2.2. Ksilitol Yapısı ve Özellikleri

Ksilitol, 19. yüzyılda Alman kimyager Emil Fischer tarafından ilk kez sentezlenmiştir. Ancak, kullanımı ve popülerliği daha sonraki yıllarda artmıştır. Özellikle 20. yüzyılın ortalarından itibaren, ksilitolün diş sağlığına olan faydaları keşfedilmeye başlanmasıyla birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Ksilitolün diğer şekerlere göre daha az kaviteasyon oluşturduğu ve diş çürümelerini azalttığı gözlemlenmiştir (Makinen ve ark., 1985).

Bir pentahidroksi şeker alkolü (5'C'lu şeker alkolü) olan ksilitol (Şekil 3), doğada, yaygın olarak bulunur ve kuru madde bazında %1 ksilitol ile sarı erik en yüksek içeriğe sahiptir. Yavaş adsorpsiyonu ve insülin bağımsız olarak ve kan şekeri seviyelerinde hızlı dalgalanma olmadan sindirilmesi ksilitolün diyabetik tatlandırıcı olarak kullanımını destekler. Bu açıdan sorbitol ve diğer yavaş emilen karbonhidratlarla karşılaştırılabilir. Ksilitolün iki ana emilim yolu (karaciğer ve bağırsak florası) insülin bağımsızdır. Bağırsak tarafından emilimi

oldukça yavaştır. Ksilitol metabolizmasından elde edilen tüm D-glikoz önce karaciğerde glikojen olarak depolanır ve daha sonra yavaş yavaş salınır. Böylece, kandaki konsantrasyonu sakkaroz ve glikozun neden olduğu ani değişikliklere maruz kalmaz, bu da ksilitolü şeker hastaları için uygun bir tatlandırıcı yapar. Ayrıca düşük kalori yükü nedeniyle karbonhidrat kontrollü diyetlerde kullanım için uygun bir tatlandırıcı olarak değerlendirilebilir. Kapsamlı klinik ve laboratuvar sonuçları, ksilitolün tek yan etkisinin, nispeten yüksek başlangıç oral dozlarından sonra ozmotik diare olasılığı olduğunu göstermiştir (Borokhova ve ark., 1996). Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafında yayınlanan belgelerde ksilitolün gıda içeriğinde kullanımı güvenli olduğu belirtilmiştir.



Şekil 3. Ksilitolün Kimyasal Yapısı

Ksilitol, sakkaroz benzer tatlandırma gücüne sahip, ancak daha düşük kalori ve glisemik indekse sahip bir poliol'dür. Meyve ve sebzelerde doğal olarak düşük konsantrasyonda (<0.9%) bulunur, ancak bu kaynaklardan elde edilmesi zor ve ekonomik değildir. Tatlandırma gücü sakkaroz (4.0 cal/g) benzer, ancak kalori değerinin sadece üçte ikisidir (2.4 cal/g). Ağızda acı bir tat bırakmaz. Ek olarak, ksilitol şurupları sakkaroz şuruplarından daha az viskozdur ve ısıtılması durumunda karamelize olmaz. Toz formunda ksilitol ağızda hızla erir ve yüksek endotermik çözelti ısısı (34.8 cal/g) nedeniyle fark edilir bir soğutma hissi yaratır (Tablo 2). Bu durum, özellikle bazı bitkisel ve nane aromaları ile hoş bir tat ve soğutma hissi verir (Da Silva, 2012).

Molekül beş karbon atomlu bir iskeletten oluştuğu ve toplam beş hidroksil grubu içerdiğinden, ksilitol pentitol olarak adlandırılır. Molekölü simetriktir ve bu nedenle D veya L ön eki kullanılmaz (Wanat ve ark., 2022).

Tablo 2. Ksilitolün Karakteristik ve Fizikokimyasal Özellikleri (Da Silva ve ark., 2012)

Özellikler	
Moleküler Ağırlığı	152.15 g/mol
Çözünürlük	0.642 g/mL
Erime Noktası	92-96°C
Yoğunluk	1.03 g/mL (%10'luk sulu çözelti) 1.23 g/mL (%60'lık sulu çözelti)
Çözünme ısısı (endotermik)	-34.8 kcal/g
Kalori	2.4 kcal/g

2.3. Ksilitolün Kullanım Alanları

Tatlandırıcılar grubunda yer alan ksilitolün pazar değeri yüksektir. Gıda ve ilaç endüstrilerinde tercih edilmesini sağlayan özellikleri ksilitolün düşük kalori değeri, vücutta insülin artışına neden olmadan metabolize edilmesi, ferahlık etkisi ve tatlandırma kabiliyetidir. Kan şekerini yükseltmemesi ve düşük glisemik indeksi sayesinde kullanıldığı ürün grupları çeşitlenmekte, Dünya genelindeki üretim ve market hacmi hızla büyümektedir. Çünkü diyabet hastalarının tüketimi için de uygun görülen poliol grupları ksilitol, maltitol ve sorbitol sofr şekerleri olan sakkarozu ikame edecek şekilde birçok uygulamada birlikte kullanılır ve kilo kontrolü konusunda yardımcıdır (Pol ve ark., 2021).

Gıda uygulamalarında; sakız, sert şeker, yumuşak şeker, dolgular, reçel, marmelat, çikolata, dondurma ve fırıncılık ürünlerinde kullanılabilir. Ksilitol, moleküler yapısında aldehit ya da keton indirgen uç bulunmadığı için maillard reaksiyonuna girmez, bu sayede ısı gerektiren pastacılık uygulamalarında renk değişikliği kontrolünde başarılıdır (Chen ve ark., 2017).

Ksilitol, diş macunu ve ağız gargaralarının üretiminde kullanılır. Çünkü anti-karyojeniktir, diş çürümeye neden olmaz ve dişleri sertleştiricidir. Endotermik özelliğinden dolayı aynı zamanda ağızda serinletici ve ferahlatıcı etkiye sahiptir (Umai ve ark., 2022).

Ksilitolün diş çürüklerini önlemedeki rolünü değerlendirmek için yapılan sakız ve şekerleme çalışmalarında ksilitolün plak ve tükürükteki mutans streptokok (MS) seviyelerini azaltan özelliklere sahiptir (Janakiram ve ark., 2017). Ksilitol tüketiminin çürük oluşumunu önlediği tespit edilmiştir (Nayak ve ark., 2014).

2.4. Ksilitolün Üretim Yöntemleri

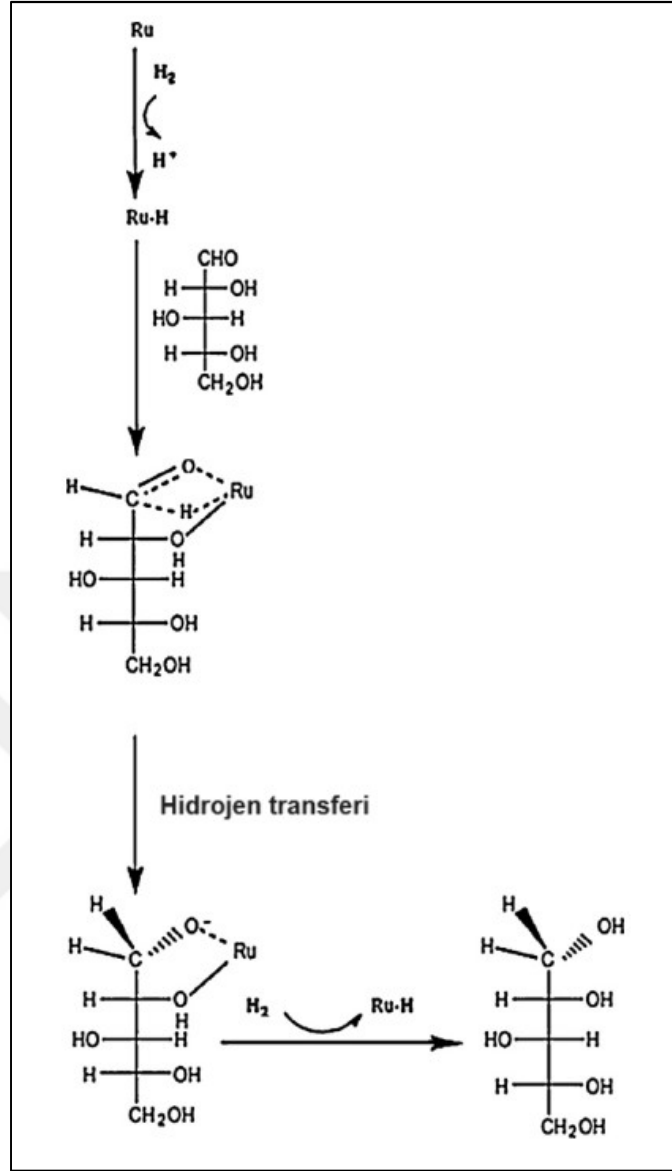
Ksilitol, ksilozun katalitik hidrojenasyonu ile elde edilir. Ksilozun hidrojenasyonu endüstriyel olarak, Raney nikel katalizörü üzerinde üç fazlı (yarı) kesikli reaktörlerde gerçekleştirilir. Geleneksel yöntemde, ksilüloz, arabinitol, furfural ve ksilonik asidin yan ürünler olarak ortaya çıkabileceği bilinmektedir. Ancak endüstriyel hidrojenasyon prosesinin reaksiyon koşullarını optimize etmek için hem ana hem de yan ürünlerin oluşumu için bir kinetik modele sahip olmak gereklidir (Mikkola ve Salmi, 1999; Mikkola ve ark., 1999).

Günümüzde, büyük ölçekte ksilitol üretimi için kullanılan endüstriyel yöntem, ksilozun Raney nikel varlığında hidrojenasyon yoluyla kimyasal dönüşümüdür. Ksiloz esas olarak biyokütle kaynaklarından elde edilen ksilan bakımından zengin hemiselülozların hidrolizi sonucu üretilir (Delgado ve ark., 2020).

Ksilitol üretmek için hem kimyasal hem de biyoteknolojik işlemler dört ana aşamadan oluşur:

1. Ksilanları ayırmak için liginosellülozik malzemenin hidrolizi (asit katalizörlü veya asitsiz ortamda),
2. Ksiloz çözeltisini elde etmek için hidrolizatın saflaştırılması,
3. Ksilozun ksilitole dönüştürülmesi ve
4. Ksilitolün kristalizasyon yoluyla saflaştırılmasıdır (Vallejos ve ark., 2017).

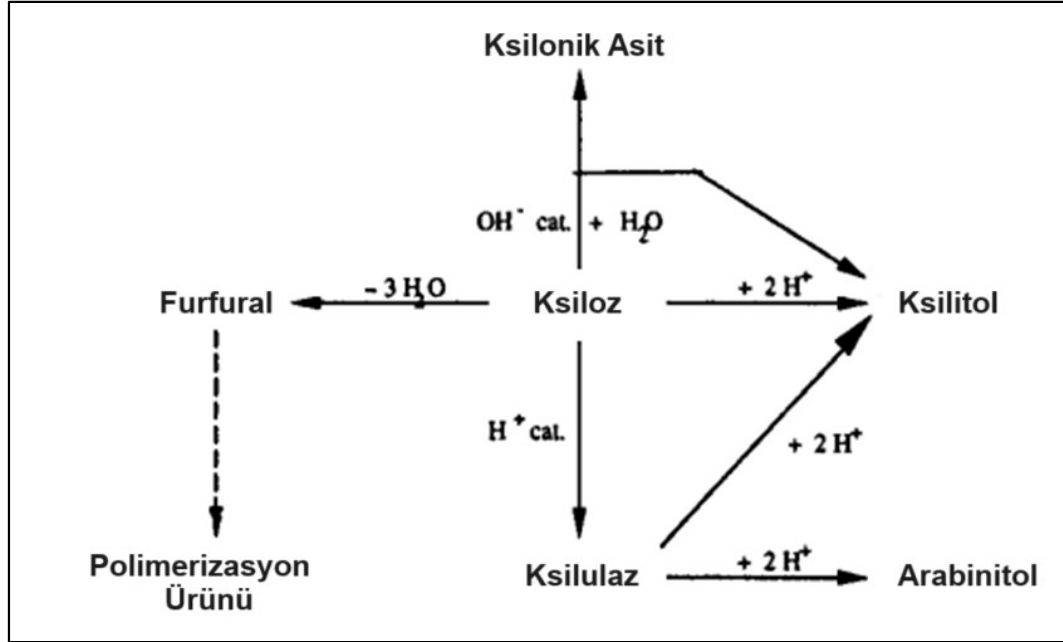
Ksilozun ksilitole hidrojenasyonu geleneksel olarak Raney nikel katalizörleri ile kesikli reaktörde gerçekleştirilir. Nikel katalizörlerinin kullanımının başlıca avantajları, düşük fiyatı, tipik kesikli reaksiyonlarda süspanse edilmiş bulamaç olarak kullanım kolaylığı, iyi aktivite ve seçiciliktir. Ancak, Raney nikel katalizörlerinin en büyük dezavantajı, genellikle, katalizör yüzeyinde organik safsızlıkların (hammadde kaynaklı) birikmesi nedeniyle nispeten hızlı deaktivasyonlarıdır. Son yıllarda, hidrojenasyon işlemleri için nikel bazlı katalizörlere alternatif olarak çok daha az deaktivasyon gösteren veya hiç deaktivasyon göstermeyen paladyum (Pd), platin ve rutenyum (Rt) bazlı katalizörler bulunmuş ve aralarında en iyi performans gösteren rutenyumdur. Yüksek aktivite ve seçicilik sağlayan rutenyum, ksiloz bakımından zengin çözeltilerin (Şekil 4) doğrudan hidrojenasyonunda metal katalist olarak yüzeyinin deaktivasyonuna daha az duyarlıdır (Yadav ve ark., 2012).



Şekil 4. Ksilozun Nikel Katalist Varlığında Hidrojenasyon Reaksiyon Mekanizması

Safsızlıkların varlığı (Şekil 5) katalitik reaksiyonu engellediğinden ksilitolün verimi ve kalitesi, ksilozun başlangıç saflığına bağlıdır. Bu nedenle, yüksek saflıkta bir ksiloz elde etmek için saflaştırma aşamaları (iyon değişimi, renk bozulması ve kromatografik fraksiyonlama) gereklidir. Ksilitolün kimyasal üretim yönteminde, katalizör, hidrojenasyondan sonra süzme ve iyon değişimi işlemleri ile uzaklaştırılır. Daha sonra çözelti konsantre edilir ve yan ürünler uzaklaştırmak için kromatografi sistemi kullanılır. Son olarak, konsantre ksilitol çözeltisi, saf bir ürün elde etmek üzere kristalleştirilir. Aldopentoz tipi bir monosakkarit olan D-ksiloz, hidrojenasyon reaksiyonları ile indirgenebilir ve sonuç olarak bir polialkol veya alditol oluşturur. Yüksek reaksiyon sıcaklıkları, siklik bir yapı (hemiasetal) oluşturan D-ksilozun

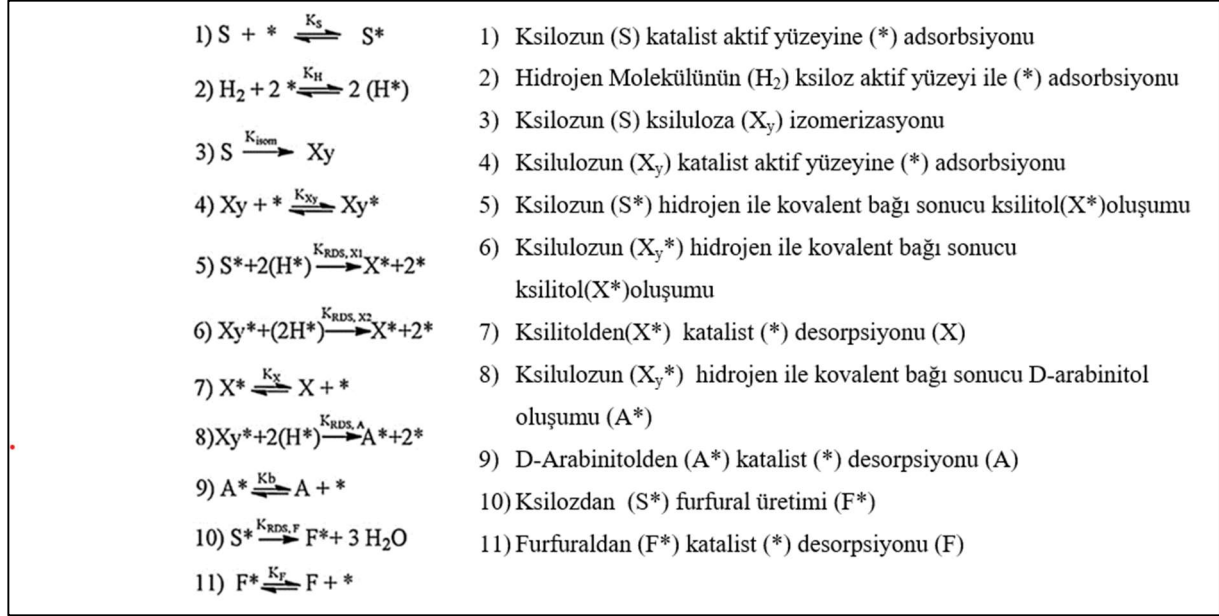
dehidrasyonunu teşvik eder ve yan ürün olarak furfural ortaya çıkar. Ksilozun hidrojenasyonu katalizörün katı yüzeyinde birkaç adımda gerçekleşir. Adsorpsiyon/desorpsiyon aşamaları hızlıdır, hidrojenasyon aşamaları ise reaksiyon hızını kontrol eden aşamalardır.



Şekil 5. Ksilozun Nikel Katalist Varlığında Hidrojenasyonu ve Yan Ürün Reaksiyonları

Kullanılacak hammadde olan ksilozun dönüşümü sırasında arabinoz ve ksiluloz gibi yan ürünler açığa çıkmaktadır. Bu durumda reaksiyonun sıcaklık basınç gibi proses parametreleri ve katalist tipi elde edilen ksilitolün saflığını belirlemektedir. Yapılan çalışmalarda karıştırma hızı 300-1200 rpm, basınç 0.7-5.5 MPa, sıcaklık 80°C-140°C’de, katalist konsantrasyonu ise ksilozun kütlece kurumaddede %1-18’i kadar kullanılmıştır. Katalizör yüzeyindeki hidrojen azlığı nedeniyle furfural ve buna ek olarak D-ksiluloz ortaya çıkabilir (Mikkola ve ark. 2001). Alkali koşullar, Cannizzarro reaksiyonu yoluyla D-ksilik asit oluşumunu artırır. Ksilozun hidrojenasyonu sırasında meydana gelebilecek reaksiyonlar Şekil 5’de özetlenmiştir. Ksilitolün seçiciliği sıcaklıktaki artışla birlikte ancak 140°C ve üzeri yüksek sıcaklıklarda furfural gibi yan ürünlerin oluşumu sıcaklıktaki artışla birlikte artar. Basıncın reaksiyon hızı üzerindeki etkisi çok önemli değildir. Reaksiyon yan ürünü bileşiklerin ortaya çıkması da pH’dan etkilenir. Nikelde ksilozun hidrojenasyonu için ideal pH 8’i geçmez ve 1.65’ten düşük bir pH, ksilozun furfural dehidrasyonunu katalize eder ve polimerizasyon yoluyla hüminler oluşur (Delgado ve ark., 2020).

Ksilozun katalist varlığında hidrojenasyonu sırasında oluşan reaksiyonlar Şekil 6'da belirtilmiştir. D-Arabinitol, ksiluloz ve furfural oluşabilecek yan ürünlerdir.



Şekil 6: Ksilozun Katalitik Hidrojenasyon Reaksiyon Basamakları

Ksilitol hidrojenasyon sonrası konsantrasyon ve kristalizasyon yoluyla saflaştırılır. Kristalizasyon verimi, çözeltinin saflığına, çözücülerin konsantrasyonuna, sıcaklığa, soğutma hızına ve çalkalamaya bağlı olarak %98 üzerinde saflığa çıkabilir (Delgado ve ark., 2020).

Reaksiyon verimini arttırmak için ilave kimyasallar kullanımı oldukça yaygındır. Bu amaçla, hetero katalist nikel demir alaşım (Ni_3Fe_1) ile birlikte kolin klorür kütlege ksiloz hammaddesine göre 1:2 oranında kullanılmıştır. Sıcaklık $110^\circ C$, 30 bar H_2 ve %38 ksiloz konsantrasyonu ile yapılan reaksiyon denemelerinde %57 hammadde dönüşümü elde edilmiş ve %38 ksilitol elde edilmiştir. Aynı çalışmada reaksiyon sıcaklığının $100^\circ C$ 'den $120^\circ C$ 'ye yükseltilmesi sonucu ksilitol oluşumu %79'dan %51 düşmüş ve reaksiyon yan ürünleri olan huminlerin oluştuğu tespit edilmiştir (Ullah ve ark., 2022).

Ksilozun düşük karıştırma hızı ile hidrojen molekülüne doyurulması sırasında düşük karıştırma hızında, hızlı karıştırma rpm'lerine göre daha fazla miktarda yan ürün oluşmaktadır. Karıştırma hızı 400 rpm ile 1200 rpm aralığında yapılan denemelerin ksiloz dönüşüm yüzde sonuçları Şekil 7'de grafiksel olarak verilmiş ve hesaplamalar Denklem-1 ve Denklem-2'ye göre

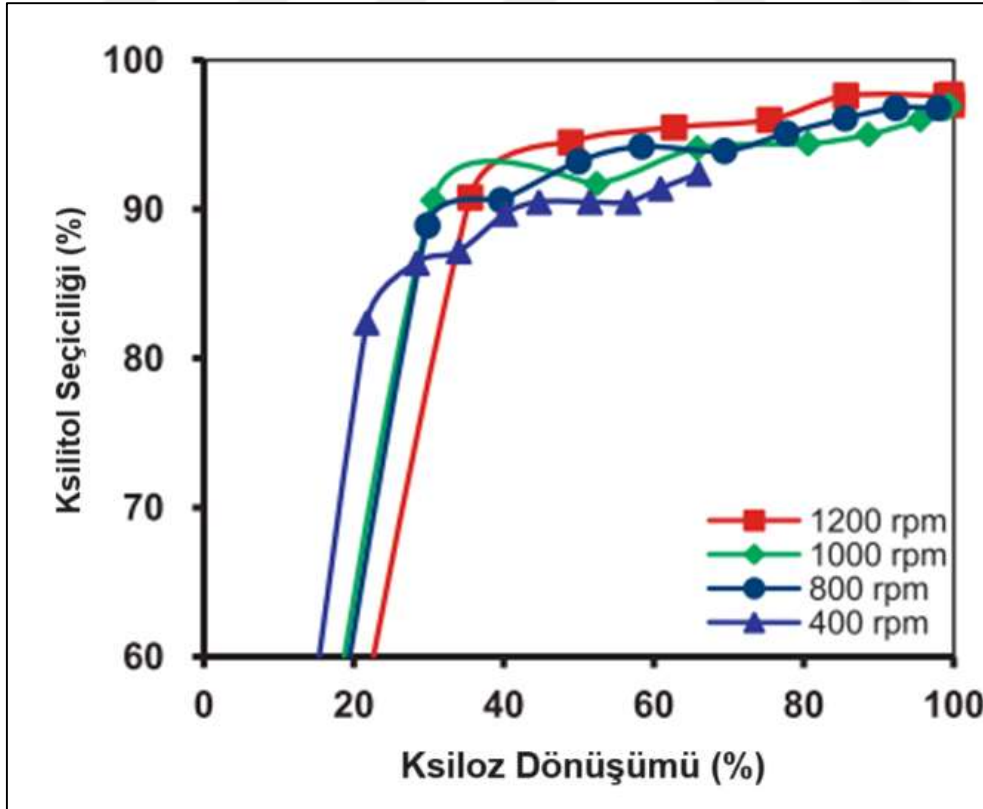
yapılmıştır. Ksiloz konsantrasyonu %20, sıcaklık 120°C ve 55 bar hidrojen basınç altında ksiloz dönüşüm ve ksilitol seçiciliği farklı karıştırma hızlarında gözlemlenmiştir. Düşük karıştırma hızı 400 rpm’de hidrojen difüzyonunun daha yavaş olması nedeniyle ksiloz dönüşüm hızı daha düşük ve yan ürün oluşumu yüksektir. Karıştırma hızı 1000 rpm’e kadar yükseldikçe ksiloz dönüşümü ve ksilitol seçiciliği artmış olup, 1200 rpm karıştırma hızında ise 1000 rpm’e göre etkili bir değişim gözlemlenmemiştir (Yadav ve ark., 2012).

$$\%Ksiloz Dönüşümü (conversion) = \left(1 - \frac{mol_{ksiloz}(t_1)}{mol_{ksiloz}(t_0)}\right) \times 100 \quad [Denklem-1]$$

$$\%Ksilitol Seçiciliği (selectivity) = \left(\frac{mol_{ksilitol}(t_1)}{mol_{ürünler}(t_1)}\right) \times 100 \quad [Denklem-2]$$

$Mol_{ksiloz}(t_1)$: Reaksiyonun belirlenen süresindeki ksiloz miktarı

$Mol_{ksiloz}(t_0)$: Reaksiyonun başlangıç anındaki ksiloz miktarı



Şekil 7. Karıştırma Hızının Katalitik Hidrojeasyon Reaksiyonunda Ksiloz Dönüşümüne ve Ksilitol Seçiciliğine Etkisi (Yadav ve ark., 2012)

Bu tez çalışmasının amacı da, hammadde olarak ksiloz kullanarak katalitik hidrojenasyonla ksilitol elde etmektir. Araştırmada, reaksiyon koşullarına bağlı olarak istenmeyen yan reaksiyonları minimize ederek ksilitole dönüşümünü artırmak ve yüksek saflıkta ksilitol üretmek hedeflenmiştir. Ticari olarak yaygın bir yöntem olan hidrojenasyon, ksilozun ksilitole dönüştürülmesinde kullanılmıştır. Bu çalışmada, ksilozdan ksilitol üretiminde hidrojenasyon reaksiyon koşulları ve kullanılan Raney Nikel katalistinin etkileri incelenmiştir. Reaksiyon koşullarında ksiloz konsantrasyonu, katalizör miktarı, reaksiyon basıncı ve reaksiyon sıcaklığı gibi faktörlerin son ürün oluşumuna etkileri belirlenmiştir. Belirlenen koşullara göre elde edilen ksilitolün saflığını belirlemek amacıyla bileşen miktarı analizleri yapılmış, reaksiyon sonrası katalistin tamamen uzaklaştırılıp uzaklaştırılmadığını tespit etmek için ağır metal analizi gerçekleştirilmiştir.

3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında, ksiloz kullanarak katalitik hidrojenasyonla ksilitol elde edilmesinde kullanılan hammadde ve alet-teçhizat aşağıda verilmiştir:

- **Ksiloz:** Beyaz kristal toz haldeki ksiloz, Polifar Group Limited (Room 512, Building B-1, Greenland Window Business Plaza, No. 2 Jinlan Road, Jiangning District, Nanjing, China)’den doğrudan temin edilmiştir (Ek-1, Ek-2).
- **Raney Nikel Katalist:** Evonik firması (Evonik Operations GmbH Business Line Catalysts Rodenbacher Chaussee 4 63457 Hanau, Germany) tarafından üretilen “EVONIK KALCAT™ 6104” (Ek-3) katalisti üretici firmadan doğrudan temin edilmiştir. KALCAT™ 6104, bulamaç süreçleri için aktifleştirilmiş nikel tozu katalizörüdür ve şekerin şeker alkollerine hidrojenasyonu işlemlerinde kullanılmaktadır. KALCAT™ 6104; siyah, çok ince toz bulamaç görünümünde Ni içeriği %92, pH değeri: 9-11, D50 parçacık boyutu 44 µm ve promotörü Molibden (Mo)’dir.
- **Anyon Reçine:** DuPont firması (974 Centre Rd, Wilmington, DE 19805, USA) tarafından üretilen Dowex marka Dowex 22 (AmberLite™ FPA22 Cl) güçlü baz anyon değişim reçinesi (Tip II) kullanılmış ve doğrudan üretici firmadan temin edilmiştir.. Dowex 22’nin (Ek-4, Ek-5) kapasitesi 1.2 eq/L, su içeriği %48-56, pH aralığı 0-14, parçacık yoğunluğu 1.1 g/mL ve maksimum sıcaklığı 56 °C’dir.
- **Katyon Reçine:** DuPont firması (974 Centre Rd, Wilmington, DE 19805, USA) tarafından üretilen Dowex marka Dowex 88 (Ek-6, Ek-7) güçlü baz katyon değişim reçinesi kullanılmış ve doğrudan üretici firmadan temin edilmiştir. Dowex 88’nin kapasitesi 1.8 eq/L, su içeriği %42-48, pH aralığı 0-14, parçacık yoğunluğu 1.2 g/mL ve maksimum sıcaklığı 150 °C’dir.

- **Yüksek Basıncılı Reaktör:** Reaktör sistemi olarak Buchi firması (Büchi AG Gschwaderstrasse 12 8610 Uster, Switzerland) tarafından üretilen paslanmaz çelikten 1 litrelik Buchi marka Versoclave Type-3 basınçlı reaktör (Şekil 8) kullanılmıştır.



Şekil 8. Buchi Marka Versoclave Type-3 Basıncılı Reaktör

- **Termal Analiz Cihazı (Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC)):** Termal analizleri için Mettler Toledo firması tarafından üretilen “Mettler Toledo DSC 1 Star System” cihazı kullanılmıştır.
- **X-Işını Difraktometresi (X-Ray Diffraction (XRD)):** Kristal ve amorf yapıların tespitinde Bruker firması (Bruker Corporation 40 Manning Road Billerica, MA 01821, USA) tarafından üretilen “Bruker D2 Phaser X-Ray Diffraction” cihazı kullanılmıştır.
- **Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC):** Reaksiyon sonucu oluşan ksilitol ve tüketilen ksiloz miktarının belirlemek amacıyla Shimadzu firması (1,

Nishinokyo Kuwabara-cho, Nakagyo-ku, Kyoto 604-8511, Japan) tarafından üretilen “NEXERA Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)” ve “CHO-99-9860-CarboSep Coregel-87C Ca” HPLC kolonu” kullanılmıştır.

- **Rotary Evaporatör:** Evaporasyon ve koyulaştırma işlemlerinde IKA firması (IKA-Werke GmbH & Co. KG Janke & Kunkel-Str. 10 79219 Staufen, Germany) tarafından üretilen “IKA RV 3” marka rotary evaporatör kullanılmıştır.

3.2. Metot

Tez çalışmasında ksilozdan ksilitol üretiminde katalist varlığında hidrojenasyon yöntemi tercih edilmiştir. Bu yöntem çift bağ yapısına sahip moleküler yapının hidrojene doyurularak bağın kırılması ve moleküler yapıya hidrojenin katılması prensibine dayanmaktadır. Bu kısımda katalitik hidrojenasyon yönteminin gerçekleştirilmesi ve reaksiyon sonucu elde edilen ürünün özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan analizler ele alınmıştır.

3.2.1. Ksilitol Üretiminde Katalitik Hidrojenasyon Yöntemi ve Aşamaları

Ksilozdan ksilitol üretiminde katalist varlığında hidrojenasyon işlemi aşağıdaki işlem basamaklarına göre gerçekleştirilmiştir.

1. Hammadde Hazırlığı

- Ksiloz Temini ve Özellikleri: Beyaz kristal toz haldeki %98 ve üzeri saflıktaki ksiloz kullanılmış ve Polifar Group Limited firmasından temin edilmiştir (Ek-1, Ek-2).
- Ön İşlem: Temin edilen ksilozun teknik özelliklerini belirlemek amacıyla öncelikle HPLC cihazı ve “Sigma Aldrich 95729” standart ksiloz numunesi kullanılarak saflığı tespit edilmiştir. Bu analizler sonucu hammadde olarak temin edilen ksilozun saflığının kurumadde bazında %98.9 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, beyaz kristal toz haldeki ksiloz kullanılarak saf su ile %10'luk ksiloz çözeltisi hazırlanmış ve “WTW ProfiLine pH 3110” pH metre cihazı ile ksilozun pH'sının 5.7 olduğu saptanmıştır.

2. Katalitik Hidrojenasyon

- Reaktör Hazırlığı: “Buchi Versoclave Type 3” model yüksek basınçlı reaktör ve gaz kontrol sistemi kurulumu gerçekleştirilmiştir. Yüksek basınç altında çalışıldığı için hidrojen gazı hattı ve patlamaya karşı korumalı elektrik teçhizatları kullanılmıştır.
- Katalizör Kullanımı: Raney nikel katalisti (EVONIK KALCATTM 6104) yanıcı bir malzemedir. Bu nedenle depolama ve kullanım sırasında su içerisinde muhafaza edilmiştir. Raney nikel katalist asidik ortamda çözünür bu nedenle reaksiyon pH 7.5’te gerçekleştirilmiştir.
- Reaksiyon Koşulları: Ksilozdan ksilitol üretiminde reaksiyon koşulları daha önceki yapılmış çalışmalara ve ön denemelere göre belirlenmiş ve Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) kullanılarak optimizasyon ve modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ksiloz konsantrasyonu %25 ile %35, sıcaklık aralığı ise 100°C ile 140°C, hidrojen basıncı 40-60 bar, katalizör miktarı 20-40 gram ve toplam çözelti miktarı tüm denemelerde 500 gram olarak belirlenmiştir. Karıştırma hızı tüm denemelerde 400 rpm olarak kullanılmıştır. Ayrıca, istatistik programı ile oluşturulan denemeler haricinde karıştırma hızının ksilitol üretimine etkisini belirlemek amacıyla yapılan bağımsız denemelerde 5. parametre olarak 800 rpm karıştırıcı hızı da denenmiştir.
- Reaksiyon Süresi: Reaksiyon süresi sabit tutularak diğer koşulların ksilitol üretimine ve ksiloz dönüşümüne etkisi değerlendirilmiştir. Tüm denemelerde reaksiyon süresi 3600 saniye (60 dk) olarak belirlenmiştir.

3. Ürün Ayırma ve Saflaştırma

- Reaksiyonun Tamamlanması: Reaksiyon süresi tamamlandığında reaktörün içerisindeki hidrojen, gaz hatları ve gaz kontrol sistemi yardımıyla laboratuvar dışına atmosfere tahliye edilmiştir. Daha sonra reaksiyon sıcaklığının 70 °C’ye düşmesi beklenerek karıştırma durdurulmuştur. Takiben reaktör haznesine bağlı numune toplama vanasından ürün alınmıştır.

- Katalizörün Giderilmesi: Ortamdaki katalizör çift aşama ile sistemden uzaklaştırılmıştır. Reaktörden alınan çözelti, “Whatman WHA1001045” filtre kağıdından (gözenek çapı 11 μm) süzölmüştür. Kalıntı halde ve çözünmüş formdaki nikel ise iyon değıştirici sistem kullanılarak, 40°C’de 13 mL/dk süzme hızında 800 mL hacim dolgulu, 30 cm boyunda ve 10 cm çapında cam kolonlardan süzölmüştür.
- Saflaştırma: Katalizörün uzaklaştırılması aşamasında kullanılan iyon değıştiricilerde inorganik bileşenler tutulmuştur. Bu amaçla güçlü katyon, sülfonat fonksiyonel gruba sahip, “Dowex 88” ve güçlü anyon reçine, dimetiletanol amine fonksiyonel gruba sahip, Dowex 22 kullanılmıştır. İletkenlik seviyesi 600-650 $\mu\text{S/cm}$ seviyesinden saflaştırma sonrası ≤ 50 $\mu\text{S/cm}$ ’e kadar düşmüştür.
- Konsantrasyon: “IKA RV3” model rotary vakum evaporatör kullanılarak, başlangıçta yaklaşık 25-30 briks arasındaki çözelti 14 mbar vakum altında 70°C sıcaklıkta 65 brikse kadar evapore edilmiştir.

4. Kristalizasyon ve Kurutma

- Kristalizasyon: Konsantrasyon işlemi sonrası kristalizasyon aşamasında çift cidarlı beher ve soğutmalı su sirkülatörü kullanılarak 70°C’den 20°C’ye kadar soğutma hızı 5°C/saat ve karıştırma hızı 50 rpm olacak şekilde kristalizasyon gerçekleştirilmiştir. Denemelerde tohumlama amacıyla beyaz kristal toz haldeki ksilitol kullanılmamış, kendi halinde kristal yapı oluşumu sağlanmıştır.
- Kristallerin Toplanması: Kristalleri ana likörden (çözelti) ayırmak için basket tip “Hermle z600” model basket tip santrifüj ile 100 rpm hızında santrifüjlenerek kristaller çözeltiden ayrılmıştır.
- Kurutma: Kristallerin kurutma işlemi 63°C’de sabit sıcaklıkta numunelerin geniş bir kaba yayılması ile gerçekleştirilmiştir. Nem kontrolü her iki saatte bir “Shimadzu MOC63” model infrared nem tayin cihazı kullanılarak 105°C’de

gerçekleştirilmiştir. Kurutma işleminde 8. saatin sonunda %1.3 (± 0.4) neme ulaşılmıştır.

5. Ambalajlama :

- Elde edilen toz ksilitol numuneleri nem almasını engelleyecek şekilde plastik numune kaplarında analiz edilinceye kadar muhafaza edilmiştir.

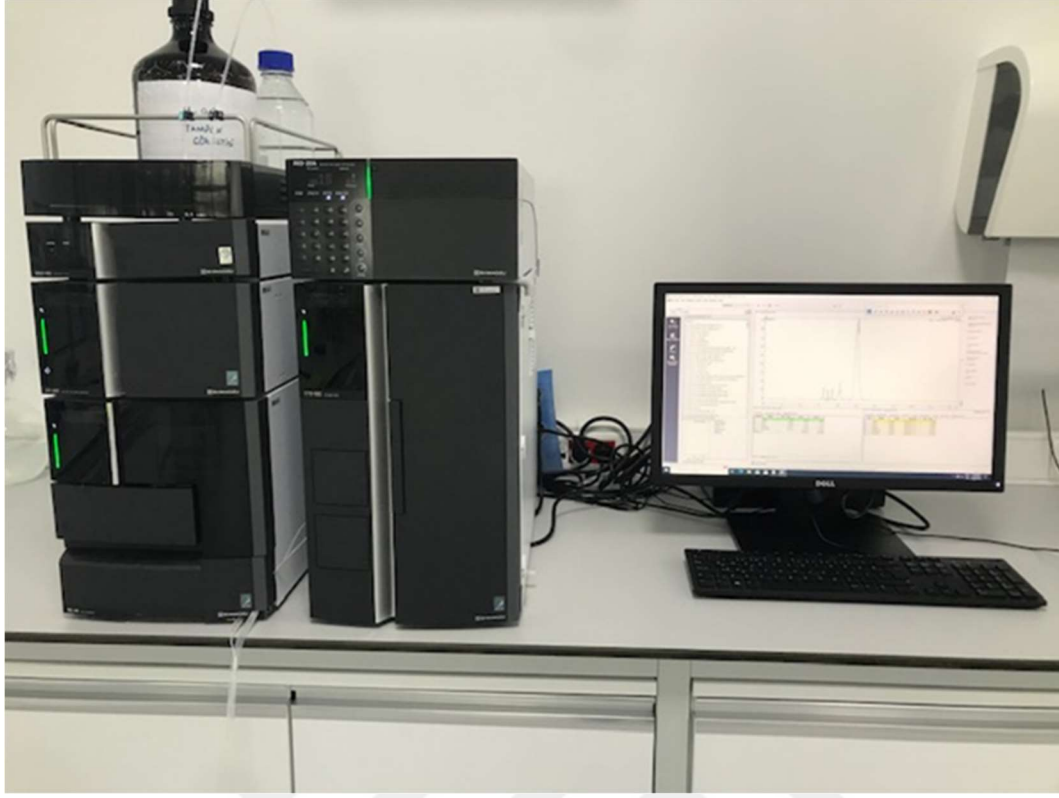
3.2.2. Analitik yöntemler

3.2.2.1. *Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin HPLC Analizi*

Ksilozdan ksilitol üretiminde, ksilitol ve diğer bileşenleri (ksiloz, arabinitol) tespit etmek amacıyla Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazı kullanılmıştır. HPLC analizleri, “Shimadzu NEXERA HPLC” cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 9). Analizlerde, “CHO-99-9860-CarboSep Coregel-87C Ca” (7.8x300 mm) HPLC kolonu kullanılmıştır. Mobil faz olarak ultra saf su kullanılmıştır. Mobil fazın akış hızı 0.5 mL/dk olarak ayarlanmıştır (Tablo 3).

Numuneler, HPLC cihazına enjekte edilmeden önce plastik şırınga yardımıyla 0.45 μ m filtreden geçirilmiş ve 20 μ L enjekte edilmiştir. Dedektör olarak refraktif indeks dedektör (RID) kullanılmıştır.

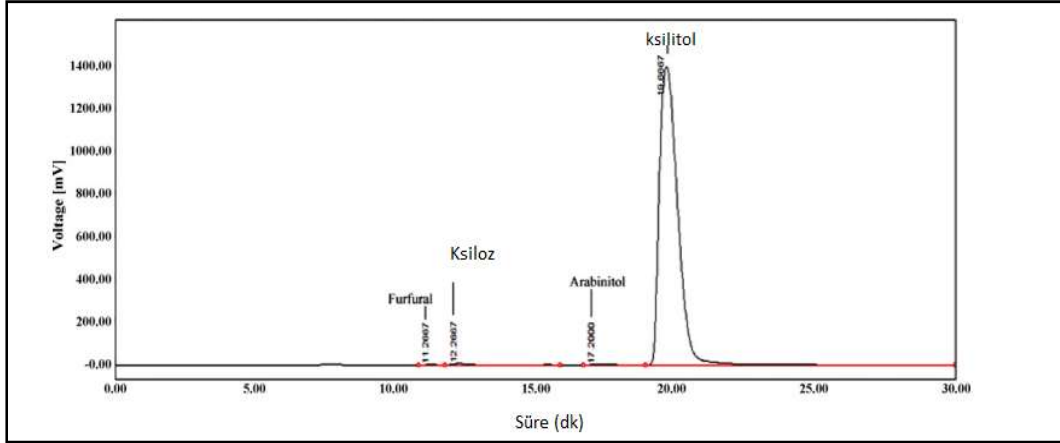
Her bir örnek için en az üç tekrarlı analiz yapılmış ve elde edilen pik alanları, standart çözeltiler kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrisi aracılığıyla nicel olarak değerlendirilmiştir. Veriler, Shimadzu NEXERA HPLC’nin yazılımı ile analiz edilmiştir. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar, ksiloz, ksilitol ve arabinitol miktarlarının belirlenmesinde kullanılmıştır (Şekil 10).



Şekil 9. Shimadzu NEXERA HPLC Cihazı

Tablo 3. Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin HPLC ile Tespiti İçin Gerekli Analiz Koşulları

Cihaz Marka/Model	Shimadzu NEXERA HPLC
Dedektör	RID (refraktif indeks dedector)
Kolon	CHO-99-9860 - CarboSep Coregel-87C Ca
Kolon sıcaklığı	80°C
Hareketli faz	Ultra saf su
Akış hızı	0.5 mL/dk
Enjeksiyon miktarı	20 µL



Şekil 10. Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin HPLC Kromatogramı

3.2.2.2. DSC (Differential Scanning Calorimetry) Analizi

Ksilozdan ksilitol üretiminde, kristalizasyon işlemi sonrası elde edilen toz formdaki ksilitolün termal özelliklerini ve erime noktasını belirlemek amacıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 11). DSC analizleri, “Mettler Toledo DSC 1 Star System” cihazı kullanılarak yapılmıştır. Örnekler yaklaşık 4.5-5.0 mg olarak hazırlanmış ve alüminyum kaplar içine yerleştirilmiştir. Analizler, 20 °C ile 200 °C arasında, 8.0 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin erime noktası, kristalizasyon sıcaklığı ve diğer termal geçişler, cihazın yazılımı aracılığıyla analiz edilmiştir. Her örnek için en az üç tekrarlı ölçüm yapılmış ve ortalama değerler rapor edilmiştir. Bu yöntemle elde edilen veriler, örneklerin termal stabilitesi ve yapısal özelliklerinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır (Tablo 4).

Tablo 4. Kristal Ksilitolün Erime Noktasının Belirlenmesi İçin DSC Analizi Koşulları

Cihaz Marka/Model	Mettler Toledo DSC 1 Star System
Gaz Akışı	50 mL/dk N ₂
Sıcaklık Değişimi	8.0 °C /dk
Numune miktarı	4.5-5.0 mg

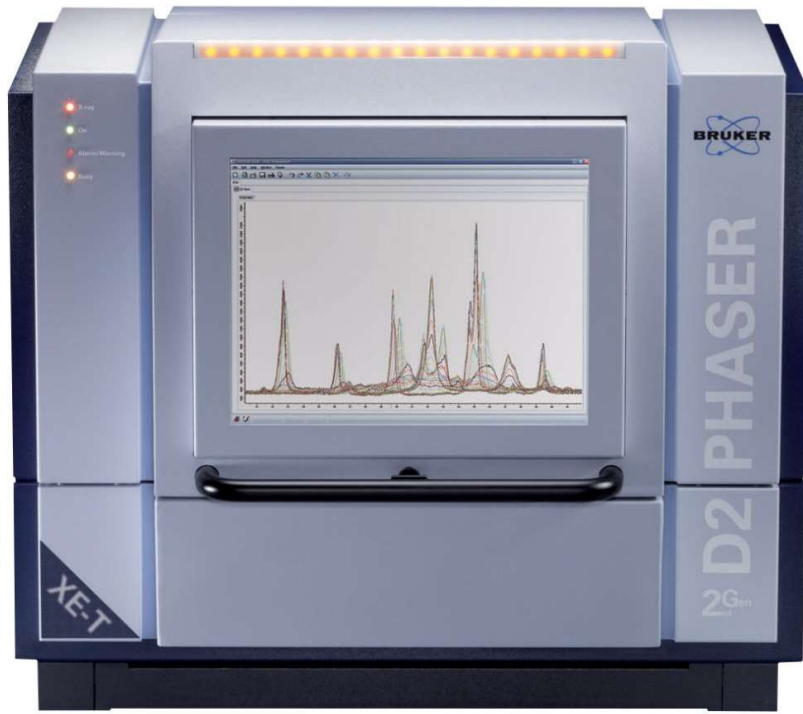


Şekil 11. “Mettler Toledo DSC 1 Star System” DSC (Differential Scanning Calorimetry) Cihazı

3.2.2.3. XRD (X-ray Diffraction) Analizi

Ksilozdan ksilitol üretiminde, kristalizasyon işlemi sonrası elde edilen toz formdaki ksilitolün tanımlanmasını, faz bileşenlerini, saflığını ve kristal yapısını belirlemek amacıyla X-ray Diffraksiyon (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 12). XRD analizleri, “Bruker D2 Phaser X-Ray Diffraction” cihazı kullanılarak yapılmıştır. Örnekler, ince bir toz haline getirilmiş ve bir cam numune taşıyıcı üzerinde homojen bir şekilde yayılmıştır. Analizler, 5° - 50° 2θ aralığında, 2268 adım sayısı ve 0.5 saniye tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. X-ışını kaynağı olarak “Bakır (Cu) 1.5484 Å” kullanılmış ve çalışma voltajı 30 kV, akım ise 10 mA olarak ayarlanmıştır (Tablo 5).

Örneklerin difraksiyon desenleri, Star Software programı aracılığıyla analiz edilmiştir. Difraksiyon desenlerinde gözlemlenen pikler, literatürdeki verilerle karşılaştırılarak örneklerin kristal yapısı ve faz bileşenleri belirlenmiştir. Her bir örnek için en az üç tekrarlı ölçüm yapılmış ve elde edilen sonuçlar ortalama değerler olarak verilmiştir. Bu yöntemle elde edilen veriler, örneklerin kristalografik yapısının ve faz bileşenlerinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır.



Şekil 12. “Bruker D2 Phaser X-Ray Diffraction” XRD (X-ray Diffraction) Cihazı

Tablo 5. Kristal Ksilitolün Kristalinite Tespiti İçin Gerekli XRD Analizi Koşulları

Cihaz Marka/Model	Bruker D2 Phaser X-Ray Diffraction
2theta (2θ)	5° - 50°
Voltaj	30 kV
Akım	10 mA
Tüp tipi	Bakır 1.5484 Å

3.2.2.4. *Nikel Kalıntı Analizi*

Denemeler sonucu elde edilen ksilitolde kalan nikel miktarını belirlemek amacıyla Shimadzu marka ICPMS 2030 model ICP-MS cihazı kullanılmıştır (Şekil 13). Numuneler şartlandırma amacıyla 60°C’de 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Bu numuneden 0.5 gram tartılmış ve ölçüm kabına 4.0 mL HNO₃ ve 1.0 mL H₂O₂ eklenmiştir. ETHOS EASY gelişmiş mikrodalga yakma sistemi kullanılarak çözünürleştirme (parçalama) işlemi Tablo 6’da belirtilen kademeli ısıtma ve soğutma işlemleriyle gerçekleştirilmiştir. Çözünürleştirme işleminin ardından polipropilen tüplere alınan çözelti, ultra saf su ile 25 mL’ye tamamlanmıştır. Seyreltme işleme

4 kez tekrarlanmış ve ICP-MS cihazında Tablo 7’de belirtilen koşullara uygun olarak analiz gerçekleştirilmiştir.



Şekil 13: Shimadzu ICPMS 2030 Plazma Kütle Spektrometre Cihazı

Tablo 6. Nikel Kalıntı Analizi Mikrodalga İle Ön Şartlandırma Koşulları

Kademe	Sıcaklık	Süre
1	120°C	5
2	120°C	10
3	200°C	5
4	200°C	10
5	200°C	2

Tablo 7. Ksilitolde nikel kalıntı tayini için ICP MS analiz koşulları

Cihaz Marka/Model	Shimadzu ICPMS 2030
RF Frekans Gücü	1.2 kW
Taşıyıcı Gaz	Ar 0.7 L/dk
Numune Derinliği	6.0 mm
Plazma Gaz	Ar 8.0 L/dk

3.2.2.5. RSM (Response Surface Methodology) Analizi

Bu tez çalışmasında, ksilozdan ksilitol üretiminde Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) kullanılarak optimizasyon ve modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneysel tasarımda, Raney Nikel katalist (katalizör) miktarı (g), ksiloz konsantrasyonu (%), reaksiyon sıcaklığı (°C) ve reaksiyon basıncı (bar) gibi bağımsız değişkenlerin etkileri incelenmiş ve yanıt olarak ksiloz (%), ksilitol (%) ve arabinitol (%) miktarları kullanılarak yanıt değişkenini optimum hale getirmek için merkezi birleşik tasarım (Central Composite Design-CCD) yöntemi kullanılmıştır (Tablo 8).

Tablo 8. Ksilozdan Katalitik Hidrojenasyon Yöntemi İle Ksilitol Üretimi Deneme Deseni

Deneme No	Deneme Sırası	Katalizör Miktarı (g)	Ksiloz Konsantrasyonu (%)	Basıncı (bar)	Sıcaklık (°C)
26	1	30	30	50	120
23	2	30	25	50	140
9	3	20	30	50	100
11	4	20	30	50	140
17	5	20	30	40	120
18	6	40	30	40	120
5	7	30	30	40	100
27	8	30	30	50	120
19	9	20	30	60	120
24	10	30	35	50	140
28	11	30	30	50	120
10	12	40	30	50	100
4	13	40	35	50	120
16	14	30	35	60	120
13	15	30	25	40	120
25	16	30	30	50	120
20	17	40	30	60	120
2	18	40	25	50	120
29	19	30	30	50	120
3	20	20	35	50	120
6	21	30	30	60	100
22	22	30	35	50	100
21	23	30	25	50	100
7	24	30	30	40	140
1	25	20	25	50	120
15	26	30	25	60	120
12	27	40	30	50	140
8	28	30	30	60	140
14	29	30	35	40	120

Katalitik hidrojenasyon çalışmasında pH, reaksiyon süresi ve katalist türü sabit tutulan koşullar olarak belirlenmiştir. Katalizör miktarı 20-40 gram, ksiloz konsantrasyonu %25-35, reaksiyon basıncı 40-60 bar ve reaksiyon sıcaklığı 100-140°C aralığında kullanılmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Ksilozdan katalitik hidrojenasyon yöntemi ile ksilitol üretiminde; katalist miktarı (Raney Nikel katalist EVONIK KALCAT™ 6104), ksiloz konsantrasyonu, hidrojenasyon işleminde kullanılan hidrojen basıncı ve reaksiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin ksilitol yanısıra ksiloz ve arabinitol gibi diğer bileşenler üzerindeki etkileri Tablo 7’de verilmiş ve aşağıdaki kısımda ayrı ayrı ve birlikte değerlendirilmiştir.

4.1. Katalizör Miktarının Ksilitol Üretimine Etkisi

Katalitik hidrojenasyon yöntemiyle ksilitol üretiminde kullanılan parametrelerden önemli faktörlerden biri katalizör miktarıdır. Tablo 9’un incelenmesiyle görülebileceği gibi, farklı katalizör miktarlarının (20 g, 30 g, 40 g) ksilitol üretimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Yapılan çalışmalar ve elde edilen bulgulara göre:

- **Düşük Katalizör Miktarı (20 g):** Düşük katalizör miktarı (20 g) ile yapılan denemelerde ksilitol veriminin %26.0-62.3 ve reaksiyona girmeyen ksiloz miktarının ise %34.6-70.6 arasında değiştiği belirlenmiştir. Kuru madde bazında kullanılan katalizör miktarının ksiloz miktarına oranına göre (%11-16) düşük katalizör miktarında ksilitol veriminin en düşük 5. denemede, en yüksek ise 9.denemede olduğu tespit edilmiştir. Düşük katalizör miktarında ksilitol veriminin ortalama %42.98 olduğu saptanmıştır. Belirli şartlar altında (örneğin basınç, sıcaklık, ksilitol konsantrasyonu) düşük katalizör miktarının orta (30 g) ve yüksek katalizör miktarına göre (40 g) daha yüksek ksilitol verimi sağladığı, belirlenmiştir.
- **Orta Katalizör Miktarı (30 g):** Orta katalizör miktarı (30 gram) ile yapılan denemelerde ksilitol veriminin %23.0-87.6 ve reaksiyona girmeyen ksiloz miktarının ise %7.8-48.5 arasında değiştiği belirlenmiştir. Orta katalizör miktarında gerçekleştirilen denemeler karşılaştırıldığında (%17-24) ksilitol veriminin en düşük 10. denemede, en yüksek ise 2. denemede olduğu tespit edilmiştir. Orta katalizör miktarında ksilitol veriminin ortalama %52.01 olduğu saptanmıştır. Belirli şartlar altında (örneğin basınç, sıcaklık, ksilitol konsantrasyonu) orta katalizör miktarının çoğunlukla yüksek katalizör miktarına göre (40 g) daha düşük ksilitol verimi sağladığı, düşük katalizör

miktarına göre (20 g) ise çoğunlukla daha yüksek ksilitol verimi elde edildiği tespit edilmiştir.

Tablo 9. Ksilozdan Katalitik Hidrojenasyon Yöntemi İle Ksilitol Üretiminde Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin Miktarı (%)

Deneme Sırası	Katalizör Miktarı (g)	Ksiloz Konsantrasyonu (%)	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Ksilitol (% KM)	Ksiloz (% KM)	Arabinitol (% KM)
1	30	30	50	120	53.8	40.9	0.2
2	30	25	50	140	87.6	7.8	2.4
3	20	30	50	100	35.4	54.6	1.9
4	20	30	50	140	38.0	54.2	1.3
5	20	30	40	120	26.0	70.6	0.5
6	40	30	40	120	48.3	46.8	1.3
7	30	30	40	100	49.1	48.1	0.8
8	30	30	50	120	52.4	44.6	0.2
9	20	30	60	120	62.3	34.6	0.2
10	30	35	50	140	23.0	48.5	2.4
11	30	30	50	120	54.4	39.2	0.1
12	40	30	50	100	68.4	28.5	1.1
13	40	35	50	120	73.5	16.3	0.5
14	30	35	60	120	54.2	38.5	0.1
15	30	25	40	120	59.9	35.7	1.3
16	30	30	50	120	54.7	38.4	0.1
17	40	30	60	120	59.1	31.2	0.1
18	40	25	50	120	80.6	14.2	0.3
19	30	30	50	120	53.4	41.5	0.1
20	20	35	50	120	35.9	59.9	0.8
21	30	30	60	100	55.1	39.2	0.1
22	30	35	50	100	33.8	62.8	0.1
23	30	25	50	100	54.5	42.4	0.6
24	30	30	40	140	51.3	46.7	0.3
25	20	25	50	120	60.3	36.6	0.9
26	30	25	60	120	65.2	30.8	0.4
27	40	30	50	140	76.3	15.4	0.8
28	30	30	60	140	57.3	36.1	0.1
29	30	35	40	120	24.5	68.8	1.0

- **Yüksek Katalizör Miktarı (40 g):** Yüksek katalizör miktarı (40 gram) ile yapılan denemelerde ise ksilitol veriminin %48.3-80.6 ve reaksiyona girmeyen ksiloz

miktarının ise %14.2-46.8 arasında değiştiği belirlenmiştir. Kuru madde bazında kullanılan katalizör miktarının ksiloz miktarına oranına göre (%23.0-32.0) yüksek katalizör miktarında ksilitol veriminin en düşük 6. denemede, en yüksek ise 18. denemede olduğu tespit edilmiştir. Yüksek katalizör miktarındaki denemelerde ksilitol verimi ortalama %67.7 olarak belirlenmiştir. Düşük-orta basınç seviyelerine göre genellikle ksilitol üretiminin çok daha düşük olduğu saptanmıştır.

Freitas ve ark. (2023), hemisellülozik şekerlerin katalitik hidrojenasyonda reaksiyon kinetiği ve şeker yapısının reaksiyon hızına etkisi ile ilgili çalışmalarında, katalizör miktarının normal seviyeye göre iki kat ve üç kat artırıldığında 60 dakika sonunda ksiloz dönüşümünün sırasıyla %20, %60 ve %80 olduğunu belirlemişlerdir.

Bu çalışmada genel olarak değerlendirildiğinde, belirli şartlar altında (örneğin basınç, sıcaklık, ksilitol konsantrasyonu) düşük katalizör miktarının orta (30 g) ve yüksek katalizör miktarına göre (40 g) daha yüksek ksilitol verimi sağladığı belirlenmiştir.

4.2. Ksiloz Konsantrasyonun Ksilitol Üretimine Etkisi

Katalitik hidrojenasyon yöntemiyle ksilitol üretiminde kullanılan parametrelerden ksiloz konsantrasyonu en önemli faktörlerdendir. Tablo 9'un incelenmesiyle görülebileceği gibi, farklı ksiloz konsantrasyonlarının (%25, %30, %35) ksilitol üretimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Yapılan alışmalar ve elde edilen bulgulara göre:

- **Düşük Ksiloz Konsantrasyonu (%25):** Düşük ksiloz konsantrasyonu (%25) ile yapılan denemelerde ksilitol veriminin %54.5-87.6 ve reaksiyona girmeyen ksiloz miktarının ise %7.8-42.4 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ksiloz konsantrasyonu %25 olan çözeltilerle gerçekleştirilen denemelerde ksilitol verimi (% kurumadde bazında) genellikle daha yüksek bulunmuştur. Örneğin, deneme 2'de %87.6, deneme 18'de %80.6 ksilitol verimi elde edilmiştir. En düşük ksilitol veriminin ise %54.5 ile deneme 23'de olduğu tespit edilmiştir. Düşük ksiloz konsantrasyonundaki denemelerde ortalama ksilitol veriminin %68.0 olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre, katalitik hidrojenasyon yöntemiyle ksilitol üretiminde düşük ksiloz konsantrasyonlarında ksilitol üretim veriminin artırılabilençeği görülmüştür.

- **Orta Ksiloz Konsantrasyonu (%30):** Orta ksiloz konsantrasyonu (%30) ile yapılan denemelerde ksilitol veriminin %26.0-76.3 ve reaksiyona girmeyen ksiloz miktarının ise %15.4-70.6 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ksiloz konsantrasyonu %30 olan çözeltilerle gerçekleştirilen denemelerde ksilitol verimi değişkenlik göstermiştir. Orta ksiloz konsantrasyonundaki denemelerde ortalama ksilitol veriminin %52.6 olduğu belirlenmiştir. Deneme 3’de %35.4, deneme 7’de %49.1, deneme 19’da %35.9 ksilitol verimi elde edilmiştir. Orta düzeydeki ksiloz konsantrasyonunun ksilitol üretiminde optimal olmadığı, ancak belirli koşullarda iyi sonuçlar elde edilebileceği tespit edilmiştir.
- **Yüksek Ksiloz Konsantrasyonu (%35):** Yüksek ksiloz konsantrasyonu (%35) ile yapılan denemelerde ksilitol veriminin %23.0-73.5 ve reaksiyona girmeyen ksiloz miktarının ise % 16.3-48.5 tespit edilmiştir. Ksiloz konsantrasyonu daha yüksek konsantrasyonlarda (%35) çözeltilerle gerçekleştirilen denemelerde ksilitol veriminin ise genellikle daha düşük olduğu belirlenmiştir. Örneğin, deneme 10’da %23.0, deneme 29’da %24.5 ksilitol verimi elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre, katalitik hidrojenasyon yöntemiyle ksilitol üretiminde, yüksek ksiloz konsantrasyonunun ksilitol üretim verimini artırmadığı saptanmıştır.

Freitas ve ark. (2023), hemisellülozik şekerlerin katalitik hidrojenasyonunda reaksiyon kinetiği ve şeker yapısının reaksiyon hızına etkisi ile ilgili çalışmalarında, ksiloz miktarının katalizör miktarına oranı azaldığında ksiloz dönüşümünün %20’den %100’e yükseldiğini belirlemişlerdir.

Sadier ve ark. (2015), farklı ksiloz konsantrasyonlarının ksilitol verimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve düşük ksiloz konsantrasyonlarında reaksiyon süresinin kısaldığını saptamışlardır.

Bu çalışmalar da, düşük ksiloz konsantrasyonunun ksilitol üretimi için daha verimli olduğunu desteklemektedir. Ksiloz konsantrasyonunun ksilitol üretimi üzerindeki etkisi genel olarak değerlendirildiğinde, düşük ksiloz konsantrasyonunun ksilitol üretimi için daha uygun olduğu belirlenmiştir. Ancak, optimum ksilitol üretim verimi için diğer parametrelerin (sıcaklık, basınç, katalizör miktarı) de dikkate alınması gerektiği açıktır.

4.3. Hidrojen Basıncının Ksilitol Üretimine Etkisi

Katalitik hidrojenasyon yöntemiyle ksilitol üretiminde kullanılan parametrelerden hidrojen basıncı da önemli faktörlerden bir diğeridir. Tablo 9'un incelenmesiyle görülebileceği gibi, farklı hidrojen basınçlarının (40 bar, 50 bar, 60 bar) ksilitol üretimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Yapılan çalışmalar ve elde edilen bulgulara göre:

- **Düşük Basınç (40 bar):** Düşük basınç seviyesinde yapılan denemelerde, ksilitol veriminin %35.7-70.6 arasında değiştiği ve reaksiyona girmeyen ksiloz miktarının ise %35.7-70.6 arasında değiştiği belirlenmiştir. Düşük basınçta (40 bar) ksilitol veriminin en düşük 29. denemede (ksilitol %24.5), en yüksek ise 15. denemede (ksilitol %59.9) olduğu tespit edilmiştir. Düşük basınç seviyesinde ksilitol üretiminin ortalama %43.18 olduğu saptanmıştır. Belirli şartlar altında (örneğin sıcaklık, katalizör miktarı, ksilitol konsantrasyonu) düşük basınç seviyesinde yapılan denemelerdeki ksilitol veriminin 50 ve 60 bara göre düşük olduğu tespit edilmiştir.
- **Orta Basınç (50 bar):** Orta basınç seviyesinde yapılan denemelerde ise ksilitol veriminin %7.8-62.8 arasında değiştiği belirlenmiştir. Orta basınçta (50 bar) ksilitol veriminin en düşük 10. denemede, en yüksek ise 2. denemede olduğu tespit edilmiştir. Belirli şartlar altında (örneğin sıcaklık, katalizör miktarı, ksilitol konsantrasyonu) yüksek basıncın daha yüksek ksilitol verimi sağladığı tespit edilmiştir. Orta basınç seviyelerinde ksilitol üretiminin ortalama %55.06 ve düşük basınç seviyelerine göre genellikle daha düşük olduğu, bazı durumlarda yüksek verim elde edilebildiği saptanmıştır.
- **Yüksek Basınç (60 bar):** Yüksek basınç seviyesinde yapılan denemelerde de, ksilitol veriminin %54.2-65.2 ve reaksiyona girmeyen ksiloz miktarının ise %30.8-39.2 arasında değiştiği belirlenmiştir. Yüksek basınçta (60 bar) ksilitol veriminin en düşük 14. denemede, en yüksek ise 26. denemede olduğu tespit edilmiştir. Yüksek basınç seviyelerinde ksilitol üretiminin ortalama %58.87 olduğu ve 40 bar ile yapılan denemelere göre daha verimli olduğu, 50 bar ile yapılan denemelere göre ise belirgin bir farklılığın olmadığı saptanmıştır.

Freitas ve ark. (2023), hemisellülozik şekerlerin katalitik hidrojenasyonunda reaksiyon kinetiği ve şeker yapısının reaksiyon hızına etkisi ile ilgili çalışmalarında, reaksiyon basıncının 40 bardan 20 bara düşürüldüğünde ksiloz dönüşümünde anlamlı bir değişim olmadığını tespit etmiştir.

Sharma (2014), ksilozdan katalitik hidrojenasyon ile ksilitol üretimi üzerine yaptığı bir çalışmada, hidrojen basıncının 8 bar ile 42 bar arasında artırıldıkça ksilitol veriminin %55'ten %75'e yükseldiğini saptamıştır.

Genel olarak değerlendirildiğinde, katalitik hidrojenasyon yöntemiyle ksilitol üretiminde kullanılan parametrelerden hidrojen basıncının 50-60 bar aralığında olmasının ksilitol üretimi için daha uygun olduğu belirlenmiştir.

4.4. Reaksiyon Sıcaklığının Ksilitol Üretimine Etkisi

Katalitik hidrojenasyon yöntemiyle ksilitol üretiminde kullanılan parametrelerden önemli bir diğer faktörde reaksiyon sıcaklığıdır. Tablo 9'un incelenmesiyle görülebileceği gibi, farklı reaksiyon sıcaklıklarının (100°C, 120°C, 140°C) ksilitol üretimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Yapılan çalışmalar ve elde edilen bulgulara göre:

- **Düşük Sıcaklık (100°C):** Düşük sıcaklık seviyesinde yapılan denemelerde, ksilitol veriminin %33.8-68.4 ve reaksiyona girmeyen ksiloz miktarının ise %28.5-62.8 arasında değişti belirlenmiştir. Düşük sıcaklıkta (100°C) yapılan denemelerde ksilitol veriminin en düşük 22. denemede, en yüksek ise 12. denemede olduğu tespit edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda yapılan denemelerde ksilitol veriminin ortalama %49.3 olduğu saptanmıştır. Belirli şartlar altında (örneğin basınç, katalizör miktarı, ksilitol konsantrasyonu) düşük sıcaklıkların daha yüksek ksilitol verimi sağladığı tespit edilmiştir.
- **Orta Sıcaklık (120°C):** Orta sıcaklık seviyesinde yapılan denemelerde ise, ksilitol veriminin %24.5-80.6 ve reaksiyona girmeyen ksiloz miktarının da %14.2-70.6 arasında değiştiği belirlenmiştir. Orta sıcaklıklarda (120°C) yapılan denemelerde ksilitol veriminin en düşük 29. denemede, en yüksek ise 18. denemede olduğu tespit edilmiştir.

Orta sıcaklık seviyelerinde ksilitol üretiminin ortalama %38.7 ve düşük sıcaklık (100°C) seviyelerine göre genellikle daha yüksek olduğu saptanmıştır.

- **Yüksek Sıcaklık (140°C):**

Yüksek sıcaklık seviyesinde yapılan denemelerde de, ksilitol veriminin %7.8-54.2 ve reaksiyona girmeyen ksiloz miktarının ise %7.8-54.2 arasında değiştiği belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta (140°C) yapılan denemelerde ksilitol veriminin en düşük 10. denemede, en yüksek ise 2. denemede olduğu tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklık seviyelerinde ksilitol üretiminin ortalama %55.5 ve düşük-orta sıcaklık seviyelerine göre genellikle daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Freitas ve ark. (2023), hemisellülozik şekerlerin katalitik hidrojenasyonunda reaksiyon kinetiği ve şeker yapısının reaksiyon hızına etkisi ile ilgili çalışmalarında, 140°C’de 50 dakika sonunda reaksiyona giren ksilozun tamamının dönüştüğünü, 120°C’de ise 175 dakikada ortamdaki ksilozun tamamının reaksiyona girdiğini tespit etmişlerdir.

Vilcog ve ark.(2021), yüksek basınç altında ksilitol üretimine sıcaklık etkisini incelediği bir çalışmada, sıcaklığın 100°C’den 140°C’ye yükseltildiğinde ksiloz dönüşümünün arttığını, buna karşın ksilitol seçiciliğinin düştüğünü tespit etmiştir. Sıcaklık artışıyla yan ürün miktarında artışa sebep olan ikincil reaksiyonlar da belirlenmiş ve ksilitol üretiminde oluşan yan ürünlerin ksiluloz, liksoz, ribiloz, ribitol ve arabinitol olduğu saptanmıştır.

Sharma (2014), ksilozdan katalitik hidrojenasyon ile ksilitol üretimi üzerine yaptığı bir çalışmada, Raney nikel katalistin kullanıldığı ksiloz hidrojenasyonunda, 100-150°C sıcaklık aralığında çalışmış ve 100°C’de ksilitol veriminin %58 olduğunu, buna karşın 140°C’de ise %75’e yükseldiğini saptamıştır.

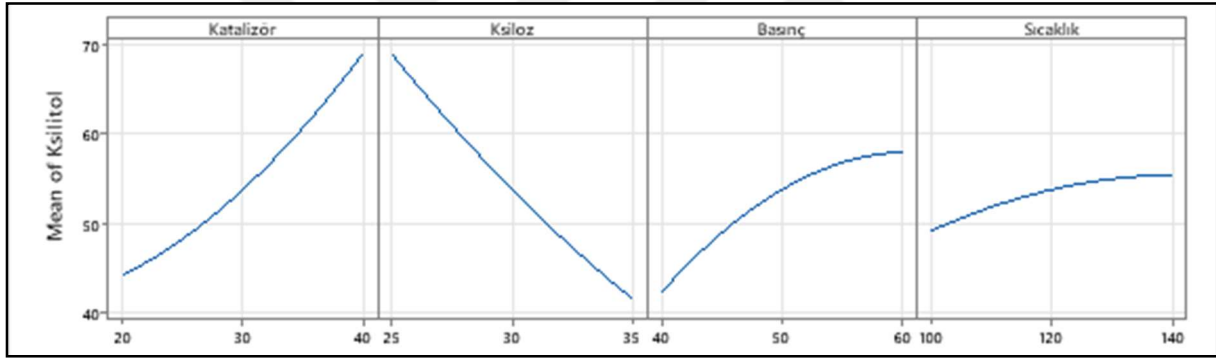
Genel olarak değerlendirildiğinde, katalitik hidrojenasyon yöntemiyle ksilitol üretiminde kullanılan parametrelerden düşük sıcaklıkların daha yüksek ksilitol verimi sağladığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, Tablo 9’un incelenmesiyle de görülebileceği gibi, denemeler arasında en yüksek ksilitol verimini sağlayan denemenin %87.6 ile 2 numaralı deneme olduğu belirlenmiştir. Bu

denemede, %25 ksiloz konsantrasyonu ve 140°C reaksiyon sıcaklığı ile birlikte 50 bar basınç ve 30 g katalist miktarı kullanılarak en yüksek ksilitol verimi elde edilmiştir.

4.5. Tüm Faktörlerin Bir Arada Ksilitol Üretimine Etkisinin Belirlenmesi

Katalitik hidrojenasyon yöntemiyle ksilitol üretiminde verimliliği ve seçiciliği maksimize etmek için bir dizi parametrenin (katalizör miktarı, ksiloz konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon basıncı) optimize edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla bu kısımda, ksilitol üretim sürecinde tüm faktörlerin tek tek (Şekil 14) ve bir arada nasıl etki ettiği incelenmiştir. Çeşitli reaksiyon koşullarının yanısıra katalizör miktarı, ksiloz konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon basıncı gibi faktörlerin kombinasyonlarının ksilitol verimi ve seçiciliği üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir (Şekil 14-17).



Şekil 14. Ksilitol Seçiciliğine Katalizör Miktarı (g), Ksiloz Konsantrasyonu (%), Reaksiyon Basıncı (bar) ve Reaksiyon Sıcaklığı (°C) Tekli Parametrelerinin Etkisi

Şekil 12’den de görülebileceği gibi,

- 1. Katalizör Miktarı (g):** Katalizör miktarının artmasıyla ksilitol üretimi de sürekli olarak arttığı görülmüştür. Katalizör miktarı 40 grama yaklaştığında ksilitol veriminin yaklaşık %70’e ulaştığı belirlenmiştir. Buna göre, katalizör miktarının artmasının ksilitol üretimini olumlu etkilediği tespit edilmiştir.
- 2. Ksiloz Konsantrasyonu (%):** Ksiloz miktarının artmasının başlangıçta ksilitol üretimini artırdığı, ancak %25’in üzerindeki ksiloz konsantrasyonlarının ksilitol üretimini düşürmeye başladığı belirlenmiştir. Buna göre, ksiloz konsantrasyonunun

optimum seviyesinin %25 civarında olduğu ve bu değerin üzerindeki ksiloz konsantrasyonlarında ksilitol üretiminin azaldığı tespit edilmiştir.

3. Reaksiyon Basıncı (bar): Reaksiyon basıncının artmasının ksilitol üretimini başlangıçta artırdığı, ancak 50 bardan sonra bu artışın yavaşladığı ve sabitlendiği belirlenmiştir. Buna göre, optimum basıncın 50 bar civarında olduğu ve bu basınç seviyesinden sonra ksilitol üretimde önemli bir artış olmadığı tespit edilmiştir.

4. Reaksiyon Sıcaklığı (°C): Reaksiyon sıcaklık artışının ksilitol üretimini sürekli olarak artırdığı ve özellikle reaksiyon sıcaklığı 140 °C’de ksilitol üretiminin yaklaşık %70’e ulaştığı belirlenmiştir. Ancak, artış eğimi diğer faktörlere göre daha düşük olduğu görülmüştür ve bu durum sıcaklığın etkisinin sınırlı olduğunu göstermiştir.

Genel olarak değerlendirildiğinde; katalizör miktarı ve ksiloz konsantrasyonu ksilitol üretiminde önemli faktörlerdir ve her ikisinin de optimum seviyelerinin belirlenmesinin katalitik hidrojenasyonla ksilitol üretiminde etkili faktörler olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon basıncı ve reaksiyon sıcaklığı artışlarının da ksilitol üretimini pozitif yönde olumlu etkilerinin olduğu, ancak bu artışların belirli seviyelerde dengelenmesi gerektiği tespit edilmiştir. Bu tür değerlendirmeler, üretim sürecinin optimizasyonu için önemli ipuçları sağlar ve her bir faktörün etkisini anlamak, ksilitol verimini maksimize etmek için kritik öneme sahiptir.

Ksilitol üretim sürecinde hangi faktörlere öncelik verilmesi gerektiğini belirlemek ve bu faktörlerin sürece olan etkisini gösterebilmek amacıyla Pareto çizelgesi (Şekil 15) hazırlanmış ve ksilitol üretiminde etkili olan çeşitli faktörler ve bu faktörlerin standartlaştırılmış etkileri gösterilmiştir.

Elde edilen bu Pareto çizelgesine göre;

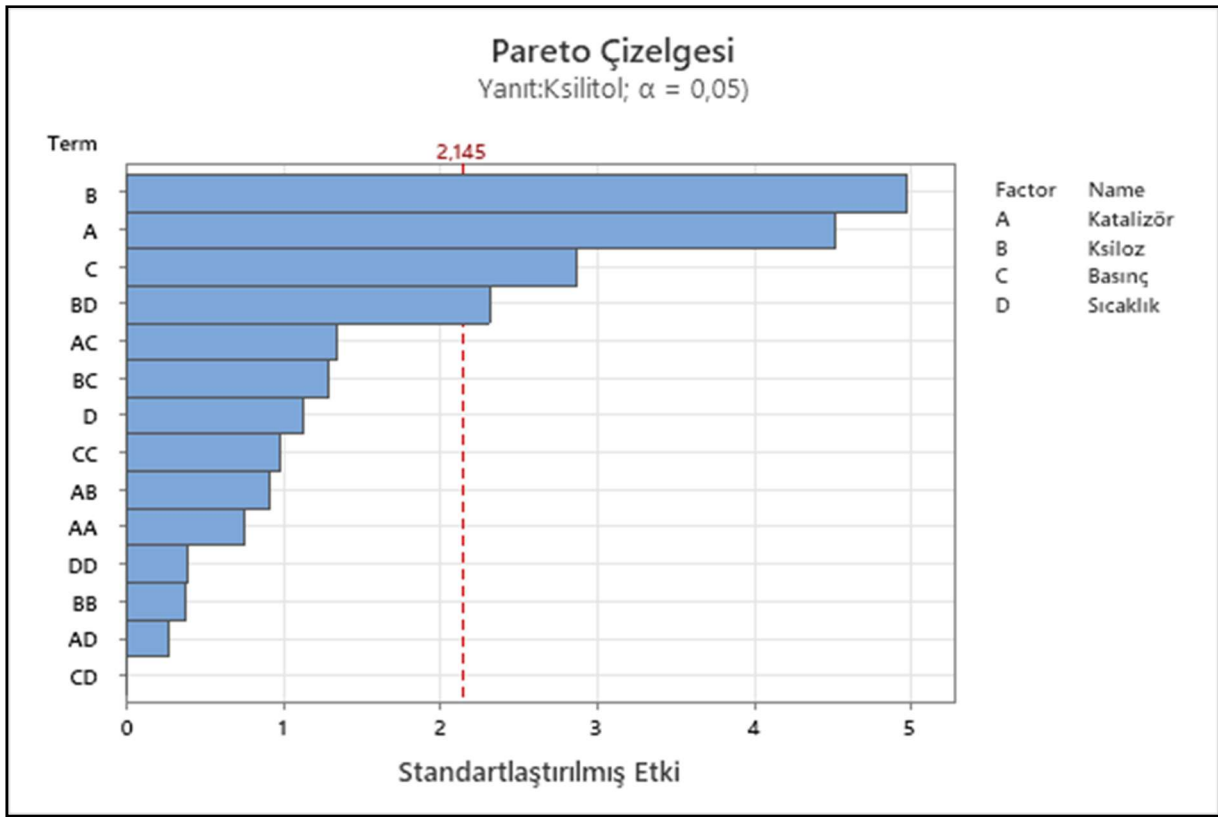
1. Faktörler ve Terimler:

- **A:** Katalizör miktarı (g)
- **B:** Ksiloz konsantrasyonu (%)
- **C:** Reaksiyon basıncı (bar)
- **D:** Reaksiyon sıcaklığı (°C)

Diğer terimler bu ana faktörlerin kombinasyonlarını temsil etmektedir (örneğin, AC katalizör ve basıncın birlikte etkisini göstermektedir).

2. Standartlaştırılmış Etki:

- Şekil 15, her faktörün ve faktör kombinasyonunun standartlaştırılmış etkisini göstermektedir.
- Kırmızı dikey çizgi (2.145) anlamlılık sınırını belirtir; bu değerin üzerindeki faktörler istatistiksel olarak anlamlıdır.



Şekil 15. Ksilitol Üretiminde Katalitik Hidrojenasyon Reaksiyonu Üzerinde (A) Katalizör Miktarı, (B) Ksiloz Konsantrasyonu, (C) Hidrojen Basıncı ve (D) Sıcaklık Parametrelerinin Etkisi

3. Önem Sırası:

- **B (Ksiloz konsantrasyonu):** En yüksek etkiye sahip faktördür. Ksiloz miktarının ksilitol üretiminde en önemli faktör olduğu belirlenmiştir.
- **A (Katalizör miktarı):** Katalizör miktarının ikinci en önemli faktör olduğu tespit edilmiştir.

- **C (Reaksiyon basıncı):** Reaksiyon basıncının ise üçüncü en önemli faktör olduğu saptanmıştır.
- **BD, AC, BC:** Bu kombinasyon terimlerinin de anlamlı etkiye sahip olduğu ancak bireysel faktörlere göre daha düşük etkiye sahip olduğu görülmüştür.

4. Diğer Faktörler:

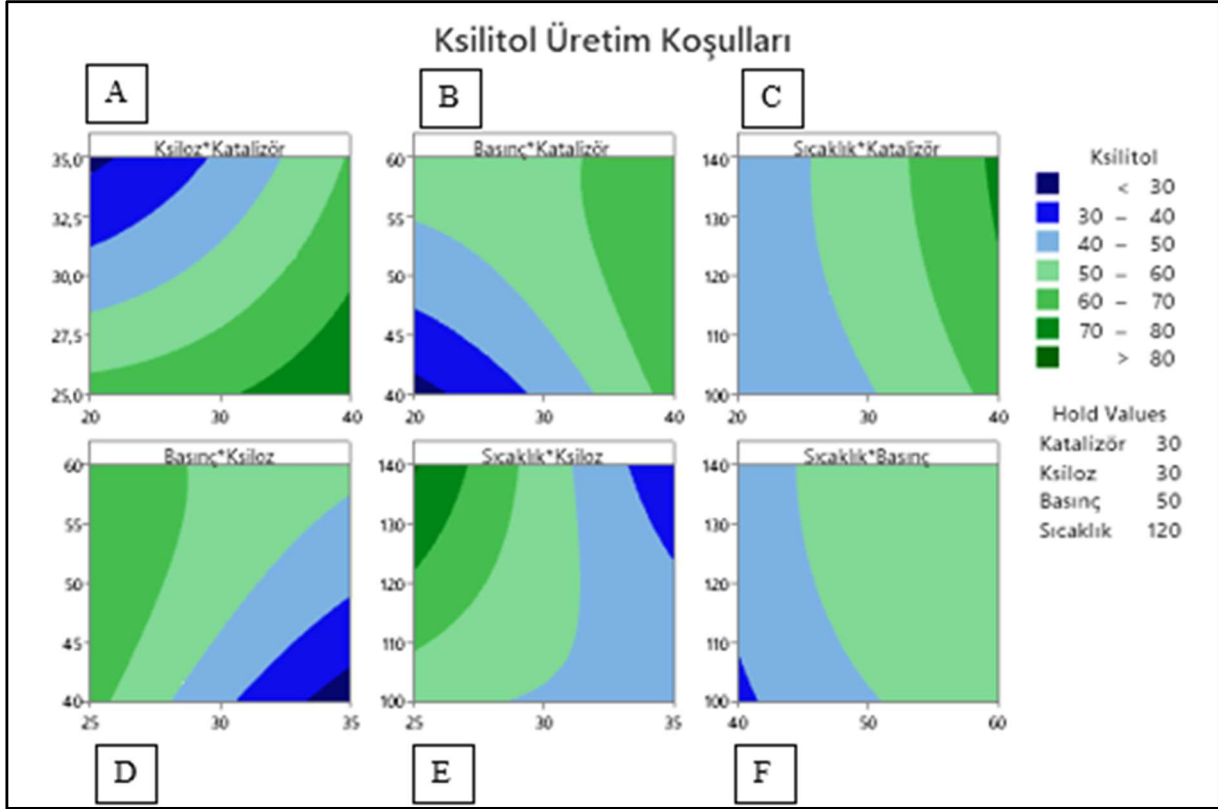
- **D (Sıcaklık) ve diğer kombinasyon terimleri:** Bu faktörlerin ise anlamlılık sınırının altında kaldığı ve daha az önemli oldukları belirlenmiştir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, bu Pareto çizelgesine göre, özellikle ksiloz konsantrasyonunun ve katalizör miktarının optimizasyonunun, üretim verimliliğini artırmak için kritik öneme sahip olduğu belirlenmiştir.

Yanıt yüzeyi metodolojisi (Response Surface Methodology - RSM) kullanılarak ksilitol üretim koşullarının optimizasyonu da Şekil 16'da gösterilmiştir. Şekil 16'da; katalizör miktarı, ksiloz konsantrasyonu, reaksiyon basıncı ve reaksiyon sıcaklığı gibi farklı faktörlerin kombinasyonlarının ksilitol üretimine olan etkileri verilmiştir. Şekildeki her bir panel, iki faktörün kombinasyonunun etkisini göstermektedir ve diğer faktörler ise sabit tutulmaktadır.

Bu RSM grafiğine göre;

- **Panel A (Ksiloz * Katalizör):** Panel A, ksiloz konsantrasyonu ve katalizör miktarları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Buna göre, ksiloz konsantrasyonunun artırılıp ve katalizör miktarının orta seviyelerde tutulmasının ksilitol üretimini artırdığı (daha koyu yeşil alanlar daha yüksek ksilitol üretimini göstermektedir) belirlenmiştir.
- **Panel B (Basıncı * Katalizör):** Panel B, reaksiyon basıncı ve katalizör miktarları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Buna göre, reaksiyon basıncı ve katalizör miktarının her ikisinin de arttığında, ksilitol üretiminin arttığı belirlenmiştir (yeşil alanlar).

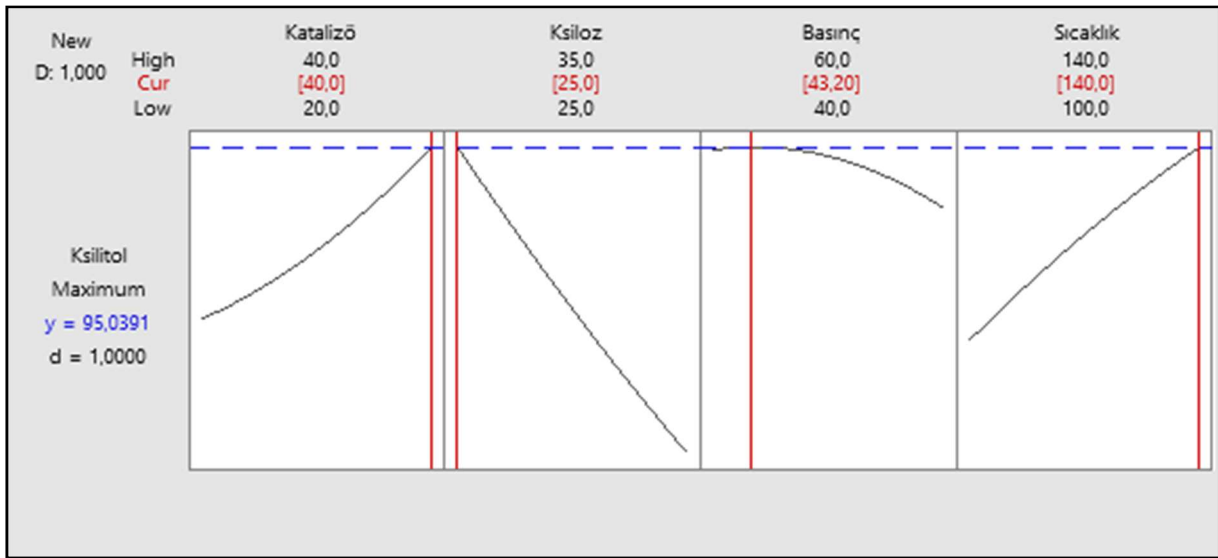


Şekil 16. Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Ksilitol Seçiciliğine (A) Ksiloz ve Katalizör Miktarı (B) Basıncı ve Katalizör (C) Sıcaklık ve Katalizör (D) Basıncı ve Ksiloz (E) Sıcaklık ve Ksiloz (F) Sıcaklık ve Basıncı Çiftli Parametrelerin Etkisi

- **Panel C (Sıcaklık * Katalizör):** Panel C, reaksiyon sıcaklığı ve katalizör miktarları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Buna göre, yüksek katalizör miktarlarında reaksiyon sıcaklığının artışının da, ksilitol üretimini artırdığı saptanmıştır.
- **Panel D (Basıncı * Ksiloz):** Panel D, reaksiyon basıncı ve ksiloz konsantrasyonu arasındaki etkileşimi göstermektedir. Buna göre, yüksek reaksiyon basıncı ve yüksek ksiloz konsantrasyonlarının, ksilitol üretimini de artırdığı tespit edilmiştir (yeşil alanlar).
- **Panel E (Sıcaklık * Ksiloz):** Panel E, reaksiyon sıcaklığı ve ksiloz konsantrasyonları arasındaki etkileşimi göstermektedir. Yüksek ksiloz konsantrasyonlarında reaksiyon sıcaklığının artışının da, ksilitol üretimini artırdığı belirlenmiştir.

- **Panel F (Sıcaklık * Basınç):** Panel F, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon basıncı arasındaki etkileşimi göstermektedir. Buna göre, yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve yüksek reaksiyon basınçlarının da, ksilitol üretimini artırdığı saptanmıştır.

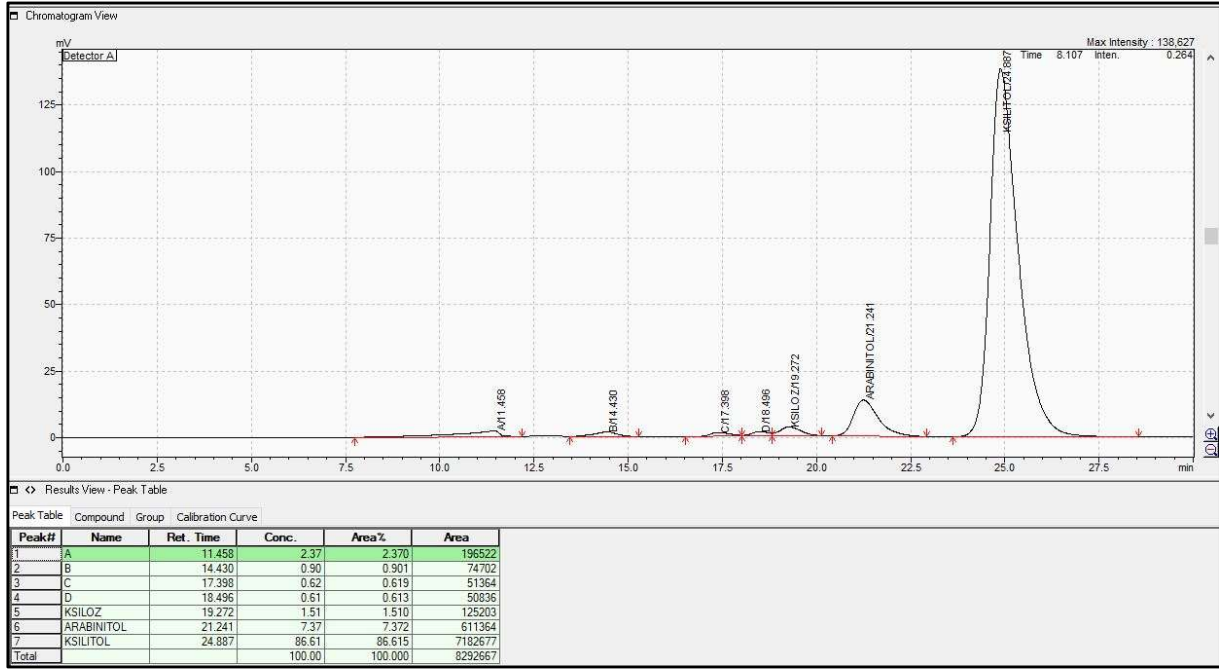
Şekil 17'nin incelenmesiyle de görülebileceği gibi, yanıt yüzeyi metodolojisi (Response Surface Methodology - RSM) kullanılarak ksilitol üretiminde dört farklı faktörün (katalizör, ksiloz, basınç ve sıcaklık) ksilitol verimi üzerindeki etkisini gösterilmiş ve her bir panelde bu faktörlerin ksilitol üretim ortalaması üzerindeki etkileri ayrı ayrı verilmiştir.



Şekil 17. RSM Programının Deneme Sonuçlarına Göre Maksimum Ksilitol Üretimi İçin Gerekli Optimum Deney Koşulları Tasarımı

Ksilozdan katalitik hidrojenasyon yöntemiyle ksilitol üretimi denemelerinden elde edilen bulgular, RSM (Response Surface Methodology) istatistik programı yardımıyla değerlendirilerek, ksilitolün maksimum düzeyde üretilebileceği optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir (Şekil 17). Buna göre, ksiloz konsantrasyonu %25 ve reaksiyon basıncı (hidrojen basıncı) 43.2 bar olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, reaksiyon sıcaklığı 140°C olarak saptanmış ve çözeltinin 40 gram Raney nikel katalizörü kullanılması gerektiği belirlenmiştir. Belirlenen optimum reaksiyon koşullarına göre, katalitik hidrojenasyon yöntemi ile ksilozdan ksilitol üretimi gerçekleştirilerek, elde edilen ksilitol ve diğer bileşenlerin miktarı HPLC analizi tespit edilmiştir (Şekil 18). Bu denemeler sonucu, optimum koşullar altında 3600 saniye süresince yüksek basınç altında, ksilozun 98.35 ± 0.2 'i dönüştürülmüştür. Ksilitol verimi ise 86.6 ± 0.2 olarak saptanmıştır. Yan ürün olarak elde edilen arabinitol miktarının da, kuru madde bazında,

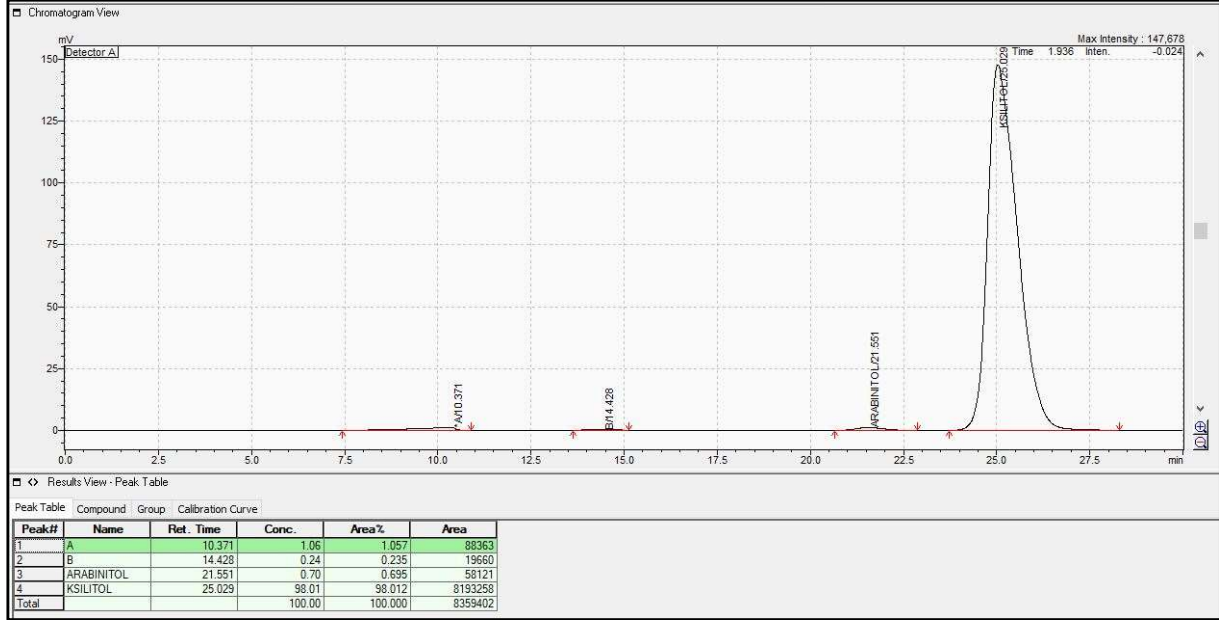
%7.3 olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyonda dönüşmeyen ksiloz miktarının ise 1.5 ± 0.1 olduğu saptanmıştır. Şekil 18'deki HPLC kromatogramının incelenmesiyle de görülebileceği gibi; A, B, C ve D ile belirtilen ve miktarları tespit edilen bileşenlerin yan ürünler olduğu tespit edilmiştir. Mikkola ve ark.(2001) da, ksiloz hidrojenasyonunda, yan reaksiyonlar sonucu ribitol, furfural, ksiluloz ve ksilonik asit gibi yan ürünlerin oluştuğunu belirlemiştir.



Şekil 18. RSM İle Belirlenen Ksilitol Üretim Koşullarına Göre (400 rpm'de) Elde Edilen Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin HPLC Kromatogramı

Yan ürün oluşumunu azaltmak ve ksilozdan ksilitol üretim verimini arttırmak için bir diğer önemli nokta da karıştırma hızıdır. Karıştırma hızı arttıkça reaksiyon ortamında çözünmüş hidrojen gazı miktarı artarak hem reaksiyon süresinin kısılmasına hem de ksilitol üretim veriminin artışı sağlanmaktadır. Bu amaçla, yapılan denemelerde 1 litre hacimli reaktörde marin tip pervaneli karıştırıcı ile 400 rpm'de 3600 saniye çalışılmıştır. Karıştırma hızının etkisini gözlemlemek amacıyla elde edilen optimum koşullarda 800 rpm ile de denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu deneme sonuçlarına göre, 400 rpm ile %50-60 saflıkta ksilitol elde edilirken, karıştırma hızının 800 rpm'e yükseltilmesiyle aynı sürede (3600 saniye) %96-98 saflıkta ksiltol elde edilmiştir (Şekil 19). Ayrıca, reaksiyona giremeyen ksiloz miktarı oldukça azalmıştır (%0.1-1.0). Yan ürün arabinitol oluşumu da benzer şekilde %0.1-1.0 aralığında değişkenlik göstermiştir. Bu sonuçlara göre katalizör miktarı, ksiloz konsantrasyonu, reaksiyon

basıncı ve reaksiyon hızı gibi faktörlerin yanısıra karıştırma hızının da reaksiyon veriminde etkili olduğu tespit edilmiştir.

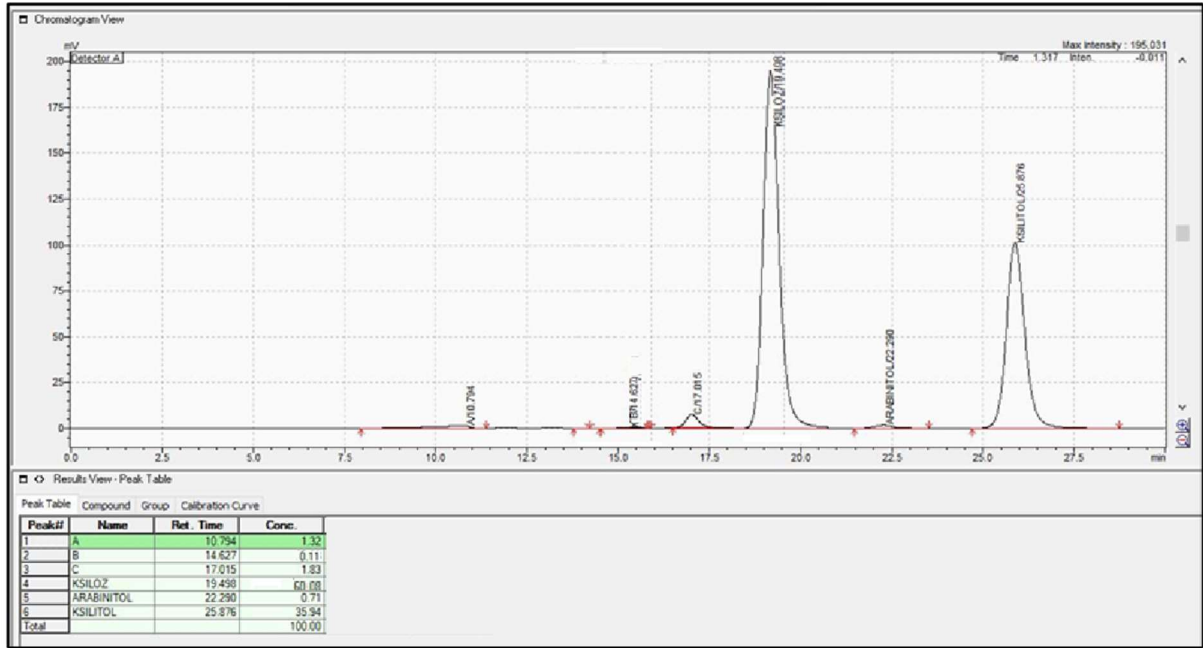


Şekil 19. RSM İle Belirlenen Ksilitol Üretim Koşullarına Göre (800 rpm’de) Elde Edilen Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin HPLC Kromatogramı

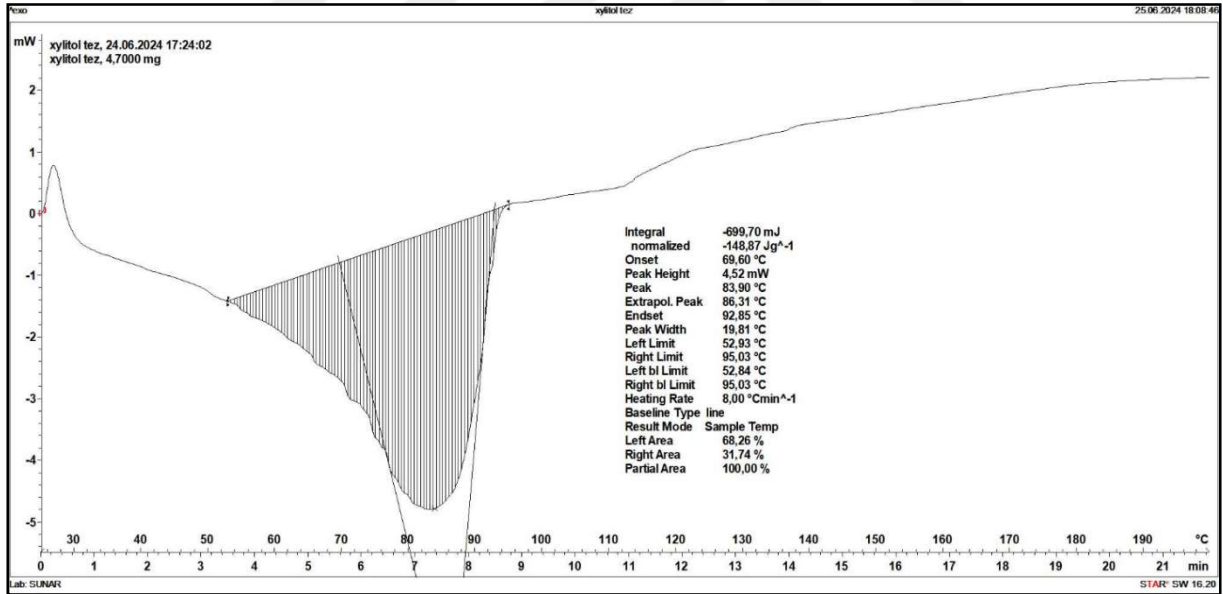
4.6. Katalitik Hidrojenasyon Yöntemiyle Elde Edilen Ksilitolün Özellikleri

Katalitik hidrojenasyon yöntemiyle elde edilen sıvı formdaki ksilitol ve diğer bileşenlerin HPLC ile analizi sonucu (Şekil 20), ana bileşen ksilitolün yanısıra reaksiyona girmeyen ksiloz miktarı ve yan ürün olarak oluşan arabinitol miktarı belirlenmiştir. Buna göre, deneme 20’de oluşan ksilitol miktarı %35.94, reaksiyona girmeyen ksiloz miktarı %60.08 ve arabinitol %0.71 ve diğer yan ürün olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, Şekil 20’den de görülebileceği gibi A, B ve C ile belirtilen ve miktarları tespit edilen minör bileşenlerin yan ürünlerden ksiluloz, ribitol ya da furfural olduğu kanısına varılmıştır.

Katalitik hidrojenasyon yöntemiyle elde edilen ksilitolün “Differential Scanning Calorimetry (DSC)” analizinin sonuçları da Şekil 21’de verilmiştir. DSC, malzemelerin ısı özelliklerini incelemek için kullanılan bir tekniktir. Şekil 21’de sıcaklık (x eksen) ile ısı akışı (y eksen) arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 20. Ksilitol ve Diğer Bileşenlerin HPLC Kromatogramı



Şekil 21. Toz Formdaki Ksilitolün Erime Noktasını Gösteren DSC Grafiği

DSC analizi sonucu, ksilitolün erime süreci, çeşitli sıcaklık aralıklarında incelenmiştir. Ksilitolün erime sürecinin başladığı sıcaklık olan başlangıç sıcaklığının 69.60°C olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta ksilitol kristallerinin erimeye başladığı gözlemlenmiştir. Ksilitolün erime zirvesine ulaştığı ve erime noktası olarak kabul edilen peak sıcaklığının ise 83.90°C

olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklık aynı zamanda ksilitol numunesinin en fazla enerji soğurduğu noktayı temsil etmektedir. Teorik olarak hesaplanan ve peak sıcaklığına çok yakın olan extrapolated peak sıcaklığının da 86.31°C olduğu saptanmıştır. Ksilitolün erime sürecinin tamamlandığı ve tüm ksilitol kristallerinin eridiği bitiş sıcaklığının ise 92.85°C olduğu belirlenmiştir. Erime sırasında ksilitol tarafından absorbe edilen maksimum ısı miktarı da 45.21 mW olarak ölçülmüştür. Erime sürecinin genişliğini ve ksilitolün erime sürecinin ne kadar sürdüğünü gösteren pik genişliğinin (peak width) 19.24°C olduğu saptanmıştır. Son olarak, ksilitolün erime süreci boyunca absorbe ettiği toplam ısı miktarı integral değeri ile ifade edilerek -699.70 mJ ve entalpi değeri 148 joule/gram olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, ksilitolün erime davranışını ve termal özelliklerini detaylı bir şekilde ortaya koymaktadır.

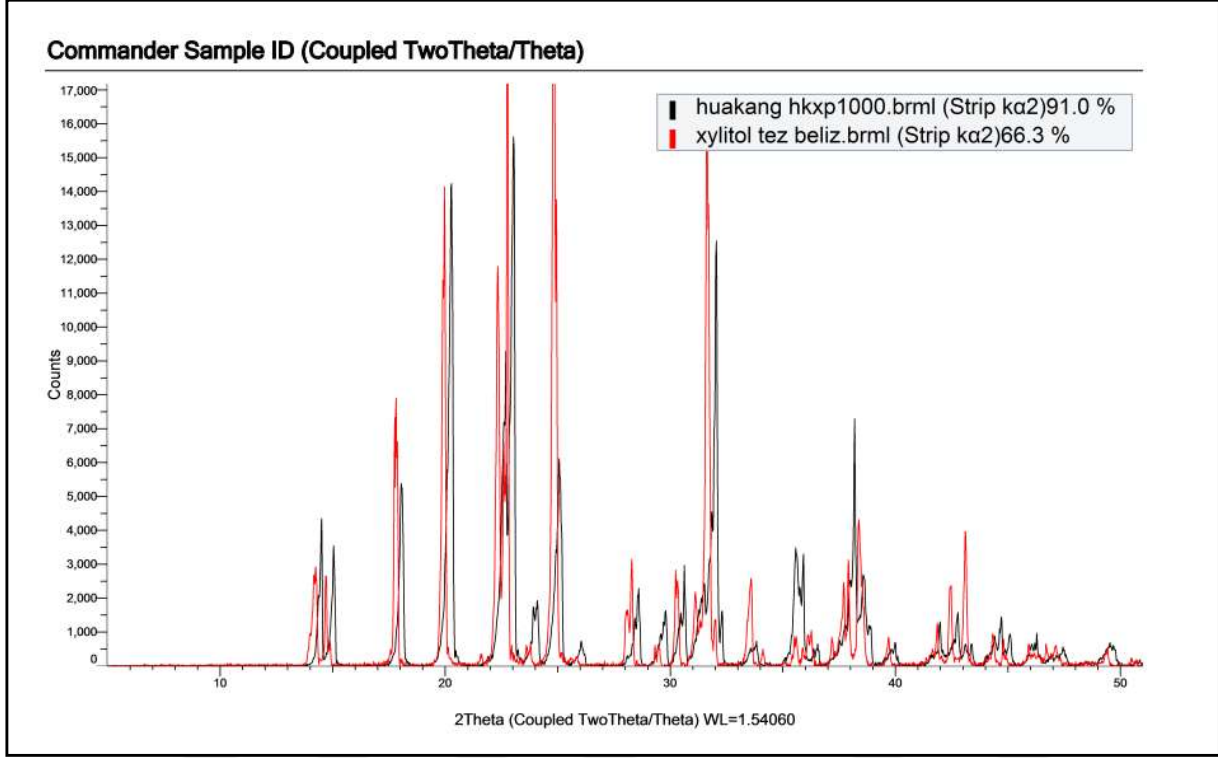
Ksilitolün erime sürecinin tamamlandığı bitiş sıcaklığı 92.85°C olarak belirlenmiş olup, Fatmawati ve ark (2019) tarafından bildirilen 93.0°C'lik bitiş sıcaklığına oldukça yakındır. Diarce ve ark. (2022) ise, ksilitolün entalpi enerjisinin 237.5±3.5 kJ/kg olduğunu bildirmiştir. Bu veriler, literatürdeki bulgularla tutarlı olup, ksilitolün termal özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesine katkı sağlamaktadır (Fatmawati ve ark., 2021; Diace ve ark., 2022).

Katalitik hidrojenasyon yöntemiyle elde edilen ksilitolün X-ışını kırınım (X-ray Diffraction - XRD) deseni Şekil 22'de verilmiştir. Kırmızı renkle temsil edilen denemelerde elde edilen ksilitol örneklerinin XRD desenleri, 2Theta aralığında 5° ile 50° arasında incelenmiş ve karakteristik zirveleri gözlemlenerek ksilitol kristallerinin kristalografik özellikleri ve saflık dereceleri belirlenmiştir.

Kırmızı çizgiyle gösterilen ticari ksilitol numunesi (Huakang HKXP1000), siyah çizgiyle gösterilen denemelerde elde edilen toz formdaki ksilitole kıyasla daha yüksek yoğunlukta ve daha belirgin zirvelere sahip olduğu, kristal yapının daha düzenli ve saf olduğu tespit edilmiştir. Şekil 22'den görülebileceği gibi, denemelerde elde edilen ksilitolün saflık oranının %66.3 olduğu belirlenmiştir. Denemelerde elde edilen ksilitolün kristal saflığının düşük olmasının nedeninin içeriğindeki reaksiyona girmeyen ksiloz ve arabinitol miktarından kaynaklandığı kanısına varılmıştır.

Dasgupta ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmalarda, ksilitolün kristal yapısı ve kristalinlik derecesi XRD analizi ile incelemiş ve denemelerde elde edilen bulgulara benzer şekilde yüksek

kristaliniliteye sahip ksilitol numunelerinin daha belirgin ve yoğun pikler verdiği tespit edilmiştir (Dasgupta ve ark., 2022).



Şekil 22. Denemelerde Elde Edilen Toz Formadaki Ksilitol ve Ticari Ksilitolün Kristalinite Değerleri

Elde edilen kristal formdaki ksilitolde ICP-MS yöntemi ile nikel kalıntısının tayini de yapılmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre, ksilitoldeki nikel kalıntısı miktarı ortalama 0.8 ± 0.1 mg/kg olarak belirlenmiştir. Resmi gazetede yayınlanan “Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Kullanılan Tatlandırıcıların Saflık Kriterleri Tebliği (Tebliğ No:2010/59)”ne göre, E967 kodu ile tatlandırıcı grubunda yer alan ksilitolün tanımlanan özelliklerinde nikel limitinin kurumadde bazında 2 mg/kg’dan fazla olmaması gerektiği belirtilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, hammadde olarak kullanılan ksilozdan katalitik hidrojenasyon yöntemiyle ksilitol üretiminde katalizör miktarı (EVONIK KALCAT™ 6104), ksiloz konsantrasyonu, hidrojen basıncı ve reaksiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin ksilitol verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- Katalizör Miktarı: Katalizör miktarının artırılması genel olarak ksilitol verimini artırmaktadır. Ancak, belirli bir miktardan sonra (özellikle 30 g) verim artışı sınırlı kalmıştır. Düşük katalizör miktarlarının (20 g) belirli şartlar altında yüksek verim sağladığı görülmüştür.
- Ksiloz Konsantrasyonu: Ksiloz konsantrasyonunun %25 olması ksilitol üretimi için en uygun konsantrasyon olarak belirlenmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlar verimi düşürmüştür.
- Hidrojen Basıncı: Hidrojen basıncının 50 bar civarında olması optimal sonuçlar vermiştir. Daha yüksek basınçların (60 bar) ksilitol verimini artırmamıştır.
- Reaksiyon Sıcaklığı: Reaksiyon sıcaklığının 140°C civarında olması en yüksek verimi sağlamıştır. Daha yüksek sıcaklıklar verimi düşürmüştür.

Denemeler sonucunda, en yüksek ksilitol verimi %87.6 ile %25 ksiloz konsantrasyonu, 140°C reaksiyon sıcaklığı, 50 bar basınç ve 30 g katalizör miktarı kullanılarak elde edilmiştir. RSM (Response Surface Methodology) istatistik programı yardımıyla değerlendirilerek, ksilitolün maksimum düzeyde üretilebileceği optimum reaksiyon koşulları da ksiloz konsantrasyonu %25, reaksiyon basıncı (hidrojen basıncı) 43.2 bar ve reaksiyon sıcaklığı 140°C olarak saptanmış ve 40 gram Raney nikel katalizörü kullanılması gerektiği belirlenmiştir. Ayrıca, düşük sıcaklık ve basınç koşullarının, karıştırma hızının artırılmasıyla birlikte ksilitol üretimini olumlu etkilediği belirlenmiştir.

Elde edilen bu bulgulara ve sonuçlara göre gelecekte yapılacak diğer çalışmalarda yapılabilecekler konusunda aşağıdaki önerilerde bulunulabilir:

- Karıştırma Hızı: Reaksiyon ortamındaki karıştırma hızının artırılması, ksilitol üretim verimini artırdığı için, üretim sürecinde daha yüksek karıştırma hızlarının kullanılması önerilmektedir.
- Yan Ürünlerin Azaltılması: Ksilitol üretimi sırasında oluşan yan ürünlerin (arabinitol gibi) miktarının azaltılması için ek saflaştırma ve kromatografi çalışmaları yapılmalıdır. Bu, ksilitol saflığını artıracak ve üretim verimliliğini yükseltecektir.
- Yeni Katalizörler: Ksilitol üretiminde kullanılan katalizörlerin verimliliğini artırmak amacıyla yeni katalizörlerin araştırılması ve geliştirilmesi önerilmektedir. Böylelikle, üretim sürecinin maliyetini düşürebilir ve verimliliği artırabilir.
- Endüstriyel Uygulamalar: Laboratuvar ortamında elde edilen verim sonuçlarının endüstriyel ölçekte de doğrulanması gerekmektedir. Bu amaçla, pilot tesislerde yapılacak denemeler ve ölçek büyütme çalışmaları önemlidir.

Bu sonuçlar ve öneriler, ksilozdan ksilitol üretiminde verimliliği artırmak ve üretim sürecini optimize etmek için yol gösterici olacaktır.

KAYNAKÇA

- Adetunji, C. O., Olaniyan, O. T., Bodunrinde, R. E., & Ahamed, M. I. (2021). Bioconversion of poultry waste into added-value products. In C. Adetunji, T. Olaniyan, R. Bodunrinde, & M. Ahamed (Eds.), *Sustainable bioconversion of waste to value added products* (pp. 337-348). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-61837-7_21.
- Borokhova, O. E., Mikhailova, N. P. (1996). Microbial Conversion of D-Xylose. *Mikrobiologiya*, 65(5), 581-588.
- Chen, H., Wang, L. (2017). Sugar strategies for biomass biochemical conversion. In *Technologies for biochemical conversion of biomass* (pp. 137-164). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802417-1.00006-5>.
- Da Silva, S. S., Chandel, A. K. (2012). *D-Xylitol: Fermentative Production, Application and Commercialization*. Springer; 2012th edition (October 2, 2012)
- Dasgupta, D., Sidana, A., Sarkar, B., More, S., Ghosh, D., Bhaskar, T., Ray, A. (2022). Process Development for Crystalline Xylitol Production from Corncob Biomass by *Pichia caribbica*. *Food and Bioproducts Processing*, 133, 45-56. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2022.02.006>.
- Delgado Arcaño, Y., Valmaña García, O. D., Mandelli, D., Carvalho, W. A., Magalhães Pontes, L. A. (2020). Xylitol: A Review on the Progress and Challenges of its Production by Chemical Route. *Catalysis Today*, 344, 2-14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.060>.
- Freitas, V. D. S., Paez, A., Fongarland, P., Philippe, R., Vilcocq, L. (2023). Catalytic hydrogenation of hemicellulosic sugars: Reaction kinetics and influence of sugar structure on reaction rate. *Journal of Catalysis*, 15(3), 123-135. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-wpfkb>.
- Gellerstedt, G., Henriksson, G. (2009). *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Volume 3 Paper Chemistry and Technology*.
- Janakiram, C., Kumar, C. V. D., Joseph, J. (2017). Xylitol in Preventing Dental Caries: A Systematic Review and Meta-Analyses. *Journal of Natural Science, Biology, and Medicine*, 8(1), 16-21. <https://doi.org/10.4103/0976-9668.198344>.
- Kumar, R., Singh, S., Singh, O. V. (2009). Bioconversion of Lignocellulosic Biomass: Biochemical and Molecular Perspectives. *Journal of Industrial Microbiology and*

Biotechnology, 35(5), 377-391. <https://doi.org/10.1007/s10295-008-0327-8>

Lynd, L. R., Weimer, P. J., Van Zyl, W. H., Pretorius, I. S. (2002). Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66(3), 506-577. <https://doi.org/10.1128/mmbr.66.3.506-577.2002>.

Makinen, K. K. (1985). Sweeteners and Dental Health. *Community Dental Health*, 2(3), 213-223. <https://doi.org/10.1533/9781855739017.1.200>.

Mikkola, J. P., Salmi, T. (1999). In-Situ Ultrasonic Catalyst Rejuvenation in Three-Phase Hydrogenation of Xylose. *Chemical Engineering Science*, 54(10), 1583-1588. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00058-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00058-5).

Mikkola, J. P., Salmi, T. 2001. Three-Phase Catalytic Hydrogenation of Xylose to Xylitol - Prolonging the Catalyst Activity By Means Of On-Line Ultrasonic Treatment. *Catalysis Today* 64(3-4): 271-77. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00530-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00530-7).

Mikkola, J. P., Salmi, T., Sjöholm, R. (1999). Kinetic and Mass-Transfer Effects in the Hydrogenation of Xylose to Xylitol. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 122, 351-358. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80166-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80166-9).

Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., Ladisch, M. (2005). Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource Technology*, 96(6), 673-686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>.

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

Nayak, P. A., Nayak, U. A., Khandelwal, V. (2014). The effect of xylitol on dental caries and oral flora. *Clin Cosmet Investig Dent*, 6, 89-94. <https://doi.org/10.2147/CCIDE.S55761>.

Neto, W. B., Da Silva, V. F., Neto, V. O. S., De Souza, S. M. A. G. U. (2009). Ozonolysis Process of Lignocellulosic Materials for Bioethanol Production. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 52(5), 1185-1192.

Pol, K., & Mars, M. (2021). L-Arabinose And D-Xylose: Sweet Pentoses That May Reduce Postprandial Glucose And Insulin Responses. *Food and Nutrition Research*, 65(5), 1-12. <https://doi.org/10.29219/fnr.v65.6254>.

Rehman, S., Mushtaq, Z., Zahoor, T., Jamil, A., Murtaza, M. A. (2015). Xylitol: A Review on Bioproduction, Application, Health Benefits, and Related Safety Issues. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(11), 1514-1528. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.702288>.

Sadier Achraf, Dichao Shi, Anne-Sophie Mamede, Sébastien Paul, Eric Marceau, Robertwojciechzak, Selective Aqueous Phase Hydrogenation of Xylose To Xylitol Over Sio2-Supported Ni And Ni-Fe Catalysts: Benefits Of Promotion By Fe, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 298, 2021, 120564, ISSN: 0926-3373, <https://doi.org/10.1016/J.Apcatb.2021.120564>.

Saha, B. C. (2003). Hemicellulose Bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 30(5), 279-291. <https://doi.org/10.1007/s10295-003-0049-x>.

Satyavolu, J., Ganesh, J., Tadimeti, D., & Thilakaratne, R. (2021). Xylose Production and the Associated Integration for Biocoal Production. *Energy Conversion and Management: X*, 10, 100073. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100073>.

Sharma, A. (2014). Production of xylitol by catalytic hydrogenation of xylose. *The Pharma Innovation - Journal*, 2(12), 1-6. Retrieved from <http://www.thepharmajournal.com>.

Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review. *Bioresource Technology*, 83(1), 1-11. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7).

Tayyab, M., Noman, A., Islam, W., Waheed, S., Arafat, Y., Ali, F., Zaynab, M., Lin, S., Zhang, H., & Lin, W. (2018). Bioethanol production from lignocellulosic biomass by environment-friendly pretreatment methods: A review. *Applied Ecology and Environmental Research*, 16(1), 225-249. https://doi.org/10.15666/aeer/1601_225249.

Testova, L., Vilonen, K., Pynnönen, H., Tenkanen, M., & Sixta, H. (2009). Isolation of wood hemicelluloses from birch wood: distribution of wood components and preliminary trials in dehydration of hemicelluloses. *Lenzinger Berichte*, 87, 58-65. http://www.lenzing.com/fileadmin/template/pdf/konzern/lenzinger_berichte/ausgabe_87_2009/LB_2009_Testova_7_ev.pdf.

Thorsheim, K., Siegbahn, A., Johnsson, R. E., Stalbrand, H., Manner, S., Widmalm, G., Ellervik, U. (2015). Chemistry of Xylopyranosides. *Carbohydrate Research*, 418, 65-88. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2015.10.004>.

- Ullah, N., Jérôme, F., De Oliveira Vigier, K. (2022). Hydrogenation of Xylose to Xylitol in the Presence Of Bimetallic Nanoparticles Ni₃Fe Catalyst in the Presence Of Choline Chloride. *Catalysts*, 12(8), 841. <https://doi.org/10.3390/catal12080841>.
- Umai, D., Kayalvizhi, R., Kumar, V., & Jacob, S. (2022). Xylitol: Bioproduction and Applications - A Review. *Frontiers in Sustainability*, 3, 1-16. <https://doi.org/10.3389/frsus.2022.826190>.
- Vallejos, M. E., & Area, M. C. (2017). Xylitol as Bioproduct from the Agro and Forest Biorefinery María. In M. E. Vallejos & M. C. Area (Eds.), *Biorefinery*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811413-1/00012-7>.
- Vilcocq, Léa Ve ark. 2021. Unexpected Reactivity Related To Support Effects During Xylose Hydrogenation Over Ruthenium Catalysts. *RSC Advances*, 62, 39387-39398. <https://doi.org/10.1039/D1RA02419J>
- Yadav, M., Mishra, D. K., Hwang, J. S. (2012). Catalytic Hydrogenation Of Xylose To Xylitol Using Ruthenium Catalyst On Nio Modified Tio₂ Support. *Applied Catalysis A: General*, 425-426, 110-116. <https://doi.org/10.1016/J.Apcata.2012.03.007>.
- Wanat, M., Malinska, M., Kucia, M., Sicinski, R. R., & Woźniak, K. (2022). Rotamers in crystal structures of xylitol, D-arabitol and L-arabitol. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(7), 3875. <https://doi.org/10.3390/ijms23073875>.
- Zhao, X., Cheng, K., & Liu, D. (2009). Organosolv Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enzymatic Hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82, 815-827. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1805-z>.

POLIFAR GROUP LIMITED



CERTIFICATE OF ANALYSIS

Product Name: D-Xylose	Manufacture date:20231020	Batch No.:423102002	Inspector: 07
CAS No.: 58-86-6	Expired date:20251019		Supervisor: 01
Molecular Formula:C ₅ H ₁₀ O ₅	Test date:20231021		

INSPECTION RESULT

Items	Reference Standard USP / BP	Result
Appearance	White crystalline powder	White crystalline powder
Color of solution	Clear and colourless	Clear and colorless
Assay,%	98.0-102.0	98.96
Loss on drying,% ≤	0.5	0.11
Specific optical rotation,°	18.5-19.5	19.36
Heavy metals,mg/kg ≤	5	<5
Arsenic, mg/kg ≤	0.5	0.074
Lead, mg/kg ≤	0.5	0.080
Chloride,% ≤	0.005	<0.001
Sulphate,% ≤	0.005	<0.002
Sulphated ash,% ≤	0.05	0.020
Melting point, °C	147-151	147.4
pH in aqueous solution	5.0-7.0	5.74
Total plate count,CFU/g ≤	100	<10
Coliform,MPN/g <	3	<3
Yeast&Mold, CFU/g ≤	100	<10
Conclusion	Conform to USP/ BP standard.	

Storage conditions: Storage in ventilated and dry condition.

For and on behalf of
POLIFAR GROUP, LIMITED

.....
Authorized Signature (s)

POLIFAR GROUP LIMITED



D-Xylose Technical Data Sheet

Editor	Xiu Xiuhong	Edited date	Apr. 01, 2023
Approver		Approved date	Apr. 01, 2023
Name or product	D-Xylose	CAS#	58-86-6
Specification code	FD20	Shelf life	24 months
Item	Specification USP/BP		Testing Method
Appearance	White crystalline powder		BP
Color of solution	Clear and colourless		USP
Assay,%	98.0-102.0		USP
Loss on drying,% ≤	0.5		BP
Specific optical rotation,°	18.5-19.5		BP
Heavy metals,mg/kg ≤	5		USP
Arsenic, mg/kg ≤	0.5		GB
Lead, mg/kg ≤	0.5		GB
Chloride,% ≤	0.005		GB
Sulphate,% ≤	0.005		GB
Sulphated ash,% ≤	0.05		BP
Melting point, °C	147-151		GB
pH in aqueous solution	5.0-7.0		GB
Total plate count,CFU/g ≤	100		GB
Coliform,MPN/g ≤	3		GB
Yeast&Mold, CFU/g ≤	100		GB
Particle size	20 mesh pass		Min90%
Conclusion	Conform to USP/ BP standard.		

Storage conditions: Storage in ventilated and dry condition.

For and on behalf of
POLIFAR GROUP, LIMITED

.....
Authorized Signature (s)

Product information

KALCAT™ 6104

Activated Nickel Powder Catalyst

KALCAT™ 6104 is an activated nickel powder catalyst for slurry processes doped with molybdenum.

This catalyst is used in liquid phase reactions operated as batch, semi-batch or continuous process. This product is suitable for stirred tank reactors and loop reactors with most of the applications being hydrogenation reactions.

Applications:

- Hydrogenation of Sugars to Sugar Alcohols
- Hydrogenation of CN Triple Bonds to Primary Amines

These reactions represent only some examples of the numerous applications this versatile catalyst can support.

Physical-Chemical Properties

Properties	Unit	Value
Appearance	-	Black, very fine powder slurry
Ni content	wt. %	93
pH value	-	< 11
D50 Particle Size	µm	30
Promoter	-	Mo

Packaging

- KALCAT™ 6104 is delivered as a slurry in 60 liter steel drums
- For large volumes special packaging is available upon request

Storage

- Drums should be protected from freezing, not exposed to direct sunlight and stored in a dry place between 5 and 30°C (40 to 83°F)

Activation

Not required.

Additional services

Depending on the business model, Evonik may provide the following additional services:

- Technical support around the globe including handling recommendations, safety data sheets, literature, samples, etc.
- Development of tailor-made catalysts in the context of an exclusive project



Product Information

**DOWEX 88**

Ion Exchange Resin for Sweetener Applications

Product	Type	Matrix	Functional group
DOWEX™ 88	Strong acid cation	Styrene-DVB, macroporous	Sulfonate

Typical Physical and Chemical Properties

Ionic form as produced		Na ⁺
Total exchange capacity, min.	eq/L	1.8
Water content	%	42 - 48
Bead size distribution		
Range	µm	300 - 1,200
> 1,200 µm 16 mesh	%	< 5
< 420 µm 40 mesh	%	< 5
Total swelling (Na ⁺ → H ⁺)	%	5
Whole uncracked beads, min.	%	95
Particle density, approx.	g/mL	1.2
Shipping weight, approx.	g/L lbs/ft ³	800 50

Recommended Operating Conditions

- Maximum operating temperature (H⁺ form) 150°C (300°F)
- pH range 0 - 14
- Bed depth, min. 91 cm (3 ft)
- Flow rates:
 - Service 2 - 4 bed volumes/hour
 - Backwash See Figure 1
 - Regeneration time 30 - 45 min.
 - Displacement rinse 30 - 45 min.
 - Fast rinse (if applicable) 2 - 10 bed volumes/hour
- Total rinse requirement 3 - 6 bed volumes
- Regenerant:
 - Concentration 5 - 7% HCl
 - Level, 100% basis[†] 6 - 7 lbs/ft³
 - 96 - 112 kg/m³
 - Temperature, max. 93°C (200°F)

[†] Regeneration level may be lower for counter-current regeneration systems.

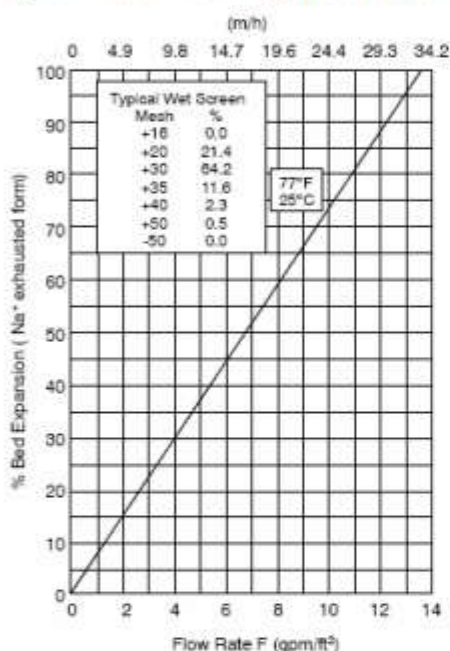
Typical Properties and Applications

DOWEX 88 resin is a macroporous strong acid cation resin for use in deashing, softening and demineralization. This macroporous matrix provides excellent mechanical strength and good operating capacity.

Packaging

25 liter bags, 5 cubic feet fiber drums or 1 cubic meter super sacks.

Figure 1. Backwash Expansion Data

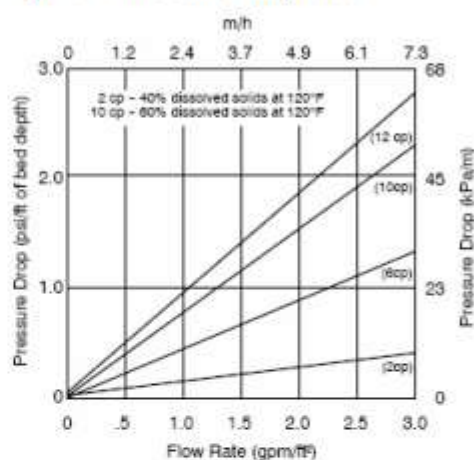


For other temperatures use:

$$F_T = F_{77°F} [1 + 0.008 (T_F - 77)], \text{ where } F = \text{gpm/ft}^2$$

$$F_T = F_{25°C} [1 + 0.008 (1.8T_C - 45)], \text{ where } F = \text{m/h}$$

Figure 2. Pressure Drop Data



For other temperatures use:

$$P_T = P_{20°C} / (0.026 T_C + 0.48), \text{ where } P = \text{bar/m}$$

$$P_T = P_{68°F} / (0.014 T_F + 0.05), \text{ where } P = \text{psi/ft}$$

Warning: Oxidizing agents such as nitric acid attack organic ion exchange resins under certain conditions. This could lead to anything from slight resin degradation to a violent exothermic reaction (explosion). Before using strong oxidizing agents, consult sources knowledgeable in handling such materials.

Notice: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.

DUPONT

LENNTech

info@lenntech.com Tel. +31-152-610-900
www.lenntech.com Fax. +31-152-616-289

**DOWEX™ 22**

Ion Exchange Resin for Sweetener Applications

LENNTECH

info@lennotech.com Tel. +31-152-610-900

www.lennotech.com Fax. +31-152-616-289

Product	Type	Matrix	Functional group
DOWEX™ 22	Strong base anion, Type II	Styrene-DVB, macroporous	Quaternary amine, Dimethylethanol amine

Typical Physical and Chemical Properties		Cl ⁻ form
Total exchange capacity, min.	eq/L	1.2
Water content	%	48 - 56
Bead size distribution		
> 1,200 µm (16 mesh)	%	< 2
< 300 µm (50 mesh)	%	< 1
Total swelling (Cl ⁻ → OH ⁻)	%	12
Whole uncracked beads, min.	%	98
Particle density, approx.	g/mL	1.1
Shipping weight**, approx.	g/L	670
	lbs/ft ³	42

Recommended Operating Conditions

- Maximum operating temperature (OH⁻) 46°C (115°F)
- pH range 0 - 14
- Bed depth, min.: 910 mm (3 ft)
- Flow rates:
 - Service 3 - 5 bed volumes/hour
 - Backwash See Figure 1
 - Regeneration time 30 - 45 min.
 - Displacement rinse 30 - 45 min.
 - Fast rinse (if applicable) 2 - 10 bed volumes/hour
- Total rinse requirement 3 - 6 bed volumes

Regenerants	NaOH†	Na ₂ CO ₃
Concentration (%)	4	7
Level, 100% basis		
lbs/ft ³	4 - 5	5 - 6
kg/m ³	64 - 80	80 - 96
Temperature, max.	46°C (115°F)	46°C (115°F)

† Recommended

****As per the backwashed and settled density of the resin, determined by ASTM D-2187

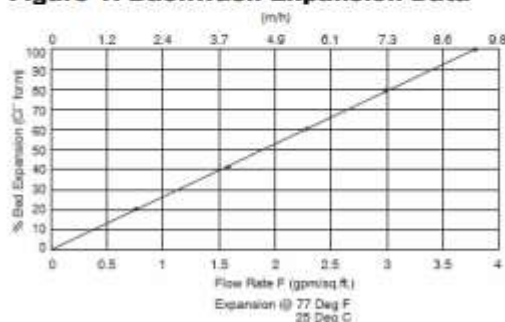
Typical Properties and Applications

DOWEX™ 22 resin is a type II, strong base anion for use in mixed bed polishing in sweetener applications. This macroporous matrix provides excellent mechanical strength and good operating capacity. DOWEX 22 resin can best be used in a mixed bed polisher together with DOWEX 88 MB ion exchange resin.

Packaging

25 liter bags or 5 cubic foot fiber drums

Figure 1. Backwash Expansion Data

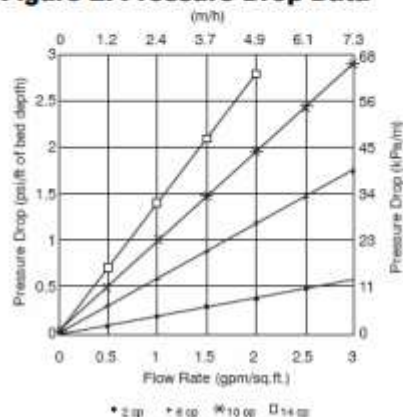


For other temperatures use:

$$F_T = F_{77°F} [1 + 0.008 (T_F - 77)], \text{ where } F = \text{gpm/sq.ft.}$$

$$F_T = F_{25°C} [1 + 0.008 (1.8T_C - 45)], \text{ where } F = \text{m/h}$$

Figure 2. Pressure Drop Data



For other temperatures use:

$$P_T = P_{20°C} / (0.026 T_C + 0.48), \text{ where } P = \text{bar/m}$$

$$P_T = P_{88°F} / (0.014 T_F + 0.05), \text{ where } P = \text{psi/ft}$$

Warning: Oxidizing agents such as nitric acid attack organic ion exchange resins under certain conditions. This could lead to anything from slight resin degradation to a violent exothermic reaction (explosion). Before using strong oxidizing agents, consult sources knowledgeable in handling such materials.

Notice: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.

