

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**GLİKOZ KULLANILARAK
KATALİTİK HİDROJENİZASYON YÖNTEMİ İLE SORBİTOL ÜRETİMİ**



Meltem ÖZTÜRK

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

ŞUBAT 2021

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**GLİKOZ KULLANILARAK
KATALİTİK HİDROJENİZASYON YÖNTEMİ İLE SORBİTOL ÜRETİMİ**



Meltem ÖZTÜRK

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

ŞUBAT 2021

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GLİKOZ KULLANILARAK
KATALİTİK HİDROJENİZASYON YÖNTEMİ İLE SORBİTOL ÜRETİMİ



Meltem ÖZTÜRK
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bu tez Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından
1180859 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ŞUBAT 2021

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GLİKOZ KULLANILARAK
KATALİTİK HİDROJENİZASYON YÖNTEMİ İLE SORBİTOL ÜRETİMİ



Meltem ÖZTÜRK

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 18/02/2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa ERBAŞ (Danışman)

Prof. Dr. Yahya TÜLEK

Doç. Dr. Edip BAYRAM

ÖZET

GLİKOZ KULLANILARAK KATALİTİK HİDROJENİZASYON YÖNTEMİ İLE SORBITOL ÜRETİMİ

Meltem ÖZTÜRK

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERBAŞ

Şubat 2021; 60 sayfa

Dünya’da şeker alkolü pazarının %50 kadarını oluşturan ve önemli şeker alkollerinden biri olan sorbitol, başta gıda endüstrisi olmak üzere ilaç, kimya, kozmetik ve diğer endüstri alanlarında da kullanılmakta olan bir ticari üründür. Sorbitol; toksik olmaması, tatlı tada sahip olması, suda çözünürlüğünün yüksek olması, lezzet ve aroma üzerine olumlu etkilerinin bulunması, higroskopik özellikte olması, stabilize etmesi ve nem, kıvam ve hacim artırıcı olması gibi avantajları nedeniyle gıda endüstrisinde özellikle düşük kalorili bir tatlandırıcı ve şeker ikamesi olarak diğer ticari şekerler gibi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dünyada her yıl yaklaşık 800.000 ton sorbitol üretilmesine rağmen ülkemizde sorbitol üretimi ve bu konu üzerine bilimsel çalışmalar son derece sınırlıdır. Sorbitolün üretimine ve gıdalarda kullanımlarına yönelik ülkemizde daha çok araştırma yapılması gerektiği ve dışa bağımlılığın azaltılabilmesi için sorbitol üretiminin önemli bir konu olduğu değerlendirilmiştir.

Bu tezde, glikoz kullanılarak katalitik hidrojenizasyon yöntemi ile sorbitol üretimi ve sorbitol üretimi üzerine etkili olan katalizör türü (rutenyum, paladyum ve platin) ve hidrojenizasyon koşullarının (sıcaklık, basınç ve süre) optimize edilmesi amaçlanmıştır. Hidrojenizasyon işleminin optimizasyonu için bağımsız değişkenlerin sınır değerleri; sıcaklık için 100 ila 200°C, basınç için 20 ila 60 bar ve süre için ise 1 ila 5 saat olarak belirlenmiş ve yanıt yüzey metodunun merkezi kompozit tasarım istatistik yöntemi ve orta noktanın 3 kere tekrarlanması ile toplam 45 üretimlik bir deneme deseni kullanılmıştır. Sorbitol miktarı analiz sonuçlarına göre; en iyi katalizör türü ve optimum hidrojenizasyon koşulları deneme desenine göre belirlenmiştir.

Hidrojenizasyon sonrası elde edilen ham sıvı, rafine edilmek için filtre ve reçine içeren kolonlardan geçirilmiştir. Kalite kontrol için ham sıvı ve rafine sıvıya ise; renk, spektrofotometrik renk yoğunluğu, suda çözünür kuru madde ve elektriksel iletkenlik analizleri yapılmıştır.

Hidrojenizasyonda sorbitol miktarı üzerine; katalizör türü, H₂ gazı basıncı, katalizör türü ve H₂ gazı basıncı interaksyonu ve sıcaklığının istatistiksel olarak önemli seviyede etkili olduğu, ancak reaksiyon süresinin etkili olmadığı tespit edilmiştir. Yapılan 45 hidrojenizasyon denemesi ve bunların analizleri sonucunda, deneme şartlarında sorbitol üretim miktarının %0.16 ila 85.53 verim aralığında değiştiği ve en yüksek verimle sorbitolün %85.53 oran ile rutenyum katalizörü varlığında, 150°C sıcaklıkta, 60 bar H₂ gazı basıncında ve 1 saat reaksiyon süresi şartlarında sağlandığı tespit edilmiştir. Ayrıca hidrojenize sıvı renginin ve spektrofotometrik renk yoğunluğunun sıcaklık artışı ile arttığı, suda çözünür kurumadde içeriğinin sıcaklıkla azaldığı ve elektriksel iletkenliğinin ise reçine uygulaması ile azaldığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak; glikozdan hidrojenizasyon ile sorbitol üretimi için optimum koşullar; rutenyum katalizörü varlığında, 153°C sıcaklık, 60 bar H₂ gazı basıncı ve 1 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiş ve optimum koşullarda gerçekleştirilen bu üretimlerden ortalama %93.30 verim ile sorbitol üretimi gerçekleştiği tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Glikoz, Sorbitol, Katalizör, Rutenyum, Hidrojenizasyon, Optimizasyon

JÜRİ: Prof. Dr. Mustafa ERBAŞ

Prof. Dr. Yahya TÜLEK

Doç. Dr. Edip BAYRAM

ABSTRACT
SORBITOL PRODUCTION
WITH CATALYTIC HYDROGENATION FROM GLUCOSE

Meltem ÖZTÜRK

MSc Thesis in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ERBAŞ

February 2021; 60 pages

Sorbitol, which constitutes 50% of the sugar alcohol market in the world and is one of the important sugar alcohols, is a commercial product used in especially in the food industry and pharmaceutical, chemical, cosmetic and other industrial fields. It is widely used as commercial sugars substitute in the food industry because of its advantages such as low-calorie, non-toxic, sweet taste, high solubility in water, positive effects on flavour and aroma, hygroscopic feature, stabilization and moisture, stabiliser and bulking enhancer. Although approximately 800,000 tons of sorbitol is produced every year in the world, the its production and scientific studies on this subject are extremely limited in Turkey. It has been evaluated that more research needs to be done in Turkey regarding the production of sorbitol and its use in foods, and that the production of sorbitol is an important issue in order to reduce import and external dependence.

In this thesis, it was aimed to produce sorbitol by catalytic hydrogenation method using glucose and optimize the type of catalyst (ruthenium, palladium and platinum) and hydrogenation conditions (temperature, pressure and time) that are effective on sorbitol production. Limit values of independent variables for optimization of the hydrogenation process were 100-200°C for temperature, 20-60 bar for pressure and 1-5 hours for pressure, and a total of 45 production central composite design was used with response surface method by repeating the midpoint 3 times. According to the sorbitol analysis as a response result, the best catalyst type and optimum hydrogenation conditions were determined.

The raw liquid obtained after hydrogenation was passed through columns containing filter and resin for refining. Colour, spectrophotometric colour density, water soluble dry matter, and electrical conductivity analyses were carried out in both raw and refined liquid for quality control.

It was determined that while the catalyst type, H₂ gas pressure, interaction of catalyst type and H₂ gas pressure and temperature were statistically significant, the reaction time was not significant on the amount of sorbitol in hydrogenation. As a result of the 45 hydrogenation processes and their analyses, sorbitol production amount varied between 0.16% and 85.53% under selected design conditions and the highest sorbitol production was 85.53% in the presence of ruthenium catalyst at 150°C, 60 bar H₂ gas pressure, and 1-hour reaction time. In addition, it was determined that while the colour of the hydrogenated liquid and the spectrophotometric colour density increased with the increase of temperature, the water-soluble dry matter content decreased with the temperature. The electrical conductivity of samples also decreased with resin application.

As a result; it was determined that optimum conditions for sorbitol production from glucose by hydrogenation was 153°C temperature, 60 bar H₂ gas pressure and 1-hour reaction time in the presence of ruthenium catalyst and sorbitol was produced with an average yield of 93.30% with these optimum condition parameters.

KEYWORDS: Glucose, Sorbitol, Catalytic, Ruthenium, Hydrogenation, Optimization

COMMITTEE: Prof. Dr. Mustafa ERBAŞ

Prof. Dr. Yahya TÜLEK

Assoc. Prof. Dr. Edip BAYRAM



ÖNSÖZ

Dünyada ve ülkemizde önemli şeker alkollerinden biri olan sorbitol, farklı endüstri alanlarında yaygın olarak kullanılarak ekonomide önemli bir ticari ürün haline gelmiştir. Sorbitol özellikle diyabet hastaları için düşük kalorili bir tatlandırıcı ve şeker ikamesi olarak şekerler gibi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Gıda endüstrisi özellikle tatlandırıcı konusunda insanların taleplerini karşılamak için bir şeker alternatifi olan sorbitol gibi sağlıklı tatlandırıcıların üretimini arttırmak istemektedir.

Sorbitol tüketimi her geçen yıl artmakta ve artan taleple birlikte daha fazla sorbitol üretimine ihtiyaç duyulmaktadır. Dünyada yüksek bir üretim kapasitesine sahip olmasına rağmen ülkemizde son yıllarda kısıtlı miktarlarda üretimine başlanılan sorbitolün, üretimi ve kullanımı üzerine daha çok araştırma yapmanın, bu üründe dışa bağımlılığın azaltılmasında önemli bir rol oynayacağı değerlendirilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada, sorbitol üretimi ve sorbitol üretimi üzerine etkili olan katalizör türü (rutenyum, paladyum ve platin) ve hidrojenizasyon koşullarının (sıcaklık, basınç ve süre) optimize edilmesi amaçlanmıştır.

Sorbitol üretim çalışmasının katalitik hidrojenizasyon yöntemi ile basınçlı bir reaktörde gerçekleştirilmiş olması nedeniyle önemli bir ön hazırlık ve iş güvenliği çalışmaları gerektirmiştir. Ayrıca bu basınçlı kap içerisine H_2 gazının verilmesi için sızdırmaz bir bağlantının sağlanması ve H_2 gazının çalışma ortamında neden olabileceği riskler sebebiyle de dışarıya tahliyesi için ekstra önlemler alınması gerekmiştir.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde bana yardım ve destekte bulunan ve bu konuda çalışma olanağı sağlayan danışmanım Prof. Dr. Mustafa ERBAŞ'a, laboratuvar çalışmalarında ve tez yazım aşamalarındaki yardımları nedeniyle Öğr. Gör. Cihadiye CANDAL USLU ve Arş. Gör. Ceren MUTLU'ya ve diğer çalışma grubu arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesine 118O859 numaralı 1005 projesi aracılığıyla verdikleri destek nedeniyle Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Hayatımın her anında beni teşvik eden, her zaman bana güvenen ve manevi ve maddi her yönden beni destekleyen değerli aileme teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez çalışmasını, her zaman beni teşvik eden ve 2 Aralık 2020'de kaybetmiş olduğumuz Pamukkale Üniversitesi lisans danışmanım Doç. Dr. İlyas ÇELİK'e ithaf ederim.

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Glikoz Kullanılarak Katalitik Hidrojenizasyon Yöntemi ile Sorbitol Üretimi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

18/02/2021

Meltem ÖZTÜRK



İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ.....	v
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Dünya ve Türkiye’de Sorbitol Üretimi.....	3
2.2. Sorbitol Kaynakları	3
2.3. Sorbitol ve Özellikleri	4
2.4. Sorbitolün Kullanım Alanları	5
2.5. Sorbitolün İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	6
2.6. Sorbitol Üretim Yöntemleri.....	7
2.7. Sorbitolün Katalitik Hidrojenizasyon Yöntemi ile Üretimi	9
2.8. Sorbitol Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	10
3. MATERYAL VE METOT	12
3.1. Materyal.....	12
3.2. Metot.....	12
3.2.1.Araştırma planı ve istatistiksel yöntemler	12
3.2.2.Sorbitol üretiminin optimizasyonu	12
3.2.3.Katalizörün hazırlanması	14
3.2.4.Katalizörün indirgenmesi.....	15
3.2.5.Reaktörün hazırlanması	17
3.2.6.Glikozun hidrojenizasyonu	19
3.2.7.Analiz yöntemleri	22
3.2.7.1. Glikoz ve sorbitol analizi	22
3.2.7.2. Renk	22
3.2.7.3. Spektrofotometrik renk yoğunluğu	23
3.2.7.4. Suda çözünür kurumadde	23
3.2.7.5. Elektriksel iletkenlik	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	24

4.1. Sorbitol Üretimin Optimizasyonu	24
4.2. Uygun Model Seçimi.....	26
4.3. Bağımsız Değişkenlerin Sorbitol Üretimi Üzerine Etkisi	30
4.3.1.Sıcaklığın etkisi	30
4.3.2.Basıncın etkisi.....	31
4.3.3.Katalizör türünün etkisi	33
4.3.4.Sürenin etkisi	35
4.4. Optimum Sorbitol Üretim Koşullarının Belirlenmesi	36
4.5. Hidrojenizasyondan Elde Edilen Ham ve Rafine Sıvının Analiz Sonuçları	38
4.5.1.Renk değerleri.....	38
4.5.2.Spektrofotometrik renk yoğunluğu.....	43
4.5.3.Suda çözünür kurumadde	46
4.5.4.Elektriksel iletkenlik.....	50
5. SONUÇLAR.....	54
6. KAYNAKLAR.....	56
7. EKLER	60
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

L	: Litre
dk	: Dakika
%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
nm	: Nanometre
g	: Gram
bar	: Basınç
pH	: Hidrojen iyonları derişiminin eksi logaritması
µm	: Mikrometre
µS	: Mikrosiemens
mAU	: Miliabsorbans
kg	: Kilogram
mbar	: Milibar
mm	: Milimetre
m	: Metre
mL	: Mililitre
s	: Saniye
rpm	: Dakikada devir sayısı
M	: Molarite

Kısaltmalar

FAO	: Food and Agriculture Organization, Dünya Gıda ve Tarım Örgütü
WHO	: World Health Organization, Dünya Sağlık Örgütü
JECFA	: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Gıda Katkı Maddele-ri Uzman Komitesi
EFSA	: European Food Safety Authority, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
FDA	: Food and Drug Administration, Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography, Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatog-rafisi
RID	: Refraktif İndeks Dedektörü
QS	: Belirlenmemiş Miktar
HMF	: Hidroksimetilfurfural
GFOR	: Glikoz-Fruktoz Oksidoredüktaz
NaBH ₄	: Sodyum Borhidrür
CO ₂	: Karbondioksit
H ₂	: Hidrojen
N ₂	: Azot
Ru	: Rutenyum
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
Ni	: Nikel
CCD	: Merkezi Kompozit Tasarım
ANOVA	: Varyans Analizi
CV	: Varyasyon Katsayısı
HKT	: Hata Kareler Toplamı
SD	: Serbestlik Derecesi
R ²	: Regresyon Katsayısı
R ² _{dzl}	: Düzeltilmiş Regresyon Katsayısı

Pred- R^2	: Tahmini Belirleme Regresyon Katsayısı
PRESS	: En Düşük Tahmin Edilen Hata Karelerinin Toplamı
KO	: Kareler Ortalaması
F	: İstatistiksel F Değeri
SH	: Standart Hata



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sorbitolün kimyasal yapısı (Saldamlı 2017).....	4
Şekil 2.2. Katalitik reaksiyon ile sorbitol üretimi (Zhao vd. 2020)	8
Şekil 2.3. Sıvı sorbitol üretim akış şeması	9
Şekil 2.4. Glikozun hidrojenizasyonu	10
Şekil 3.1. Katalizör destek materyali olarak kullanılan aktif karbonun hazırlanma görüntüleri a) İri granüler aktif karbon b) Öğütülmüş aktif karbon c) Öğütülmüş ve kurutulmuş aktif karbon	14
Şekil 3.2. Aktif karbon destekli katalizörün hazırlanması a) Islak impregnasyon yöntemi için aktif karbon ve katalizörün birleştirilmesi b) Aktif karbon destekli katalizörün filtrasyonu c-d) Vakum kurutma	15
Şekil 3.3. Katalizörün indirgenme görüntüleri a) NaBH ₄ çözeltisinin manyetik karıştırıcıda hazırlanması b) Aktif karbon destekli katalizör ile NaBH ₄ çözeltisinin birleştirilmesi ve gaz kabarcıklarının gözlemlenmesi c) İndirgenme için aktif karbon destekli katalizör ile NaBH ₄ çözeltisinin karıştırılması d) Aktif karbon destekli katalizörün indirgenmesi ve faz ayrımı	16
Şekil 3.4. Aktif karbon destekli indirgenmiş katalizörün hazırlanma görüntüleri a) Karışımın filtrasyonu b-c) pH 7 değeri için filtratın yıkanması	17
Şekil 3.5. Reaktör ve çevre birimlerinin genel görünümü a) Reaktör ve çevre birimleri b) H ₂ gazı basınç göstergesi c) H ₂ gazı tüpü	18
Şekil 3.6. Glikozun hidrojenizasyonu ve elde edilen hidrojenize sıvının rafinasyon görüntüleri a) Glikoz çözeltisinin hazırlanması b) Hidrojenizasyon sonrası elde edilen ham sıvının filtrasyonu c) Filtre edilmiş sıvının santrifüjü d) Santrifüj edilmiş sıvılar e) Reçine dolgusu ile hazırlanmış kolonlar f) Sıvının reçine dolgulı kolondan geçirilmesi	20
Şekil 3.7. Hidrojenizasyondan elde edilen hidrojenize ham sıvıların görüntüleri a) Rutenyum katalizörlüğünde b) Paladyum katalizörlüğünde c) Platin katalizörlüğünde 1- Deneme şartları (katalizör, sıcaklık, basınç ve süre) 2- Deneme deseni numarası (1-45)	22
Şekil 3.8. Tüm deneme deseninden elde edilen hidrojenize sıvıların rafinasyon sonrası görüntüleri	22
Şekil 4.1. En yüksek sorbitol dönüşümünü sağlayan 4 numaralı hidrojenizasyon denemesinden elde edilen örneğin glikoz ve sorbitol analiz kromatogramı	24
Şekil 4.2. Sorbitol üretimi (g/L) için deneysel ve tahmini hesap edilen verilerin uyum grafiği	28
Şekil 4.3. Rutenyum katalizörü varlığında, 40 bar H ₂ gazı basıncında ve 3 saat sürede gerçekleştirilen hidrojenizasyon işleminde sorbitol miktarına sıcaklığın etkisi	30
Şekil 4.4. Rutenyum katalizörü varlığında ve 3 saat reaksiyon süresinde sıcaklık ve basıncın sorbitol miktarına etkisi	31
Şekil 4.5. Rutenyum katalizörü varlığında, 150°C sıcaklık ve 3 saat sürede gerçekleştirilen hidrojenizasyon işleminde sorbitol miktarına basıncın etkisi	32
Şekil 4.6. Rutenyum katalizörü varlığında, 3 saat sürede gerçekleştirilen hidrojenizasyon işleminde sorbitol miktarına basınç ve sıcaklığın etkisi	32

Şekil 4.7. Sorbitol miktarı üzerine 150°C sıcaklıkta ve 3 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilen hidrojenizasyon işleminde katalizör türü ve basıncın etkisi	33
Şekil 4.8. Hidrojenizasyon işleminde bağımsız değişkenler olan sıcaklık, basınç ve sürenin en düşük, orta ve en yüksek değerlerinin katalizör türüne bağlı olarak glikozdan sorbitol üretilmesi üzerine etkileri a) 100°C, 20 bar, 1 saat b) 150°C, 40 bar, 3 saat c) 200°C, 60 bar, 5 saat	35
Şekil 4.9. Sorbitol miktarı üzerine sabit sıcaklık ve basınçta reaksiyon süresinin etkisi.....	36
Şekil 4.10. Optimum koşullarda gerçekleştirilen hidrojenizasyondan elde edilen örnek görüntüleri a) Ham b) Rafine sıvı	37
Şekil 4.11. Optimum koşullarda gerçekleştirilen hidrojenizasyondan elde edilen örneğin kromatogramı	37
Şekil 4.12. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının renk değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasını gösteren fotoğraflar a) Rutenyum b) Paladyum c) Platin 1- Ham sıvı 2- Rafine sıvı.....	41
Şekil 4.13. 200°C sıcaklıkta ve paladyum ve platin katalizörleri varlığında yapılan denemelerde sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon kabı çeperine yapışan karamelizasyon ve karbonizasyon ürünlerini gösteren görüntüler.....	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Sorbitol içeriği (Jonas ve Silveira 2004).....	3
Çizelge 3.1. Glikozdan hidrojenizasyon ile sorbitol üretimi için uygulanan deneme deseni.....	13
Çizelge 4.1. Glikozdan hidrojenizasyon ile sorbitol üretimi için uygulanan merkezi kompozit deneme deseni ve glikoz ve sorbitol analiz verileri	25
Çizelge 4.2. Bağımsız değişkenlerin sorbitol miktarı üzerine etkisini gösteren varyans analizi verileri.....	26
Çizelge 4.3. Kuadratik modelin çoklu regresyon istatistik değerleri	27
Çizelge 4.4. Sorbitol miktarının (g/L) deneysel ve tahmini hesap edilen verileri	29
Çizelge 4.5. Optimum sorbitol üretim koşulları ve bu koşullarda üretilmesi beklenen sorbitol miktarı	36
Çizelge 4.6. Optimum koşullarda gerçekleştirilen hidrojenizasyondan elde edilen glikoz ve sorbitol verileri	37
Çizelge 4.7. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının renk değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasına ait analiz verileri	38
Çizelge 4.8. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının renk değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının varyans analizi sonuçları	39
Çizelge 4.9. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının renk değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları ($\pm$ standart hata)	40
Çizelge 4.10. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının renk yoğunluğu değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasına ait analiz verileri	43
Çizelge 4.11. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının spektrofotometrik renk yoğunluğu değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının varyans analizi sonuçları.....	44
Çizelge 4.12. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının spektrofotometrik renk yoğunluğu değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları ($\pm$ standart hata)	45
Çizelge 4.13. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının suda çözünür kurumadde içeriği üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasına ait analiz verileri.....	46
Çizelge 4.14. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının suda çözünür kurumadde içeriği üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının varyans analizi sonuçları.....	47
Çizelge 4.15. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının suda çözünür kurumadde içeriği üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları ($\pm$ standart hata)	48

Çizelge 4.16. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının elektriksel iletkenlik değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasına ait analiz verileri	50
Çizelge 4.17. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının elektriksel iletkenlik değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının varyans analizi sonuçları.....	51
Çizelge 4.18. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının elektriksel iletkenlik değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları ($\pm$ standart hata)	52



1. GİRİŞ

Günümüzde; diyabet, kanser, kalp-damar ve sindirim sistemi rahatsızlıkları gibi hastalıkların artmakta olması insanların beslenme alışkanlıklarını değiştirmektedir. Yanlış beslenme ve fiziksel aktivitelerin azalması da bu alışkanlıkları etkilemektedir. Son zamanlarda tüm dünyada şeker tüketimi artmakta ve buna bağlı olarak da kilo artışı ve obezite gibi sorunlar meydana gelmektedir. Bu sorunlardan dolayı sağlıklı beslenmeye verilen önem artmış ve insanlar yaşam tarzlarını değiştirmeye başlamışlardır. Beslenmeye özellikle de şeker kullanımına bağlı olarak oluşmakta olan diyabet gibi hastalıkların azaltılması amacıyla glikoz, fruktoz ve sakkaroz gibi şekerler kullanımda sorbitol, mannitol ve ksilitol gibi şeker alkolle ile yer değiştirmektedir (Chen vd. 2020).

Farklı endüstri alanlarında yaygın olarak kullanılan şeker alkolle başta gıda endüstrisi olmak üzere ilaç, kimya, kozmetik ve diğer endüstri alanlarında da kullanılmaktadır. Gıda endüstrisi özellikle tatlandırıcı konusunda insanların taleplerini karşılamak için şeker alkolle gibi sağlıklı tatlandırıcıların üretimini arttırmak istemektedir. Şeker alkolle özellikle diyabet hastaları için düşük kalorili bir tatlandırıcı ve şeker ikamesi olarak şekerler gibi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Silveira ve Jonas 2002; Marques vd. 2016; Singh vd. 2018).

Şeker alkolle gıda sanayinde polioller, polihidrik alkolle ve polialkolle olarak da adlandırılmaktadır. Şeker alkolle aldozlar ve ketozların karbonil grubunun indirgenmesi sonucu oluşmaktadır (Saldamlı 2017). Şeker alkolle, doğada serbest ve bileşik halinde bulunabilirken, endüstride şekerlerden üretilmektedir (Park vd. 2016). Endüstriyel olarak genellikle şeker alkolle katalitik hidrojenizasyon veya elektriksel indirgenme ile üretilmekte, bu üretim de sıcaklık, basınç ve katalizör kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Park vd. 2016).

Şeker alkolle insan vücudunda ince bağırsaktan kana yavaş emilmelerinden dolayı kan-glikoz ve insülin seviyelerine yavaş etki etmekte ve tamamen absorbe olmamaktadır. Şeker alkolle, yüksek sıcaklığa ve pH değişimlerine karşı da karardır. Yavaş metabolize edilmesi enerji değerinin düşük olmasını da sağlamaktadır. Şekerler vücutta metabolize edildiğinde 4 kcal/g enerji verirken şeker alkolle 2 kcal/g enerji vermektedir. Şeker alkolle tatlılıklarının yanı sıra ağızda endotermik olarak çözüldükleri için serinlik hissi de vermekte ve ağızdaki mikroorganizmalar tarafından metabolize edilmediği için diş çürümesine karşı bir koruyuculuk da sağlamaktadır (Fang vd. 2019).

Şeker alkollelerinin tatlılık derecesi sakkarozla karşılaştırıldığında zaman daha düşük tatlılığa sahip olduğu ve yaygın şeker alkolle arasında tatlılığı yüksek olan şeker alkollelerinin maltitol ve ksilitol, tatlılığı düşük olanın ise laktitol olduğu bilinmektedir (Silveira ve Jonas 2002; Godswill 2017). Şeker alkollelerinin glikoz, fruktoz ve sakkaroz gibi diğer şekerlere göre avantajlarının yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajları ise yavaş metabolize olmaları ve kalın bağırsakta yoğun fermentasyona uğramaları nedeniyle günlük tüketilmesi uygun olan 25 ila 50 gram üzerinde tüketildiğinde zaman karın ağrısı, şişkinlik ve ishal gibi laksatif etkilere sebep olmasıdır.

Endüstride yaygın olarak kullanılan önemli şeker alkollelerinden biri de, şeker alkolü pazarının %50 kadarını oluşturan sorbitoldür (Park vd. 2016). Dünyada her yıl yaklaşık 800.000 ton sorbitol üretilmesine rağmen ülkemizde sorbitol üretimi ve bu konu üzerine bilimsel çalışmalar son derece sınırlıdır (Marques vd. 2016; Park vd. 2016; Zhang vd. 2016).

Sorbitol; üvez, elma ve çilek gibi birçok meyvede düşük miktarlarda doğal olarak bulunan bir şeker alkolüdür. Bu şeker alkolü, sakkarozun %54'ü kadar bir tatlılığa sahip olmasına

rağmen düşük enerji içeriğine ve glisemik indeks değerine sahiptir (Nezzal vd. 2009). Sorbitol doğada doğal kaynaklarda bulunduğu gibi glikoz ve fruktozun indirgenmesiyle de üretilmektedir. Sorbitol gıda endüstrisinde tatlandırıcı, stabilize edici ve nem, kıvam ve hacim arttırıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmakla birlikte; kimya, ilaç ve kozmetik sanayinde de kullanılmaktadır (Silveira ve Jonas 2002; Singh vd. 2018).

Sorbitol üretimi; mikrobiyal, enzimatik ve katalitik hidrojenizasyon yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Sorbitolün ticari üretiminde daha yaygın olarak kullanılan katalitik hidrojenizasyon yöntemi temel olarak bir reaktörde, katalizör eşliğinde yüksek basınç ve sıcaklıkta glikozun hidrojenle doyurulmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu hidrojenizasyon işlemi; katalizör türü, sıcaklık, basınç, süre, beslenen hidrojen gazı miktarı ve karıştırma hızı gibi faktörlere bağlıdır. Katalizör olarak genellikle nikel, rutenyum, platin, paladyum ve rod-yum gibi metaller kullanılmaktadır (Mishra vd. 2014).

Ülkemizde uzun yıllardır nişasta kaynaklarından glikoz üretilirken, glikozdan sorbitol üretimi ancak son yıllarda kısıtlı miktarlarla başlamıştır. Gıda ve diğer sektörlerde yaygın bir kullanım alanına sahip olan sorbitolün üretimine ve gıdalarda kullanımlarına yönelik ülkemizde daha çok araştırma yapılması gerektiği ve dışa bağımlılığın azaltılabilmesi için sorbitol üretiminin önemli bir konu olduğu değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada, sorbitol üretimi ve sorbitol üretimi üzerine etkili olan katalizör türü (rutenyum, paladyum ve platin) ve hidrojenizasyon koşullarının (sıcaklık, basınç ve süre) optimize edilmesi amaçlanmıştır. Sorbitol üretimi basınçlı bir reaktörde katalitik hidrojenizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Hidrojenizasyon işleminin optimizasyonu için bağımsız değişkenlerin sınır değerleri; sıcaklık için 100 ila 200°C, basınç için 20 ila 60 bar ve süre için ise 1 ila 5 saat olarak belirlenmiştir. Bu amaçla, merkezi kompozit tasarım istatistik yöntemi ve orta noktanın 3 kere tekrarlanması ile toplam 45 üretimlik bir deneme deseni kullanılmıştır.

Hidrojenizasyon sonrası elde edilen ham sıvı, rafine edilmek için filtre ve reçine içeren kolonlardan geçirilmiştir. Kalite kontrol için ham ve rafine sıvıya ise; renk, spektrofotometrik renk yoğunluğu, suda çözünür kurumadde ve elektriksel iletkenlik analizleri yapılmıştır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Dünya ve Türkiye’de Sorbitol Üretimi

Dünyada ve ülkemizde sorbitol, ticari olarak 70 yıldan fazla süredir yaygın olarak kullanılmaktadır (Le ve Mulderrig 2001; Deis ve Kearsley 2012). Sorbitol tüketimi her geçen yıl artmakta ve artan taleple birlikte daha fazla sorbitol üretilmektedir. Dünyada sorbitol üretiminin yaklaşık 800.000 ton ile yüksek bir üretime sahip olduğu rapor edilmiştir (Marques vd. 2016; Zhang vd. 2016). Ancak sorbitolün ülkemizdeki üretimi oldukça kısıtlı olup, bu kısıtlı üretime de son yıllarda başlanılmıştır.

Sorbitol ilk üretim yıllarında Avrupa ve Kuzey Amerika’da yoğunlaşmıştır. 1950’li yılların sonunda ise Çin, L-askorbik asit üretmek için sorbitol üretimine başlamıştır. Günümüzde ise sorbitol üretiminin %50’den fazlasını Çin ve diğer Asya Pasifik ülkeleri gerçekleştirirken tüketiminin de önemli bir bölümü Çin, Japonya, Hindistan ve Endonezya’da gerçekleştirilmektedir. Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa ülkelerinde de düşük kalorili tatlandırıcılara olan talep sürekli artmakta buna bağlı olarak sorbitol pazarı sürekli genişlemektedir. Günümüzde üretilen ve tüketilen sorbitolün %83.3’lük kısmı sıvı, diğer kısmı ise katı haldedir (Marques vd. 2016).

2019 yılı verilere göre dünya sorbitol ihracatının %31’i Çin, %17.4’ü Endonezya, %17’si Hindistan, %12.6’sı Amerika Birleşik Devletleri ve %5.3’ü İtalya tarafından ithalatının ise %10.4’ü Polonya, %9’u Japonya, %6.4’ü İngiltere, %6’sı Almanya, %5.7’si Rusya ve %4.4’ü Türkiye tarafından gerçekleştirilmektedir (Anonim 1; Marques vd. 2016). Dünya sorbitol piyasasının 2019 yılı itibarıyla toplam değerinin yaklaşık 300 milyon \$ kadar olduğu, Türkiye sorbitol ithalatının ise yaklaşık 20 milyon \$ olduğu bildirilmiştir (Anonim 1).

2.2. Sorbitol Kaynakları

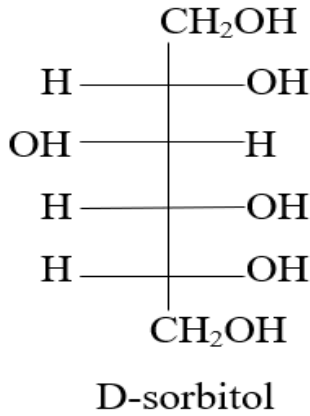
Doğada yaygın bulunan bir şeker alkolü olan sorbitol; üvez, yaban mersini, ahududu ve kuşburnu gibi *Rosaceae* familyasına ait bitkilerin meyvelerinde ve elma, armut, erik ve kiraz gibi meyve ve meyve kurularında %5 ila 10 arasında bulunmaktadır (Lawson 2000; Fang vd. 2019). Ayrıca algler, deniz yosunları ve tütün yapraklarının da bir miktarda sorbitol içerdiği bilinmektedir. Çizelge 2.1’de bazı meyvelerin sorbitol içeriği verilmiştir. Günümüzde sorbitol, endüstriyel olarak glikozun mikrobiyal ya da kimyasal yöntemlerle dönüştürülmesi ile üretilmektedir.

Çizelge 2.1. Sorbitol içeriği (Jonas ve Silveira 2004)

Meyve	Sorbitol miktarı (g/100 g Kuru Ağırlık)
Armut	1.20–2.80
Erik	0.60–2.01
Kiraz	1.40
Şeftali	0.50–1.25
Elma	0.20–1.01
Siyah üzüm	0.20
Çilek, böğürtlen, ahududu, beyaz üzüm	İz miktarda

2.3. Sorbitol ve Özellikleri

Sorbitol; D-glusitol, sorbit, sorbol olarak da adlandırılmaktadır (Fang vd. 2019). İlk olarak 1872 yılında Fransız kimyager Jean-Baptiste Boussingault tarafından *Sorbus aucuparia* olarak bilinen üvez ağacı meyvelerinden izole edilerek elde edilmiştir (Nezzal vd. 2009). Endüstriyel olarak sorbitol üretimi ise 1950 yıllarında gıda ve kozmetik sektöründeki uygulamalarla başlamıştır. Sorbitolün kimyasal yapısı Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Sorbitolün kimyasal yapısı (Saldamlı 2017)

Sorbitol, altı karbonlu düz zincirli bir şeker alkolüdür. Kimyasal formülü $C_6H_{14}O_6$ şeklinde olan sorbitolün; molekül ağırlığı 182.17 g/mol, pH değeri yaklaşık 7, yoğunluğu 1.49 g/mL, erime sıcaklığı $95^{\circ}C$, kaynama sıcaklığı $296^{\circ}C$, $25^{\circ}C$ sıcaklıkta suda çözünürlüğü 72 g/100mL, sakkarozaya göre bağıl tatlılığı 54, enerji içeriği 2.6 kcal/g ve glikoza göre glisemik indeks değerinin ise 9 olduğu bildirilmiştir (Ghosh ve Sudha 2012; Marques vd. 2016; Park vd. 2016; Tiefenbacher 2017; Rice vd. 2019; Zhang vd. 2020).

Suda yüksek bir çözünürlüğe sahip olan sorbitolün, etil alkol ve metil alkol içerisinde çözünürlüğü oldukça düşüktür. Tüm şeker alkolleri gibi zayıf asidik karakterde olan sorbitol, asit katalizörlüğünde ısıtıldığında sorbitan veya sorbidler olarak adlandırılan bileşikler oluşturmaktadır. Karbonil grubu içermediği için indirgen yapıda olmayan sorbitol; mikroorganizma faaliyetlerine, oksidasyona, alkalilere ve seyreltik asitlere karşı dirençlidir.

Sorbitol ticari olarak toz veya granül halinde katı veya berrak sıvı olmak üzere iki farklı halde üretilmektedir. Katı hal, dört kristal (α , β , γ , ve δ) ve bir camsı geçiş hali (ϵ) olmak üzere 5 farklı halde bulunabilmekte olup en kararlı hali γ halidir (Deis ve Kearsley 2012). İlk dört kristal hal; higroskopite, sertlik, sıkıştırılabilirlik ve stabilize edicilik özelliklerini daha iyi göstermektedir (Zhang vd. 2020). Sorbitolün en önemli özelliği yüksek higroskopitesi olup bu özelliği sayesinde ürünlerin nemliliğini stabilize eder ve raf ömrünün daha uzun olmasını sağlar (Mutlu ve Erbaş 2020). Katı sorbitolün γ hali, yüksek erime sıcaklığı, yüksek stabilite ve düşük higroskopite özellikleri nedeniyle gıda ve ilaç sanayinde daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4. Sorbitolün Kullanım Alanları

Dünyada her yıl 800.000 ton kadar üretilmekte olan sorbitolün, %50'si gıda endüstrisinde ve geri kalanı ise ilaç, kimya, kozmetik ve diğer endüstrilerde farklı amaçlarla kullanılmaktadır (Mishra vd. 2014). Gıda endüstrisinde kullanılan sorbitolün %25 kadarı L-askorbik asit (C vitamini) üretiminde başlangıç ürünü olarak kullanılırken, %25 kadarı ise şeker şurubu üretimi için değerlendirilmektedir (Jonas ve Silveira 2004; Mishra vd. 2014). Sorbitol; toksik olmaması, tatlı tada sahip olması, suda çözünürlüğünün yüksek olması, lezzet ve aroma üzerine olumlu etkilerinin bulunması, higroskopik özellikte olması, stabilize etmesi ve nem, kıvam ve hacim arttırması gibi avantajları nedeniyle gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Nezzal vd. 2009).

Gıda tatlandırıcıları arasında GRAS (Generally Recognised As Safe) olarak tanımlanan ve EFSA (European Food Safety Authority) tarafından E420 kodu ile ifade edilen sorbitol; içeceklerde, şekerleme ürünlerinde, çikolatalarda, kahvaltılık gevreklerde, krema ve soslarda, sakızlarda, unlu mamullerde, işlenmiş et ürünlerinde, fırınlanmış ürünlerde farklı amaçlarla katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Le ve Mulderrig 2001; Silveira ve Jonas 2002; Nezzal vd. 2009; Rice vd. 2019). Gıda endüstrisi dışında ise diş macunu, ağız solüsyonları, öksürük şurupları, tablet ve kapsül halindeki ilaçlar, makyaj malzemeleri, krem ve losyonlar gibi çeşitli ürünlerin üretilmesinde de sorbitol kullanılmaktadır (Zhang vd. 2016; Singh vd. 2018; García vd. 2020).

Sorbitol düşük enerji içeriğine ve glisemik indeks değerine sahip olmasından dolayı diyet ve diyabetik ürünlerde sağlıklı bir tatlandırıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Deis ve Kearsley 2012). Diyet ve diyabetik içecek, dondurma, sakız, kek ve kurabiye gibi ürünlerde de bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Marques vd. 2016). Bu nedenlerle sorbitol gıda endüstrisinde özellikle düşük kalorili bir tatlandırıcı ve şeker ikamesi olması nedeniyle şekerler gibi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Sorbitol, endüstride yaygın olarak kullanılan L-askorbik asit (C vitamini) üretiminde başlangıç ürünü olarak kullanılırken, *Acetobacter suboxydans* gibi asetik asit bakterileri tarafından biyokimyasal olarak L-sorboza dönüştürebilmesi için bir hammadde olarak da kullanılmaktadır (Marques vd. 2016).

Sorbitolün gıdalara katkılanması gıdaların kalitesinin korunması ve raf ömürlerinin arttırılması bakımından önem taşımaktadır. Sorbitol gıdalara şeker ikamesi olarak ilave edilmesinin yanı sıra şekerlemeler, konserve, unlu mamuller, kahvaltılık gevrekler ve fırınlanmış ürünlere daha uzun bir raf ömrü sağlamak için de katkılanmaktadır. Sorbitol, higroskopite özelliği sayesinde ortamdaki nem düzeyini sabit tutarak ya da fazla nemi çekerek, pişmiş ürünün kurumasına izin vermeyerek ürünün lezzet ve kalitesini korumaktadır (Nezzal vd. 2009). Ayrıca unlu mamuller ve fırınlanmış ürünlerde kristallenmeyi önleyici, kıvam arttırıcı, retrogradasyona sürecini yavaşlatıcı ve plastikleştirici olarak kullanılabilir.

Sorbitol gıda teknolojisinde pH ve ısı stabilizasyonu da sağlamaya katkıda bulunmaktadır. Sorbitol işlenmiş et ürünlerinde de lezzet ve aroma geliştirmesi, ısı işlem uygulanan ürünlerde şeklin korunması ve Maillard reaksiyonu ile esmerleşmemesi gibi nedenlerle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Sorbitolün kristal hali şekersiz sakızlara hacmi arttırması, tüketildiğinde ağızda tatlı ve serinlik hissi vermesi, tekstürünü koruması, meyve aromaları gibi tatlandırıcı maddelerle sinerjik etki oluşturmaları bakımından ilave edilmektedir. Üzümde sorbitol çok sınırlı miktarda

bulunduğu için üzüm şaraplarında diğer meyve şaraplarıyla yapılan tağşişin belirlenmesinde de bir indikatör olarak kullanılmaktadır (Lawson 2000).

Sorbitol gıda endüstrisi dışındaki alanlarda da sıklıkla kullanılan bir üründür. İlaç endüstrisinde sorbitol, polarlığı nedeniyle etken maddelerin hızlı çözünmesini sağlaması, tatlı olması ve endotermik çözünmesi nedeniyle ağızda ferahlık hissi vermesi gibi nedenlerle kullanılmaktadır. Ayrıca tablet veya jelatin kapsül halindeki ilaçların etken maddesini taşıyıcı olarak da sorbitol kullanılabilir. Sorbitol kullanılabilmektedir.

Kimya endüstrisinde özellikle dış macunu ve ağız solüsyonlarında; tatlandırıcı, nemlendirici, kristallenmeyi önleyici ve emülgatör madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca sorbitol, kimyasalların üretiminde kullanılmak üzere potansiyel hammadde olarak kabul edilmekte ve diğer düşük karbonlu şeker alkollerinin de (etilen glikol, propilen glikol, gliserol) üretiminde kullanılabilmektedir (Ban vd. 2019; García vd. 2020).

Kozmetik endüstrisinde ise iyonik olmayan yüzey aktif maddeler olarak stabilize ve emülsifiye edici olarak sorbitolden yararlanılmaktadır. Makyaj malzemeleri, krem ve losyon gibi ürünlerde ise nemlendirici ve kıvam arttırıcı olarak sorbitol kullanılmaktadır. Sorbitol poliüretan köpük üretiminde de kullanılarak yapı malzemesi haline getirilebilmektedir.

Sorbitolden tıbbi uygulamalarda da yararlanılabilmektedir. *Escherichia coli* suşlarının %93 kadarı genellikle sorbitolü fermente edememekte bu yüzden bakteriyel kültür ortamında, patojenik olan *E. coli* suşlarını diğer *E. coli* suşlarının çoğundan ayırmak için kullanılmaktadır (Godswill 2017). Bir diğer tıp uygulamasında ise klinik olarak tanı konulması zor bir elektrolit dengesizliği olan hiperkalemi diğer adıyla hiperpotasemi tedavisinde sorbitolden yararlanılmaktadır.

2.5. Sorbitolün İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Sorbitol; Dünya Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerikan Gıda ve İlaç Kurumu (FDA) tarafından kullanımına herhangi bir kısıtlama getirilmemiş ve GRAS listesinde kullanımı kabul edilmiş bir gıda katkı maddesidir. Sorbitolün Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi (JECFA) tarafından sağlık açısından yasal olarak sınırlandırılmış bir günlük tüketim limiti (QS, *quantum satis*, belirlenmemiş miktar) bulunmamaktadır (Anonim 2020).

Sorbitol reaktif karbonil grubu içermediğinden kararlı bir bileşik olup kimyasal reaksiyonlara hızlı bir şekilde girmemektedir. Bu nedenle sorbitol, Maillard reaksiyonuna girmekte ve yüksek sıcaklıklarda stabil olarak kalabilmektedir (Kusserow vd. 2003; Deis ve Kearsley 2012). Dolayısıyla sorbitol içeren ürünlere ısı işlem uygulandığında hidroksimetilfurfural (HMF) gibi ürünler oluşmamaktadır. Bu avantajı nedeniyle kurabiye gibi ürünlerin hazırlanmasında sorbitol kullanılarak, ürünlerin renginin kahverengileşmemesi ve dolayısıyla ürünün taze ürün renginde olmasına katkı sağlamaktadır (Nezzal vd. 2009).

Sorbitol, vücut tarafından yavaş bir şekilde metabolize olan bir şeker alkolü olması nedeniyle kalın bağırsağa kolaylıkla ulaşabilmekte mikroorganizmalar tarafından kısmen fermente edilebilmektedir. Sorbitol özellikle diyabet hastaları için düşük kalorili bir tatlandırıcı ve şeker ikamesi olarak kullanılmaktadır (Silveira ve Jonas 2002; Marques vd. 2016; Singh vd. 2018).

Diş yüzeyinde bulunan bakteriler, tükettiğimiz gıdalardaki şekerleri asit üretmek için fermente etmektedirler. Böylece diş yüzeyinde bir miktar asit oluşmakta ve pH değeri düşmektedir. pH değeri 5.7 değerinin altına düştüğü zaman dekalsifikasyon meydana gelmekte ve diş çürümeye yol açmaktadır (Mutlu ve Erbaş 2020). Bu durum ise diş ve ağız sağlığını olumsuz etkilemektedir. Ancak sorbitol ağızdaki mikroorganizmalar tarafından metabolize edilmediği için diş çürümeye karşı bir koruyuculuk sağlamaktadır (Fang vd. 2019). Ağızda bulunan birçok mikroorganizma sorbitolü enerji kaynağı olarak kullanamadığı için sorbitol, fonksiyonel bir gıda bileşeni olarak kullanılmaktadır. Sorbitol ağızda diş çürümelerine neden olan bakterilerden yalnızca *Streptococcus mutans* bakterisi tarafından oldukça yavaş bir şekilde metabolize edilebilmektedir (Lavoie ve Nicolas 2011).

Sorbitolün insan sağlığı üzerine doğrudan olumlu etkilerinin bulunmasının yanı sıra dolaylı olarak da olumlu etkileri bulunmaktadır. Sorbitolün B₁₂ vitamininin ve demirin bağırsaktan emilimini arttırdığı bildirilmiştir (Chow vd. 1958; Ghosh ve Sudha 2012; Mutlu ve Erbaş 2020).

Sorbitol sağlık açısından olumlu özelliklerinin yanı sıra bazı olumsuz etkilere de sahiptir. İnsanlar için kabul edilebilir maksimum sorbitol alım miktarı FDA tarafından 50 g/gün olarak belirlenmiştir (Deis ve Kearsley 2012). Ancak tek doz olarak 10 gramdan az alınması önerilmektedir (Yao vd. 2014). Diğer şeker alkollerinde de olduğu gibi tek bir dozda 25-30 g sorbitol alımından sonra; önerilen miktarların üzerindeki tüketimi laksatif etki, şişkinlik ve karın ağrısı gibi rahatsızlıklara neden olmaktadır. Sorbitolün laksatif eşiğinin kadınlarda 0.24 g/kg ve erkekler için 0.66 g/kg vücut ağırlığı olduğu bildirilmiştir (Ghosh ve Sudha 2012). Özellikle küçük çocuklar ve bazı yetişkinlerde sorbitol intoleransı gözlenebilmektedir. Uzun süreli ve yüksek miktarda sorbitol tüketimi, böbreklerde hasara yol açmakta ve sinir dokusuna ve retinaya da zarar verebilmektedir. Kanda galaktoz seviyesi yüksek olan kişiler için sorbitol önerilmemektedir. Ayrıca çok nadir olmakla birlikte bazı insanlarda sorbitol içeren gıdaların tüketimi ile çeşitli alerjik reaksiyonların da ortaya çıktığı bildirilmiştir. Tedavi edilmemiş çölyak hastalığı olan kişiler, ince bağırsak hasarının bir sonucu olarak genellikle sorbitol malabsorpsiyonu, diğer adıyla sorbitol emilim bozukluğu göstermektedir. Çölyak hastalarının sorbitol tüketmesi hastalık semptomlarının kalıcı olmasının önemli bir nedenidir.

2.6. Sorbitol Üretim Yöntemleri

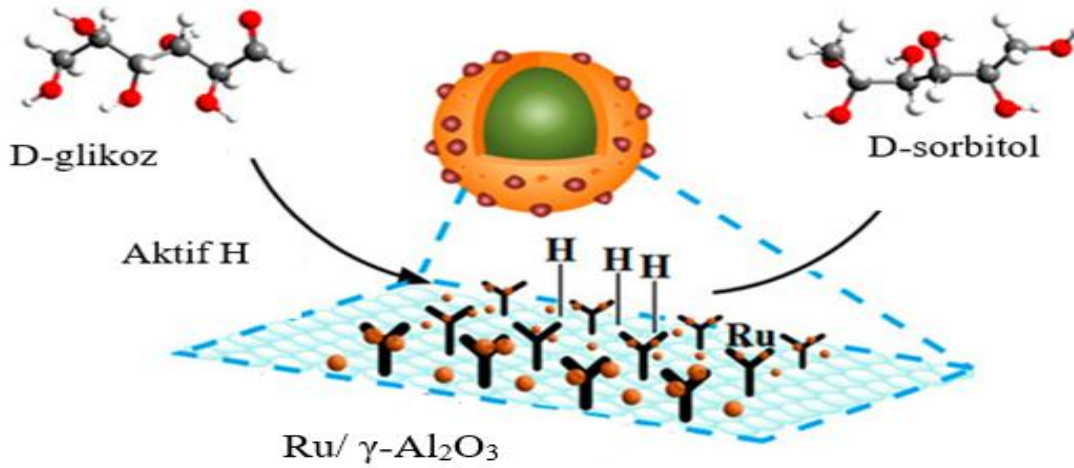
İlk sorbitol üretimi, 1872 yılında Fransız kimyager Jean-Baptiste Boussingault tarafından *Sorbus aucuparia* olarak bilinen üvez ağacı meyvelerinden izole edilerek gerçekleştirilmiş ve 1950 yıllarında ise endüstriyel olarak üretimine başlanmıştır (Nezzal vd. 2009; Ochoa-Gómez ve Roncal 2017). Sorbitol doğal olarak bitki ve meyvelerden izolasyon ile üretilebilirken, günümüzde endüstriyel olarak sorbitol üretimi; mikrobiyal, enzimatik ve katalitik hidrojenizasyon olmak üzere üç temel yöntemle üretilebilmektedir. Endüstriyel olarak sorbitolün üretimi genellikle katalitik hidrojenizasyon yöntemiyle gerçekleştirilmektedir.

Sorbitolün mikrobiyal yol ile üretimi bir biyoreaktörde uygun bakteri veya maya ilave edilerek ve düşük maliyetli substratlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kullanılan biyoreaktörler sürekli, yarı sürekli ve kesikli olarak kullanılabilen ancak genellikle kesikli biyoreaktörler kullanılmaktadır. Kesikli biyoreaktör üretimi, derin kültür veya katı hal fermantasyon yöntemi kullanılarak yapılmaktadır. Mikrobiyal yöntem ile sorbitol üretimi *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida boidinii*, *Candida famata* ve *Pichia pastoris* gibi mayalar veya *Zymomonas mobilis*, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus casei* gibi bakteriler kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Jonas ve Silveira 2004; Marques vd. 2016; Ochoa-Gómez ve Roncal 2017).

Uygun mikroorganizma tarafından sorbitol üretim verimini etkileyen önemli faktörler fermentasyon ortamının kimyasal bileşimi ve fiziksel koşullarıdır. Sorbitol üretiminde; karbon, azot ve fosfor kaynakları ve bunların konsantrasyonları, fermentasyon ortamının sıcaklığı, pH değeri, süresi, havalandırılması ve karıştırılması gibi faktörler üretim verimini etkilemektedir. Sorbitol üretiminde genellikle glikoz, fruktoz ve sakkaroz gibi karbon kaynakları ve amonyum nitrat, amonyum sülfat, maya ekstraktı, pepton ve tripton gibi azot kaynakları kullanılarak fermentasyon gerçekleştirilebilmektedir (Jan vd. 2017). Bu yöntemde genellikle fakültatif anaerobik *Zymomonas mobilis* bakterisi kullanılarak glikoz-fruktoz oksidoredüktaz ve glukonolaktonaz enzimlerinin varlığında fruktoz ve glikoz sorbitole dönüştürülebilmektedir (Marques vd. 2016; Park vd. 2016; Jan vd. 2017; Rice vd. 2019).

Sorbitolün enzimatik yöntem ile üretimi iki aşamadan oluşmaktadır. İlk önce glikoza, glikoz-6-fosfataz enzimi ile fosfat bağlanarak glikoz-6-fosfat oluşturulmaktadır. Bu bileşik, sorbitol-6-fosfat dehidrojenaz enzimi tarafından sorbitol-6-fosfata katalize edildikten sonra sorbitol-6-fosfat fosfataz ile de sorbitole dönüştürülmektedir (Fang vd. 2019).

Endüstride sorbitol üretimi için en yaygın kullanılan yöntem katalitik hidrojenizasyon yöntemidir. Bu yöntem ile sorbitol, bir reaktörde katalizör eşliğinde yüksek sıcaklık ve basınç altında genellikle glikoz ve fruktozun hidrojen ile indirgenmesi ile elde edilmektedir. Katalitik hidrojenizasyonla sorbitol üretimi; hidrojenizasyon sıcaklığı ve süresi, pH değeri, katalizör seçiciliği, beslenen hidrojen gazı miktarı ve basıncı gibi faktörlerden etkilenmektedir. Genellikle katalitik hidrojenizasyon ile sorbitol üretimi; anaerobik koşullar altında bir destek materyaline tutturulmuş platin, nikel, paladyum ve rutenyum gibi katalizörler varlığında, yaklaşık 150°C sıcaklıkta, 60 bar H₂ gazı basıncı altında ve 2 saat sürede gerçekleştirilebilmektedir (Zhang vd. 2013; Lazaridis vd. 2015; Torres-Pacheco vd. 2019; Zhao vd. 2020). Katalitik reaksiyon ile sorbitol üretimi Şekil 2.2’de verilmiştir.



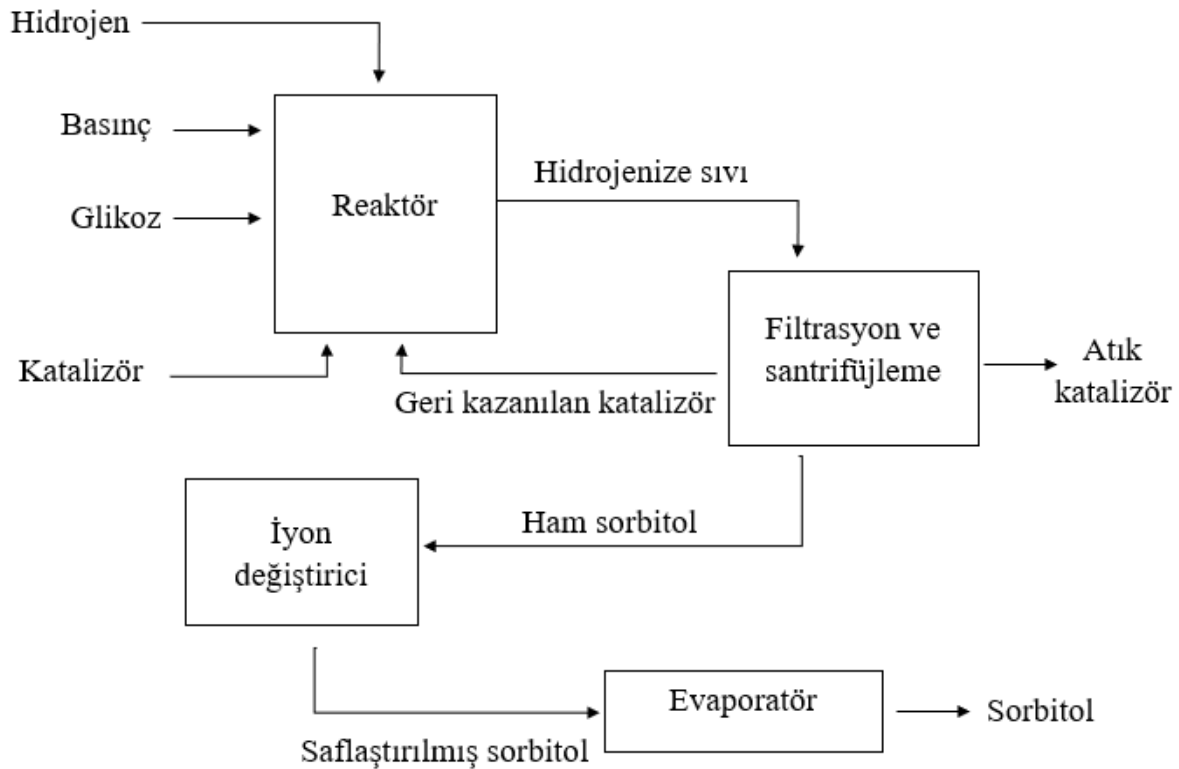
Şekil 2.2. Katalitik reaksiyon ile sorbitol üretimi (Zhao vd. 2020)

Katalitik hidrojenizasyonla sorbitol üretiminde elektrokatalitik hidrojenizasyon da kullanılmaktadır. Bu yöntem ile sorbitol, bir reaktörde elektrolit bir hücrede yüksek basınçta H₂ gazı kullanılarak indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları ile gerçekleştirilmektedir (Song vd. 2018).

Tüm bu yöntemlerin ardından üretim işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen sorbitol, çeşitli safsızlıklar içerebilmektedir. Sorbitolün daha yüksek verimde kazanımı için ayırma ve

saflaştırma işlemleri uygulanmaktadır. Sorbitolün saflaştırılması için kullanılan yöntemler, uygulanan üretim yöntemine ve üretimde kullanılan hammaddeye bağlı olarak farklılık göstermektedir. Ayırma ve saflaştırma işlemleri için çöktürme, filtrasyon, renk giderme ve iyon değiştirme gibi yöntemler kullanılabilir.

Hidrojenizasyondan sonra ham sorbitol sıvısı, filtrasyon ve santrifüjleme işlemlerinden geçirilerek katalizör ve kaba safsızlıklarından ayrılmaktadır. Daha sonra ise elde edilen sıvı renginin açılması için aktif karbondan ve iyonlarından ayırma için ise iyon değiştirici reçinelerden geçirilmektedir. Safsızlıklarından ve iyonlarından ayrılmış olan sıvı, vakum altında evapore edilerek sıvı halde veya püskürtürerek kurutucuda kurutulularak toz halde sorbitol elde edilebilmektedir. Sıvı sorbitol üretim akış şeması Şekil 2.3'te verilmiştir.



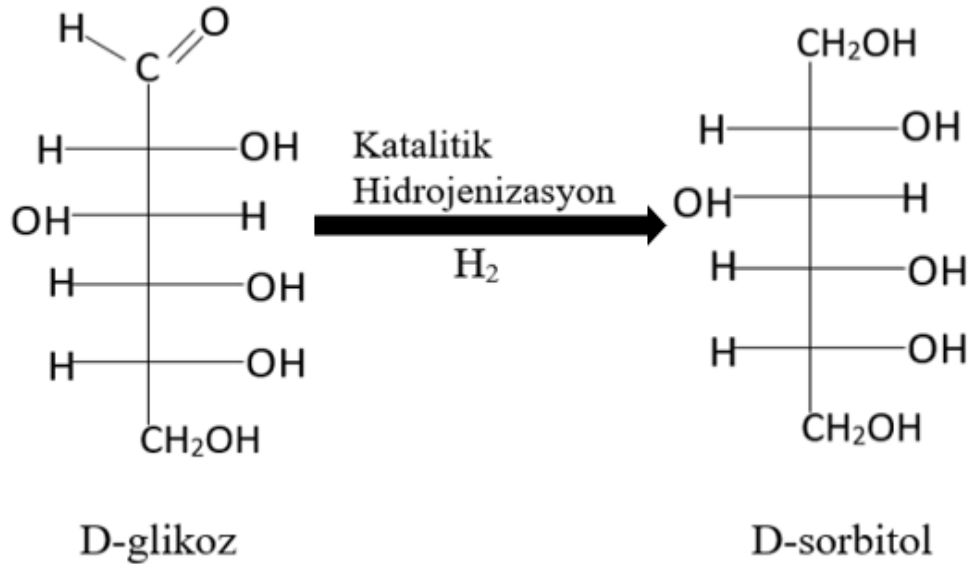
Şekil 2.3. Sıvı sorbitol üretim akış şeması

2.7. Sorbitolün Katalitik Hidrojenizasyon Yöntemi ile Üretimi

Sorbitol üretimi için katalitik hidrojenizasyon yöntemi; temel olarak bir reaktörde, katalizör eşliğinde yüksek basınç ve sıcaklıkta glikozun hidrojenle doyurulmasıyla gerçekleştirilmektedir (Marques vd. 2016). Hidrojenizasyon işlemi; katalizör türü, sıcaklık, süre, beslenen hidrojen gazı miktarı, basınç ve karıştırma hızı gibi faktörlere bağlıdır. Glikoz veya fruktoz sorbitole hidrojenize edilirken katalizör olarak genellikle nikel, rutenyum, platin, paladyum, kobalt, rodyum ve iridyum gibi geçiş metalleri karbonlar, oksitler ve polimerler gibi destek materyallerine tutundurulularak kullanılmaktadır (Zhang vd. 2013; Zhang vd. 2016; Marques vd. 2016; Romera vd. 2017; García vd. 2020). Glikozun hidrojenizasyonu için katalitik aktivite sırasının büyükten küçüğe; rutenyum, nikel, rodyum ve paladyum olduğu bilinmektedir (Aho vd. 2015; Singh vd. 2018; Gromov vd. 2021). Aynı zamanda bu katalizörler, kolaylıkla geri kazanılmakta ve sorbitol üretimi için tekrar tekrar iyi bir katalitik aktiviteyle kullanıla-

bilmektedir. Katalizör seçiminde, katalizörün sorbitol verimine etkisiyle birlikte stabilitesi de önem taşımaktadır. Sorbitol genellikle Raney tipi nikel katalizörü kullanılarak hegzoz mono-sakkaritlerden üretilmektedir (Singh vd. 2018).

Sorbitol üretimi için hegzozların hidrojenizasyonu için; reaktöre beslenen hidrojen gazı basıncı 40 ila 120 bar, reaktör sıcaklığı 120 ila 150°C, ortam pH değeri 5 ila 6 arasında değişir iken yaklaşık 2 saatlik bir reaksiyon süresi yeterli olmaktadır (Silveira ve Jonas 2002; Zhang vd. 2013; Aho vd. 2015). Glikozun hidrojenizasyonu Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Glikozun hidrojenizasyonu

İlk kez 1942 yılında yapılan çalışmayla, sabit yataklı bir reaktör geliştirilmiş ve nikel katalizörlüğünde glikozdan katalitik hidrojenizasyon ile sorbitol üretimi gerçekleştirilmiştir (Gallezot vd. 1994; Zhang vd. 2013; Mishra vd. 2014). Nikel katalizörü, krom, demir ve molibden gibi elementlerle kombine edilerek reaksiyonlar hızlandırılabilir (Hoffer vd. 2003). Endüstride nikel, düşük maliyeti nedeniyle tercih edilen bir katalizör olmasına rağmen kalıntı bırakması ve aktivite ve seçiciliğinin düşük olması nedenleriyle dezavantajlıdır (Guo vd. 2014; Singh vd., 2018). Bu durum hidrojenizasyon sonrası elde edilen sorbitolün, daha fazla işlem uygulanarak saflaştırılmasını gerektirdiği için maliyet açısından ekonomik olmamaktadır.

Günümüzde sorbitol üretiminde endüstride katalizör olarak rutenyumdan yaygın bir şekilde faydalanılmaktadır. Rutenyum bazlı katalizörler daha yüksek maliyetli olmasına rağmen yüksek hidrojenizasyon aktivitesi ve seçiciliği ve yeniden kullanılabilirliği gibi nedenlerle nikel bazlı katalizörlerin ve diğerlerinin yerine kullanılmaktadır (Kusserow vd. 2003; Mishra vd. 2014; Romero vd. 2016; García vd. 2020; Zhang vd. 2020; Gromov vd. 2021).

2.8. Sorbitol Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Liu vd. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada; derin kültür mikrobiyal yöntem ile biyoreaktörde *Zymomonas mobilis* bakterisi kullanılarak; glikoz-fruktoz oksidoredüktaz enziminin varlığında, 39°C sıcaklıkta, 6.4 pH değerinde ve 150 rpm karıştırma hızında glikoz ve

fruktozdan %89 verimle ve ortama aktiviteör olarak Ca^{2+} ve Zn^{2+} ilave edildiğinde ise %100 verimle sorbitol üretimi gerçekleştirilmiştir.

Aho vd. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada; bir reaktörde katalitik hidrojenizasyon yöntemi ile %2.2-6.3 aktif karbona tutundurulmuş rutenyum katalizörü varlığında, 90 ila 130°C sıcaklıkta, 20 bar H_2 gazı basıncında ve 8 saat sürede maksimum %98.7 verimle glikozdan sorbitol üretilmiştir.

Lazaridis vd. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada; bir reaktörde katalitik hidrojenizasyon yöntemi ile %1-5 aktif karbona tutundurulmuş platin ve rutenyum katalizörleri varlığında, 180°C sıcaklıkta, 1100 rpm karıştırma hızında, 16 bar H_2 gazı basıncı altında ve 3-12 saat reaksiyon süresinde maksimum %95 verimle glikozdan sorbitol üretilmiştir.

Zhang vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada; N_2 gazı ile oksijeni uzaklaştırılmış bir reaktörde, silika fümeye tutundurulmuş platin katalizörü varlığında, 4 saat sürede, 900 rpm karıştırma hızında, 40 bar H_2 gazı basıncının üstünde ve 140°C sıcaklığın ve %10 glikoz konsantrasyonunun altında en yüksek sorbitol üretim verimine ulaşıldığı bildirilmiştir.

Jan vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada; bir biyoreaktörde mikrobiyal yöntem ile *Lactobacillus plantarum* laktik asit bakterisi kullanılarak; pirinç ve buğday kepeği, portakal kabuğu tozu gibi düşük maliyetli substratlardan katı hal ve derin kültür fermantasyon yöntemleri karşılaştırılarak sorbitol üretilmiştir. Sorbitol üretiminde karbon konsantrasyonu 5 ila 25 g/L aralığında, 25 ila 41°C sıcaklıkta, pH değeri 6 ila 8 aralığında ve karıştırma hızı 50 ila 200 rpm hız aralığında gerçekleştirilmiş ve katı hal fermantasyon yönteminin derin kültür fermantasyon yöntemine göre daha düşük verimde sorbitol ürettiği ve optimum koşullar olan 37°C sıcaklıkta, pH 7.0 değerinde ve 150 rpm çalkalama hızında, sistein, sistin ve triptofan gibi aminoasitlerin varlığında 20 g/L glikozdan maksimum %50 verimle sorbitol üretilmiştir.

Singh vd. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada; bir kesikli reaktörde katalitik hidrojenizasyon yöntemi ile Ni/NiO katalizörü varlığında 100 ila 150°C sıcaklıkta, 50 bar H_2 gazı basıncında, 1 ila 4 saat sürede glikozdan sorbitol üretimi gerçekleştirilmiştir. Sorbitol üretiminde en yüksek veriminin 130°C sıcaklıkta olduğu ve glikozun %95 kadarının kullanıldığı ve %84 verimle sorbitol elde edildiği tespit edilmiştir.

Rey-Raap vd. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada; N_2 gazı ile oksijeni uzaklaştırılmış bir reaktörde, katalitik hidrojenizasyon yöntemi ile aktif karbona tutundurulmuş rutenyum katalizörü varlığında, 205°C sıcaklıkta, 50 bar H_2 gazı basıncında, 150 rpm karıştırma hızında, 3 saat sürede maksimum %64.1 verimle selülozdan hidroliz edilen glikozdan sorbitol üretimi gerçekleştirilmiştir.

García vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada; N_2 gazı ile oksijeni uzaklaştırılmış bir reaktörde, katalitik hidrojenizasyon yöntemi ile 130 ila 190°C sıcaklıkta, 6 saat sürede, 500 rpm karıştırma hızında, 9 ila 26 bar H_2 gazı basıncında, Raney tipi nikel katalizörü varlığında %60 verimle glikozdan sorbitol üretilmiştir.

Gromov vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada; bir reaktörde katalitik hidrojenizasyon yöntemi ile %3 rutenyum katalizörü varlığında, 170 ila 190°C sıcaklıkta, 1500 rpm karıştırma hızında, 10 ila 70 bar H_2 gazı basıncında ve 1 ila 7 saat sürede glikozdan sorbitol üretimi gerçekleştirilmiştir. 180°C sıcaklıkta, 70 bar H_2 gazı basıncında, 7 saat sürede ise maksimum %66 verimle sorbitol elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan kimyasal ve katalizörler [rutenyum klorür (RuCl_3), potasyum tetrakloropalladat (K_2PdCl_4) ve heksakloroplatinik asit ($\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_2\text{Pt}$)] üretim ve analizlerin niteliğine uygun saflıkta Sigma-Aldrich (Darmstadt, Almanya) ve Merck (Darmstadt, Almanya) firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Araştırma planı ve istatistiksel yöntemler

Araştırmada, sorbitol üretimi ve sorbitol üretimi üzerine etkili olan katalizör türü (rutenyum, paladyum ve platin) ve hidrojenizasyon koşullarının (sıcaklık, basınç ve süre) optimize edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, hidrojenizasyon ile sorbitol üretim işleminde bağımsız değişkenler olan sıcaklık, basınç, katalizör türü ve sürenin yanıt değişkeni olan sorbitol üretim miktarı üzerine etkisini belirlemek için yanıt yüzey metodunun merkezi kompozit tasarım (central composite design, CCD) yöntemi kullanılmıştır. Bu metoda göre orta noktanın 3 kere tekrarlanması ile toplam 45 üretimlik bir deneme deseni elde edilmiş ve kullanılan bu deneme deseni Çizelge 3.1’de verilmiştir. Elde edilen üründe belirlenen sorbitol miktarı analiz sonuçlarına göre en iyi katalizör türü ve optimum hidrojenizasyon koşulları belirlenmiş ve bu koşullar 3 kere tekrar edilerek doğrulanmıştır. Optimizasyon hesaplamaları Design Expert 10 programı (Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Hidrojenizasyon sonrası elde edilen ham sıvı, rafine edilmek için filtre ve reçine içeren kolonlardan geçirilmiştir. Kalite kontrol için ham ve rengi açılmış rafine sıvıya ise; renk, spektrofotometrik renk yoğunluğu, suda çözünür kuru madde ve elektriksel iletkenlik analizleri yapılmıştır.

Tüm kalite kontrol analizleri paralelli olarak gerçekleştirilmiş ve bu analizlerden elde edilen verilere varyans analizi ve önemli bulunan parametrelere ise Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi uygulanmıştır. Kalite kontrol verilere ait istatistik hesaplamalar SAS istatistik programı (Cary, NC, ABD) ile gerçekleştirilerek, değerler ortalama $\pm$ standart hata olarak çizelgeler halinde verilmiştir.

3.2.2. Sorbitol üretiminin optimizasyonu

Sorbitol miktarı analiz sonuçlarına göre; en iyi katalizör türü ve optimum hidrojenizasyon koşulları deneme desenine göre belirlenmiştir. Hidrojenizasyon işleminin optimizasyonu için bağımsız değişkenlerin sınır değerleri; sıcaklık için 100 ila 200°C, basınç için 20 ila 60 bar ve süre için ise 1 ila 5 saat olarak kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Glikozdan hidrojenizasyon ile sorbitol üretimi için uygulanan deneme deseni

Deneme no	Katalizör türü	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Süre (saat)
1	Pd	200	40	5
2	Pt	100	60	3
3	Pd	150	40	3
4	Ru	150	60	1
5	Pt	200	40	1
6	Ru	200	40	5
7	Pd	100	20	3
8	Ru	150	40	3
9	Ru	150	60	5
10	Pd	100	60	3
11	Ru	200	40	1
12	Pd	150	40	3
13	Pd	100	40	5
14	Pt	150	20	1
15	Pd	150	40	3
16	Pt	200	60	3
17	Pt	150	40	3
18	Ru	200	20	3
19	Pt	150	60	5
20	Pd	100	40	1
21	Pd	150	20	5
22	Pt	100	40	1
23	Ru	100	40	1
24	Pt	150	20	5
25	Pd	200	60	3
26	Pt	150	40	3
27	Ru	100	40	5
28	Ru	150	20	1
29	Pd	200	20	3
30	Pt	200	40	5
31	Pt	150	40	3
32	Pd	150	60	5
33	Pt	200	20	3
34	Pt	100	40	5
35	Ru	150	40	3
36	Pt	100	20	3
37	Pd	200	40	1
38	Ru	200	60	3
39	Pd	150	60	1
40	Ru	150	40	3
41	Pt	150	60	1
42	Pd	150	20	1
43	Ru	100	20	3
44	Ru	100	60	3
45	Ru	150	20	5

3.2.3. Katalizörün hazırlanması

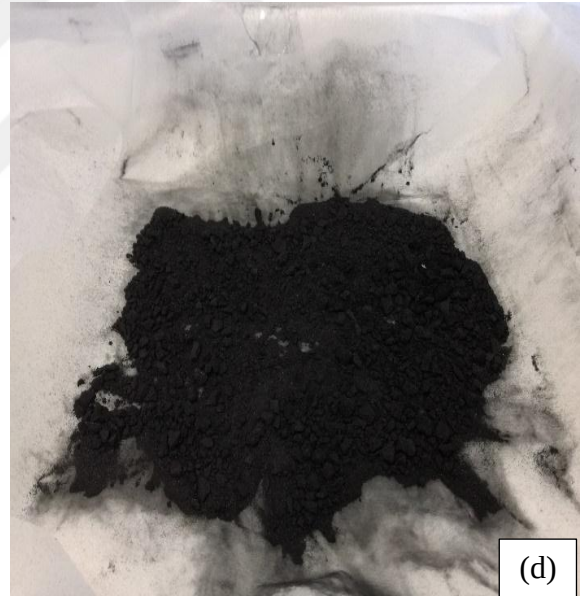
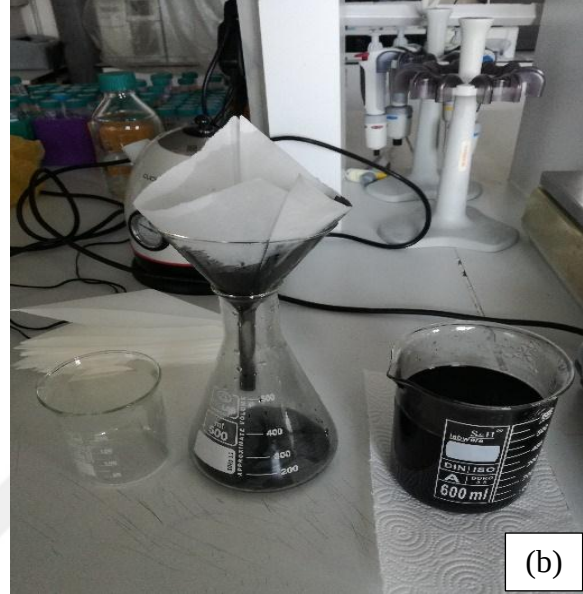
Katalizör için destek materyali olarak aktif karbon kullanılmıştır. Granül formda olan aktif karbon; bir öğütücüden geçirilmiş, 355 µm gözenek çapına sahip bir elekten eilenmiş, 120°C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuş, yüzey alanı BET yöntemi ile ölçülmüş ve yüzey alanının ortalama 572.4 m²/g olduğu tespit edilmiştir. Katalizör destek materyali olarak aktif karbonun hazırlanma görüntüleri Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Katalizör destek materyali olarak kullanılan aktif karbonun hazırlanma görüntüleri **a)** İri granüler aktif karbon **b)** Öğütülmüş aktif karbon **c)** Öğütülmüş ve kurutulmuş aktif karbon

Katalizör olarak kullanılan rutenyum, paladyum ve platinin destek materyali aktif karbona tutundurulmasında ıslak impregnasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla, ağırlıkça %2.5 hesabı ile öğütülmüş ve kurutulmuş 38 g aktif karbon ve 2 g metal (rutenyum, paladyum ve platin) içerecek şekilde katalizör madde tartılarak 500 mL ultra saf su içeren beherin içerisinde birleştirilmiştir. Beherin ağzı bir film ile kapatıldıktan sonra içerik, bir manyetik karıştırıcı üzerinde 50°C sıcaklıkta ve 500 rpm karıştırma hızında 48 saat süresince karıştırılmıştır.

Hazırlanan karışımdan suyun uzaklaştırılması için karışım 100 mbar vakum altında ve 45°C sıcaklıkta bir vakumlu etüv (Memmert VO200, Almanya) içerisinde kurutulmuştur. Aktif karbon destekli katalizörün hazırlanması ve kurutulması görüntüleri Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Aktif karbon destekli katalizörün hazırlanması **a)** Islak impregnasyon yöntemi için aktif karbon ve katalizörün birleştirilmesi **b)** Aktif karbon destekli katalizörün filtrasyonu **c-d)** Vakum kurutma

3.2.4. Katalizörün indirgenmesi

İndirgeme işleminde kullanılmak üzere 0.4 M NaBH_4 çözeltisi etanol ile hazırlanmış ve 3 saat süre ile 500 rpm hızda karıştırılmıştır. Kurutulmuş 40 g aktif karbon destekli katalizör üzerine 500 mL NaBH_4 çözeltisi ilave edilmiş, gerekli gaz kabarcıklarının oluşumu gözlenmiş ve karışım 200 rpm hızda 3 saat süre ile karıştırılmıştır. Bu aşamada oluşan gaz kabarcıklarının katalizörü karışım yüzeyine taşıdığı gözlenmiştir. Katalizörün indirgenme görüntüleri Şekil 3.3’te verilmiştir.



(a)



(b)



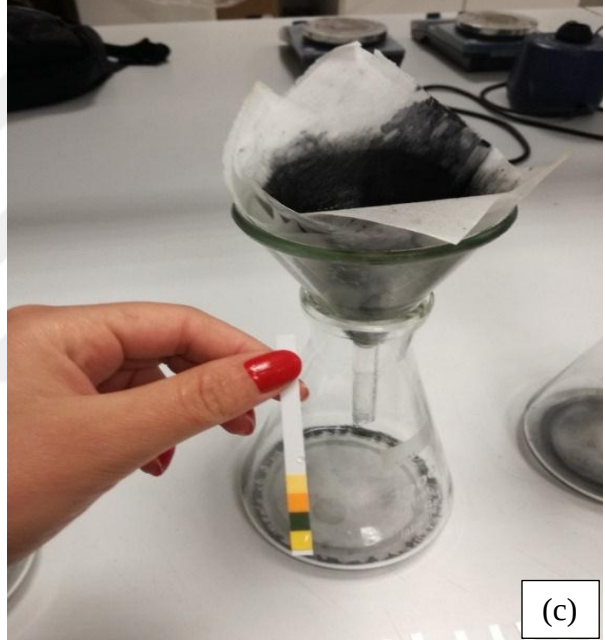
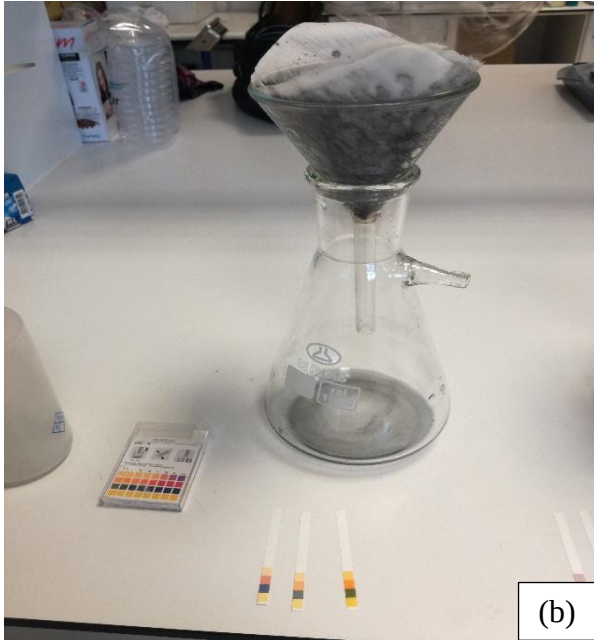
(c)



(d)

Şekil 3.3. Katalizörün indirgenme görüntüleri **a)** NaBH_4 çözeltisinin manyetik karıştırıcıda hazırlanması **b)** Aktif karbon destekli katalizör ile NaBH_4 çözeltisinin birleştirilmesi ve gaz kabarcıklarının gözlemlenmesi **c)** İndirgenme için aktif karbon destekli katalizör ile NaBH_4 çözeltisinin karıştırılması **d)** Aktif karbon destekli katalizörün indirgenmesi ve faz ayrımı

İndirgeme işlemi tamamlandıktan sonra karışım bir filtre kağıdından süzülmüş, pH değeri 14 olan filtre üstü materyal pH değeri 7 oluncaya kadar ultra saf ile yıkanmıştır. Yaklaşık 48 saat süren yıkama ile pH değeri 7'ye ayarlanan katalizör oda sıcaklığında 24 saat tutularak suyu giderildikten sonra 45°C sıcaklıkta 6 saat süre ile kurutulmuştur. 40 g toplam ağırlık ile başlanmış olan tüm bu işlemler sonunda 39 g aktif karbon destekli katalizör elde edilmiştir. Elde edilen katalizör uygun kapaklı bir cam kap içerisine alınarak sorbitol üretiminde kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir. Aktif karbon destekli indirgenmiş katalizörün hazırlanma görüntüleri Şekil 3.4'te verilmiştir.

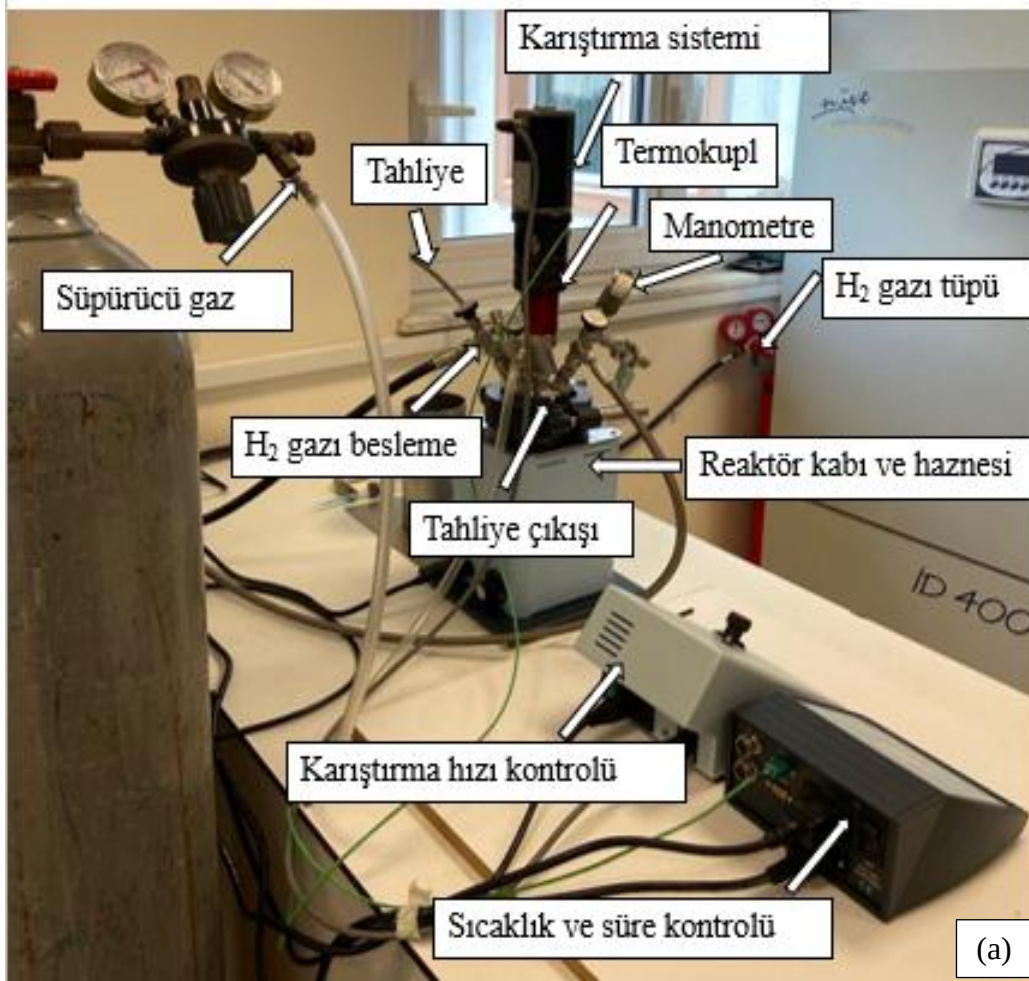


Şekil 3.4. Aktif karbon destekli indirgenmiş katalizörün hazırlanma görüntüleri **a)** Karışımın filtrasyonu **b-c)** pH 7 değeri için filtratın yıkanması

3.2.5. Reaktörün hazırlanması

Reaktör (BR-500 Berghof, Germany), reaksiyon kabı, gaz besleme ve tahliye uçları ve sıcaklık, basınç ve karıştırma sistem ve kontrollerinden oluşmaktadır.

Reaktörün yüksek basınçta H_2 gazıyla doldurulabilmesi için hidrojen tüpü ve reaktör birbirine sızdırmaz bir şekilde yüksek basınca dayanıklı bir hortum ile bağlanmıştır. Bu bağlantı en yüksek çalışma basıncı olan 60 bar basınç dikkate alınarak belli bir güvenlik payı ile 100 bar basınca dayanabilir şekilde gerçekleştirilmiştir. H_2 gazının çalışma ortamında neden olabileceği riskler dikkate alınarak reaktörden H_2 gazının tahliyesi sızdırmaz bir bağlantı hortumu ile laboratuvar dışına güvenli bir alana taşınmıştır. Ayrıca hidrojenizasyon öncesi reaktör ölü hacmindeki havayı hidrojen tasarruflu bir şekilde süpürebilmek için reaktöre bir CO_2 tüpü bağlanmıştır. Reaktör ve çevre birimlerinin genel görünümü Şekil 3.5'te verilmiştir.

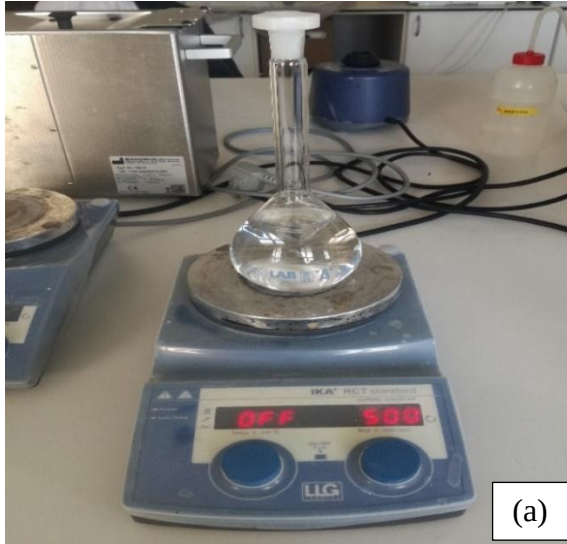


Şekil 3.5. Reaktör ve çevre birimlerinin genel görünümü **a)** Reaktör ve çevre birimleri **b)** H₂ gazı basınç göstergesi **c)** H₂ gazı tüpü

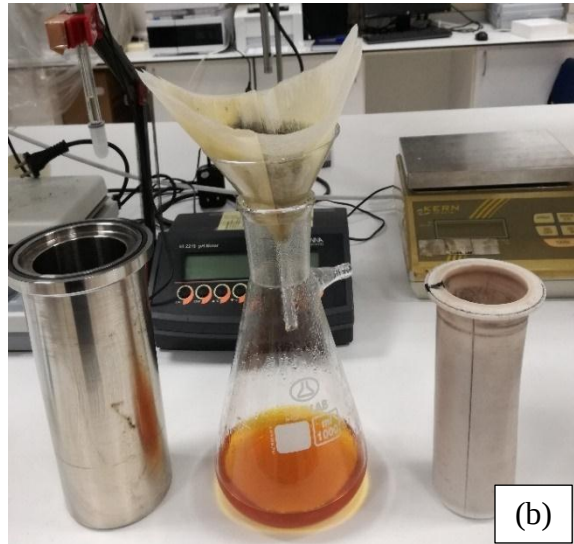
3.2.6. Glikozun hidrojenizasyonu

Hidrojenizasyon işlemi Çizelge 3.1’de verilen 45 farklı koşuldaki deneme desenine göre gerçekleştirilmiştir. Hidrojenizasyon işlemi için %25 konsantrasyonunda glikoz içeren 250 mL çözelti ultra saf su kullanılarak ve 30 dk boyunca 500 rpm hızda karıştırılarak hazırlanmıştır. Glikoz çözeltisi reaksiyon kabına alındıktan sonra üzerine 2 g katalizör yavaş yavaş ve karıştırılarak ilave edilmiştir. Reaktör sızdırmaz bir şekilde kapatıldıktan sonra reaktör kabının ölü hacminde bulunan hava önce CO₂ sonra ise H₂ gazı ile 1 dk boyunca düşük basınçta süpürülerek tahliyeden dışarı atılmıştır. Tahliye kapatıldıktan sonra reaktör karıştırması 250 rpm hızda başlatılmış ve H₂ gazı reaktöre beslenerek reaktör basıncı, çalışma basıncına ayarlandıktan sonra H₂ gazı kapatılmıştır. Reaktörün sıcaklığı çalışma sıcaklığına getirildikten sonra reaksiyon süresi başlatılmıştır. Süre sonunda reaktör ısıtması kapatılarak reaktör sıcaklığının kendiliğinden 80°C sıcaklık altına düşmesi beklenilmiştir. Soğuyan reaktörün basıncı yavaşça tahliye edildikten sonra reaktör dikkatli bir şekilde açılmıştır.

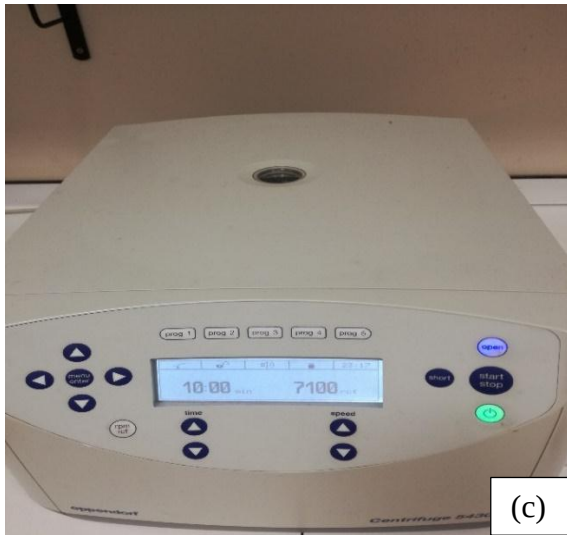
Hidrojenizasyon işleminden sonra elde edilen ham sıvı, kaba filtre kağıdından geçirilerek süzölmüş ve kaba filtre kağıdı üzerinde kalan aktif karbon destekli katalizör kurutularak geri kazanılmıştır. Hidrojenize filtrat falkon tüplerine aktarılarak 7000 rpm hızda 10 dk santrifüj edildikten sonra berrak kısım alınmış, 3 defa iyon değiştirici reçine içeren kolondan geçirilmiş ve 0.45 µm filtreden süzülerek rafine edildikten sonra analizlerde kullanılmak üzere +4°C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir. Glikozun hidrojenizasyonu ve elde edilen hidrojenize sıvının rafinasyon görüntüleri Şekil 3.6’da verilmiştir. Ayrıca hidrojenizasyondan elde edilen hidrojenize ham sıvıların rutenyum, paladyum ve platin katalizörlerine göre görüntüleri Şekil 3.7’de ve bu hidrojenize edilmiş sıvıların rafinasyon sonrası görüntüleri ise Şekil 3.8’de verilmiştir.



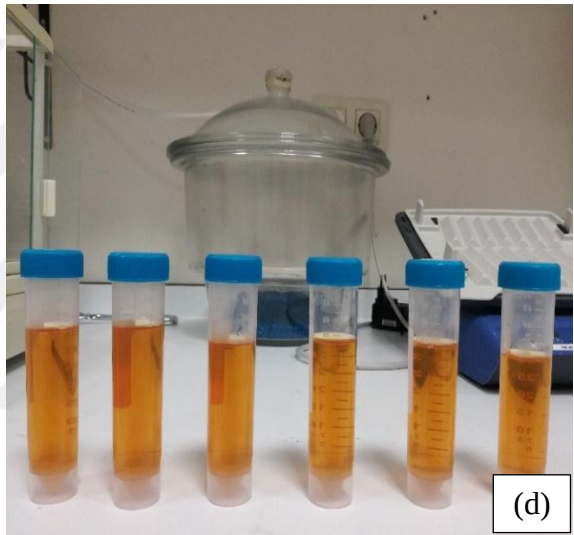
(a)



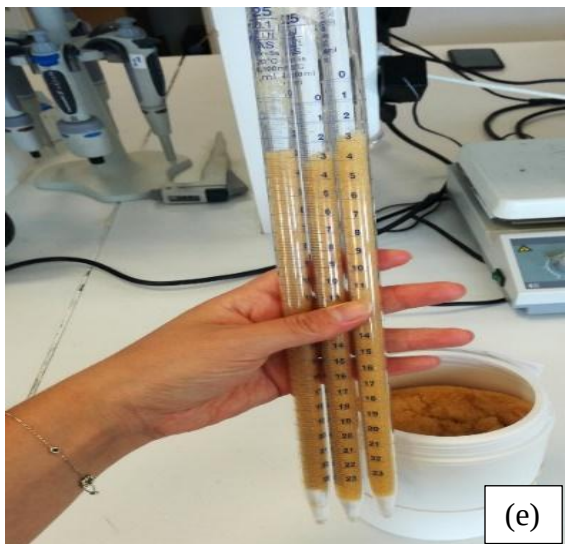
(b)



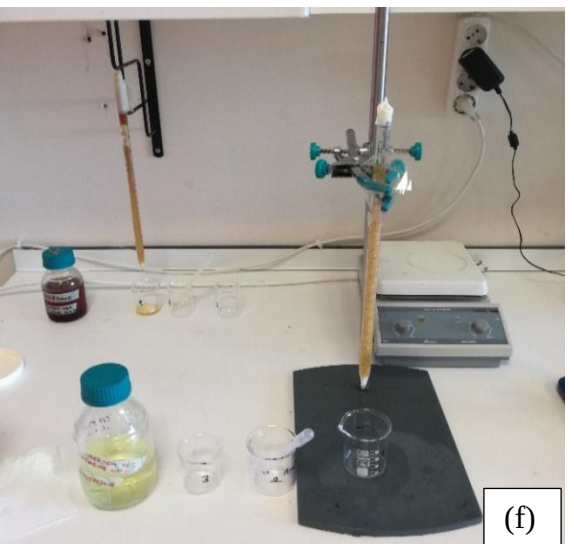
(c)



(d)

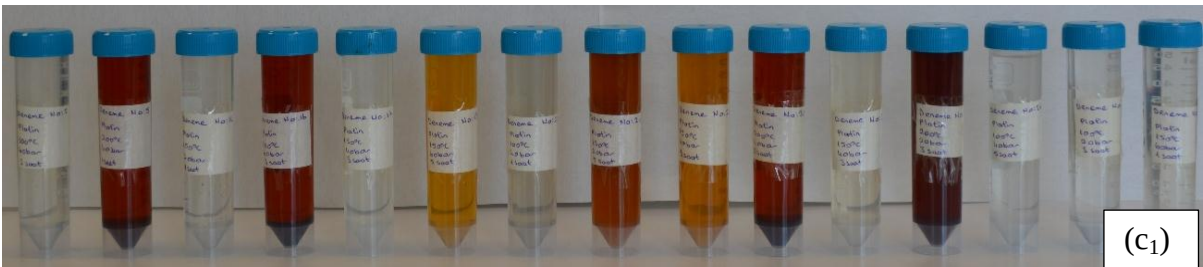
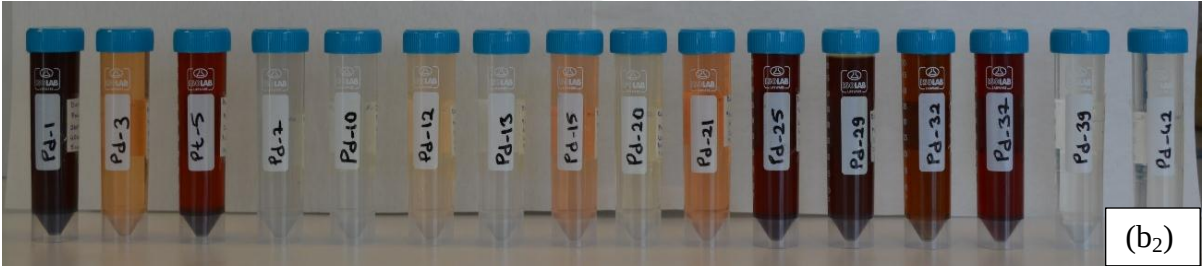
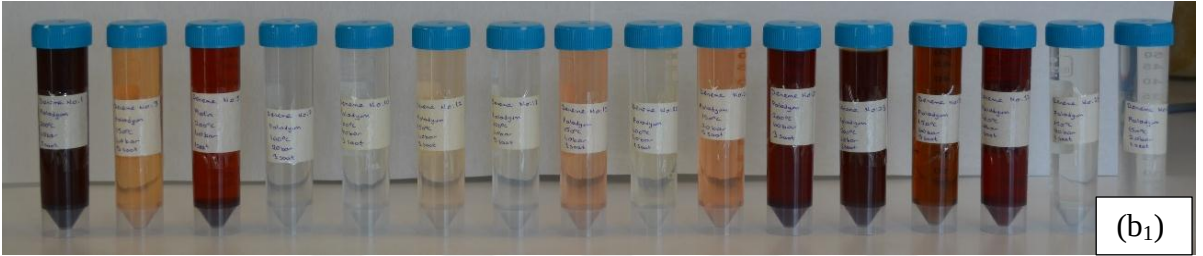
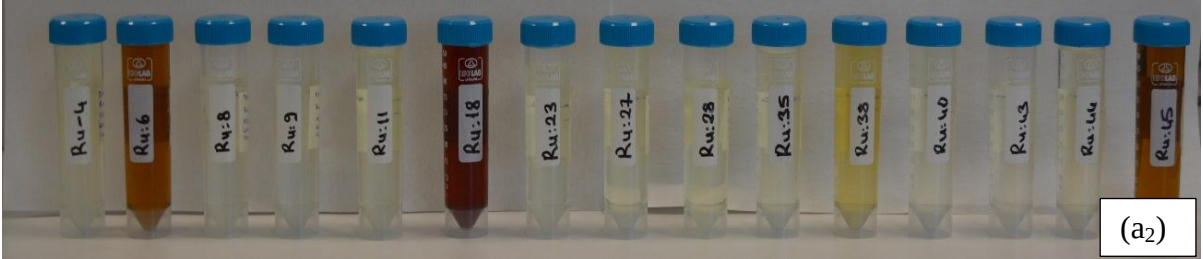
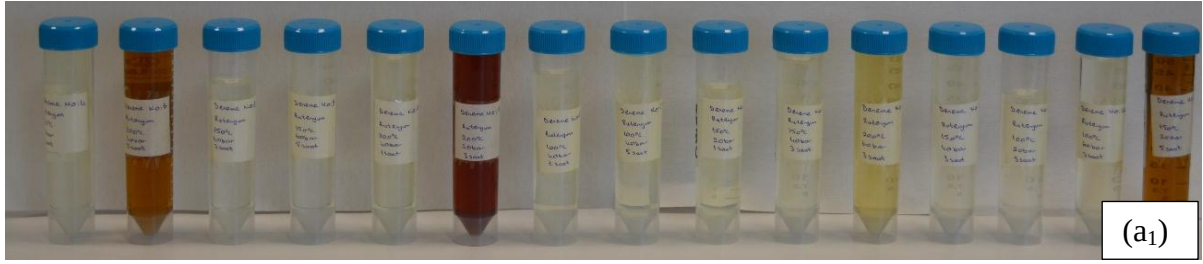


(e)

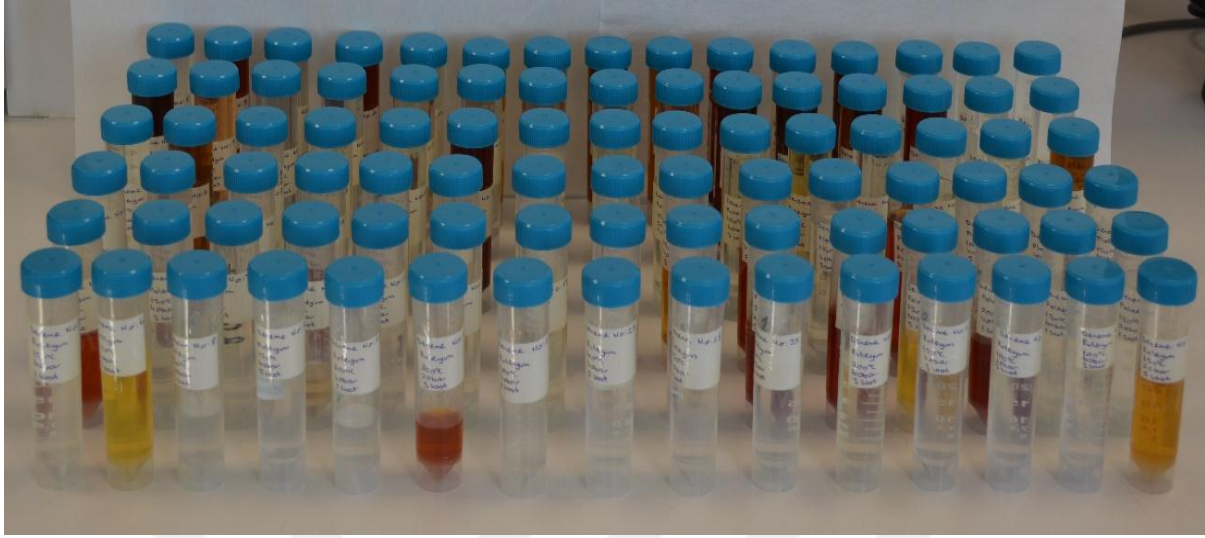


(f)

Şekil 3.6. Glikozun hidrojenizasyonu ve elde edilen hidrojenize sıvının rafınasyon görüntüleri
a) Glikoz çözeltisinin hazırlanması **b)** Hidrojenizasyon sonrası elde edilen ham sıvının filtrasyonu **c)** Filtre edilmiş sıvının santrifüjü **d)** Santrifüj edilmiş sıvılar **e)** Reçine dolgusu ile hazırlanmış kolonlar **f)** Sıvının reçine dolgulı kolondan geçirilmesi



Şekil 3.7. Hidrojenizasyondan elde edilen hidrojenize ham sıvıların görüntüleri **a)** Rutenyum katalizörlüğünde **b)** Paladyum katalizörlüğünde **c)** Platin katalizörlüğünde **1-**Deneme şartları (katalizör, sıcaklık, basınç ve süre) **2-**Deneme deseni numarası (1-45)



Şekil 3.8. Tüm deneme deseninden elde edilen hidrojenize sıvıların rafinasyon sonrası görüntüleri

3.2.7. Analiz yöntemleri

Hidrojenizasyon sonrası elde edilen ham ve rafine sıvıya; glikoz ve sorbitol, renk, spektrofotometrik renk yoğunluğu, suda çözünür kuru madde ve elektriksel iletkenlik analizleri yapılmıştır.

3.2.7.1. Glikoz ve sorbitol analizi

Rafine sıvıların glikoz ve sorbitol analizi, hidrojenizasyon sonrası glikozun sorbitole dönüşüm oranı hakkında bilgi edinmek için yapılmıştır. Rafine sıvı uygun oranda ultra saf su ile seyreltildikten sonra HPLC-RID (1260 Infinity II Agilent, USA) sistemine enjekte edilerek analiz gerçekleştirilmiştir. Analiz 75°C kolon sıcaklığında Hi-Plex Na (Agilent, USA) kolon kullanılarak akış hızı 0.6 mL/dk olan ultra saf su mobil fazı varlığında, 10 µL örnek hacmi ile 30°C dedektör sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar g/L olarak hesap edilmiştir.

3.2.7.2. Renk

Hidrojenizasyon sonrası elde edilen ham ve rafine sıvının renk değerleri analizi, bir renk ölçüm cihazı (Minolta CR 40, Konica Minolta, Japonya) kullanılarak rafine sıvının kalite kontrolü için yapılmıştır. Bu amaçla 50 mL örnek, renk ölçüm kabı içerisine doldurulmuş ve 4 kez ölçüm yapılarak örneğin L^* , a^* ve b^* renk değerleri okunmuştur. Okuma öncesi renk ölçüm cihazı kalibrasyon plakası ($L^*=98.92$, $a^*=-1.46$, $b^*=4.29$) ile kalibre edilmiştir.

Renk ölçüm cihazındaki L^* değeri siyah ve beyaz (L : 0 siyah, L : 100 beyaz), a^* değeri yeşil ve kırmızı (a : negatif yeşil, a : pozitif kırmızı) ve b^* değeri ise mavi ve sarı (b : negatif mavi, b : pozitif sarı) renklerini gösterir.

3.2.7.3. Spektrofotometrik renk yoğunluğu

Hidrojenizasyon sonrası elde edilen ham ve rafine sıvıların spektrofotometrik renk yoğunluğu analizi, rafine sıvının rafinasyon sırasında renginin açılması hakkında bilgi edinmek için yapılmıştır. Örneklerin renk yoğunluğu değeri saf su ile kalibre edilmiş spektrofotometrede (Cary 60 UV-Vis Agilent, USA) 450 ve 720 nm dalga boyları kullanılarak 0.2-0.8 absorbans aralığında belirlenmiştir. Koyu renk örnekler 20 kat açık renk örnekler ise 10 kat seyreltilerek analizde kullanılmış ve sonuçlar miliabsorbans (mAU) olarak hesap edilmiştir (Cemeroğlu 2013).

3.2.7.4. Suda çözünür kurumadde

Hidrojenizasyon sonrası elde edilen ham ve rafine sıvıların suda çözünür kurumadde içeriği analizi, rafine sıvının rafinasyon sırasında çözünür kurumadde kaybı hakkında bilgi edinmek için yapılmıştır. Örneklerin suda çözünür kurumadde içeriği kalibrasyonu saf su ile yapılan dijital bir refraktometre (Isolab, Almanya) ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar yüzde (%) olarak ölçülmüştür (Cemeroğlu 2013).

3.2.7.5. Elektriksel iletkenlik

Hidrojenizasyon sonrası elde edilen ham ve rafine sıvıların elektriksel iletkenlik analizi, rafine sıvının iyon ve metal katalizörlerden temizlenmesi hakkında bilgi edinmek için yapılmıştır. Örneklerin elektriksel iletkenliği, bir iletkenlik ölçer cihazı (RS 180-7127, Tayvan) ile $\mu\text{S/cm}$ olarak ölçülmüştür.

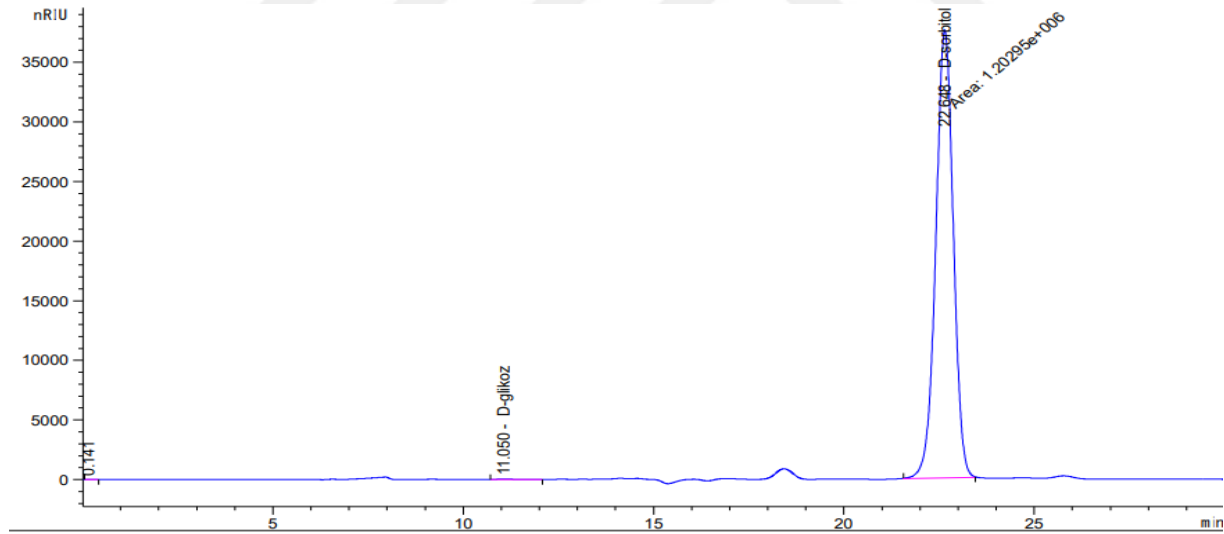
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sorbitol Üretimin Optimizasyonu

Tez çalışmasında, glikoz kullanılarak katalitik hidrojenizasyon yöntemi ile sorbitol üretimi ve sorbitol üretimi üzerine etkili olan katalizör türü (rutenyum, platin ve paladyum) ve hidrojenizasyon koşullarının (sıcaklık, basınç ve süre) optimize edilmesi amaçlanmıştır. Hidrojenizasyon işleminde bağımsız değişkenler olan sıcaklık, basınç, katalizör türü ve sürenin yanıt değişkeni olan sorbitol üretimi üzerine etkilerini belirlemek için araştırmada yanıt yüzey metodunun merkezi kompozit tasarım deneme deseni uygulanmıştır.

Glikoz kullanılarak sorbitol üretimi için en yüksek verimde sorbitol üretiminin sağlanması ve bu üretimi sağlayacak koşulların belirlenmesi amacıyla deneme deseninin bağımsız değişkenlerinin en yüksek ve en düşük sınır değerleri literatür bilgileri göz önüne alınarak seçilmiştir. Glikozdan hidrojenizasyon ile sorbitol üretimi için uygulanan merkezi kompozit deneme deseni ve glikoz ve sorbitol analiz verileri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Konsantrasyonu 250 g/L olan 250 mL glikoz çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen 45 hidrojenizasyon denemesinden elde edilen analiz sonuçlarına göre; sorbitol üretim miktarının 0.40 ila 213.81 g/L aralığında değiştiği ve en yüksek sorbitol üretim oranının %85.53 oranı ile rutenyum katalizörü varlığında, 150°C sıcaklıkta, 60 bar H₂ gazı basıncında ve 1 saat reaksiyon süresi şartlarında 4 numaralı deneme ile sağlandığı tespit edilmiştir. En yüksek sorbitol dönüşümünü sağlayan 4 numaralı hidrojenizasyon denemesinden elde edilen örneğin glikoz ve sorbitol analiz kromatogramı Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. En yüksek sorbitol dönüşümünü sağlayan 4 numaralı hidrojenizasyon denemesinden elde edilen örneğin glikoz ve sorbitol analiz kromatogramı

Çizelge 4.1. Glikozdan hidrojenizasyon ile sorbitol üretimi için uygulanan merkezi kompozit deneme deseni ve glikoz ve sorbitol analiz verileri

Deneme no	Katalizör türü	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Süre (saat)	Kalan glikoz (g/L)	Glikoz tüketimi		Sorbitol üretimi	
						(g/L)	(%)	(g/L)	(%)
1	Pd	200	40	5	10.79	239.21	95.68	1.34	0.53
2	Pt	100	60	3	246.79	3.21	1.29	3.21	1.29
3	Pd	150	40	3	190.26	59.74	23.89	1.62	0.65
4	Ru	150	60	1	0.91	249.09	99.64	213.81	85.53
5	Pt	200	40	1	78.46	171.54	68.62	1.89	0.76
6	Ru	200	40	5	0.83	249.17	99.67	165.91	66.36
7	Pd	100	20	3	235.44	14.56	5.82	2.67	1.07
8	Ru	150	40	3	1.03	248.97	99.59	200.92	80.37
9	Ru	150	60	5	0.75	249.25	99.70	201.48	80.59
10	Pd	100	60	3	247.91	2.09	0.83	1.26	0.50
11	Ru	200	40	1	0.98	249.02	99.61	145.65	58.26
12	Pd	150	40	3	205.03	44.97	17.99	2.02	0.81
13	Pd	100	40	5	248.61	1.33	0.53	1.39	0.55
14	Pt	150	20	1	229.45	20.55	8.22	9.97	3.99
15	Pd	150	40	3	176.26	73.74	29.50	2.04	0.82
16	Pt	200	60	3	29.66	220.34	88.14	2.39	0.96
17	Pt	150	40	3	171.40	78.60	31.44	67.17	26.87
18	Ru	200	20	3	6.49	243.51	97.40	46.09	18.44
19	Pt	150	60	5	201.47	48.53	19.41	3.34	1.33
20	Pd	100	40	1	239.42	10.58	4.23	0.42	0.17
21	Pd	150	20	5	175.01	74.99	30.00	1.41	0.56
22	Pt	100	40	1	241.30	8.70	3.48	1.71	0.68
23	Ru	100	40	1	141.93	108.07	43.23	83.21	33.28
24	Pt	150	20	5	203.93	46.07	18.43	1.74	0.69
25	Pd	200	60	3	15.26	234.74	93.90	1.56	0.62
26	Pt	150	40	3	213.20	36.80	14.72	2.54	1.02
27	Ru	100	40	5	49.88	200.12	80.05	179.05	71.62
28	Ru	150	20	1	93.76	156.24	62.50	117.55	47.02
29	Pd	200	20	3	33.77	216.23	86.49	0.81	0.32
30	Pt	200	40	5	9.48	240.52	96.21	1.16	0.46
31	Pt	150	40	3	214.86	35.14	14.06	5.57	2.23
32	Pd	150	60	5	221.74	28.26	11.30	0.40	0.16
33	Pt	200	20	3	32.49	217.51	87.00	2.64	1.05
34	Pt	100	40	5	244.45	5.55	2.22	5.55	2.22
35	Ru	150	40	3	0.92	249.08	99.63	191.17	76.47
36	Pt	100	20	3	247.90	2.10	0.84	2.10	0.84
37	Pd	200	40	1	34.80	215.20	86.08	1.70	0.68
38	Ru	200	60	3	0.82	249.18	99.67	210.17	84.07
39	Pd	150	60	1	207.21	42.79	17.12	0.90	0.36
40	Ru	150	40	3	0.83	249.17	99.67	200.72	80.29
41	Pt	150	60	1	229.39	20.61	8.24	17.24	6.90
42	Pd	150	20	1	214.37	35.63	14.25	1.22	0.49
43	Ru	100	20	3	114.10	135.90	54.36	105.18	42.07
44	Ru	100	60	3	73.87	176.13	70.45	139.67	55.87
45	Ru	150	20	5	65.71	184.29	73.72	125.96	50.38

4.2. Uygun Model Seçimi

Deneme deseninin yanıtı olan ve Çizelge 4.1’de verilen sorbitol verileri, Design Expert 10 programı kullanılarak; doğrusal, interaksiyon, kuadratik ve kübik modellerin uygunluğu için test edilmiştir. Uygun modelin değerlendirilmesinde istatistiksel açıdan; önem değeri (p), en yüksek regresyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş regresyon katsayısı (R^2_{diz}), tahmini belirleme regresyon katsayısı ($Pred-R^2$), en düşük tahmin edilen hata karelerinin toplamı (PRESS), varyasyon katsayısı (CV), uyum eksikliği (lack of fit), saf hata ve yeterli hassasiyet parametreleri kullanılmış ve bu parametrelerin en iyi ifade edildiği model olan kuadratik modelin deneme şartlarında %95 güven seviyesi ($p < 0.05$) ile en uygun model olduğu tespit edilmiştir. Uygun olarak seçilen model ve bu modelin katsayıları Çizelge 4.2 ve 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.2. Bağımsız değişkenlerin sorbitol miktarı üzerine etkisini gösteren varyans analizi verileri

Varyasyon kaynağı	HKT	SD	KO	F-değeri	p-değeri
Model (Kuadratik)	252824.80	17	14872.05	29.02	<0.0001**
A (Sıcaklık)	130.15	1	130.15	0.25	0.62
B (Basınç)	5956.34	1	5956.34	11.62	0.00**
C (Süre)	363.95	1	363.95	0.71	0.41
D (Katalizör türü)	225795.10	2	112897.60	220.28	<0.0001**
AB	1416.80	1	1416.80	2.76	0.11
AC	553.25	1	553.25	1.08	0.31
AD	333.09	2	166.55	0.33	0.73
BC	61.20	1	61.20	0.12	0.73
BD	11200.88	2	5600.44	10.93	0.00**
CD	1254.33	2	627.16	1.22	0.31
A ²	4554.39	1	4554.39	8.89	0.01*
B ²	1449.78	1	1449.78	2.83	0.10
C ²	335.64	1	335.64	0.66	0.43
Artık hata	13838.28	27	512.53		
Uyum eksikliği	11115.81	21	529.32	1.17	0.46
Saf hata	2722.47	6	453.75		
Toplam	266663.10	44			

HKT: Hata kareler toplamı, SD: Serbestlik derecesi, KO: Kareler ortalaması, *: $0.01 < p < 0.05$, **: $p < 0.01$

Çizelge 4.2’de verilen varyans analizi sonuçlarına göre; katalizör türü ve H₂ gazı basıncının ve bunların interaksiyonunun ve sıcaklığın karesinin sorbitol üretimi üzerine önemli ($p < 0.01$) seviyede etkili olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. Kuadratik modelin çoklu regresyon istatistik değerleri

Parametre	Değer
R^2	0.927
R^2_{dzt}	0.913
Pred- R^2	0.893
%CV	41.74
PRESS	28446.08
Yeterli hassasiyet	22.894

R^2 : Regresyon katsayısı, R^2_{dzt} : Düzeltilmiş regresyon katsayısı, Pred- R^2 : Tahmini belirleme regresyon katsayısı, CV: Varyasyon katsayısı, PRESS: Tahmin edilen hataların karelerinin toplamı

Çizelge 4.2 ve 4.3'te verilen varyans analizi verilerine göre kullanılan deneme deseninde sorbitol miktarının kuadratik model ile yüksek bir uyum ($R^2 = 0.927$) içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Düzeltilmiş (R^2_{dzt}) ve tahmini belirleme (Pred- R^2) regresyon katsayıları arasındaki farkın 0.02 gibi küçük bir değerde olması ve bu regresyon katsayıları değerinin 1 değerine yakın olması kuadratik modelin deneysel verileri oldukça iyi bir şekilde temsil ettiğini ve önemsiz terimler içermediğini göstermektedir. Ayrıca yeterli hassasiyet değerinin 22.89 ile sınır değer olan 4 değerinden büyük olması da modelin uygunluğunu ve gürültüden etkilenmediğini ifade etmektedir.

Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen sorbitol verileri kullanılarak belirlenen ve tüm A, B, C ve D bağımsız değişkenlerini içeren kuadratik modelin genel regresyon eşitliği, Eşitlik 1'de verilmiştir.

$$\text{Sorbitol miktarı (g/L)} = 74.86 + 2.33A + 15.75B + 3.89C + 100.09D_{Ru} - 46.46D_{Pt} + 10.87AB - 6.79AC + 5.26AD_{Ru} - 2.89AD_{Pt} - 2.26BC + 30.54BD_{Ru} - 14.54BD_{Pt} + 10.13CD_{Ru} - 6.27CD_{Pt} - 20.28A^2 - 11.44B^2 - 5.50C^2 + \alpha \quad (\text{Eşitlik 1})$$

A: Hidrojenizasyon sıcaklığı

B: H_2 gazı basıncı

C: Reaksiyon süresi

D: Katalizör türü

Ru: Rutenyum katalizörü

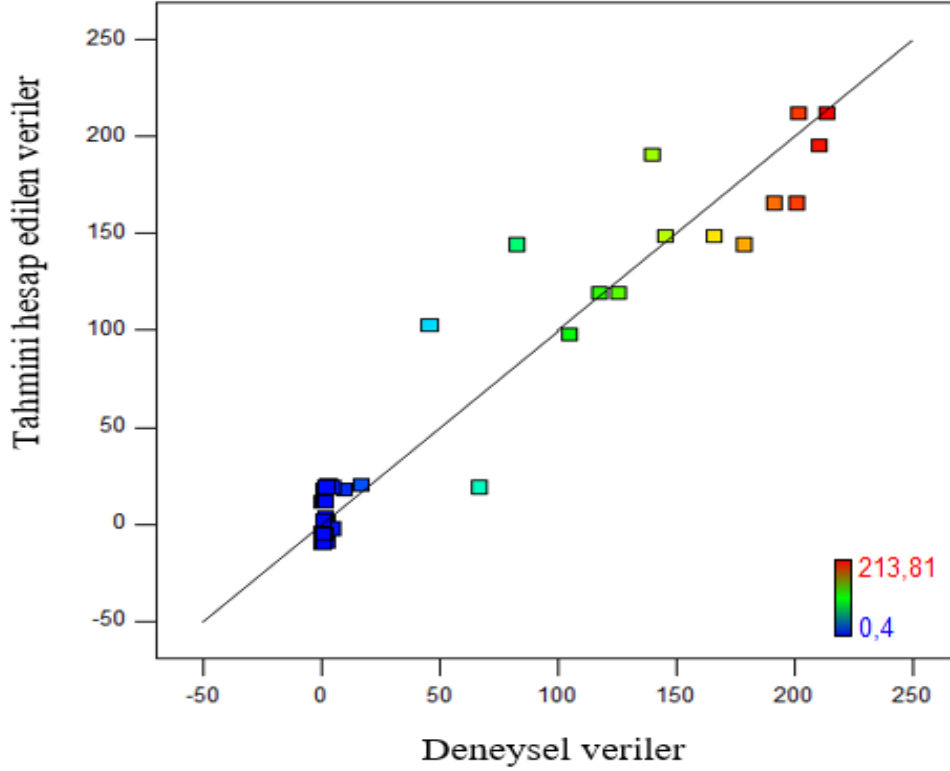
Pt: Platin katalizörü

α : Hata

Deneme koşullarında ve yüksek miktarda sorbitol üretiminde önemsiz bulunan değişkenler ihmal edildikten sonra önemli bulunan bağımsız değişkenlere göre oluşturulan sorbitol üretim regresyon eşitliği, Eşitlik 2'de verilmiştir.

$$\text{Sorbitol miktarı (g/L)} = 65.18 + 2.33A + 15.75B + 100.09D_{Ru} - 46.46D_{Pt} + 30.54BD_{Ru} - 14.54BD_{Pt} - 19.07A^2 \quad (\text{Eşitlik 2})$$

Tüm istatistiksel parametrelere göre seçilen kuadratik modelin ve model denkleminin kullanılmasıyla deneysel sorbitol miktarına karşın tahmini hesap edilen sorbitol üretim miktarları hesaplanmış ve Çizelge 4.4'te ve deneysel verilerin tahmini hesap edilen verilere uyum grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir. Çizelge 4.4 ve Şekil 4.2 değerlendirildiğinde deneysel ve tahmini hesap edilen verilerin yüksek sorbitol üretim miktarlarında %95 değerinden daha yüksek oranda yakınlık gösterdiği ve bu nedenle de model ve model denkleminin deneme şartlarında sorbitol üretimini tahminlemede sistem dışı hatalardan etkilenmediği ve başarılı olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 4.2. Sorbitol üretimi (g/L) için deneysel ve tahmini hesap edilen verilerin uyum grafiği

Çizelge 4.4. Sorbitol miktarının (g/L) deneysel ve tahmini hesap edilen verileri

Deneme no	Katalizör türü	Deneysel	Tahmini
1	Pd	1.34	-5.19
2	Pt	3.21	-1.46
3	Pd	1.62	11.55
4	Ru	213.81	211.57
5	Pt	1.89	1.98
6	Ru	165.91	148.53
7	Pd	2.67	-9.59
8	Ru	200.92	165.27
9	Ru	201.48	211.57
10	Pd	1.26	-10.09
11	Ru	145.65	148.53
12	Pd	2.02	11.55
13	Pd	1.39	-9.84
14	Pt	9.97	17.50
15	Pd	2.04	11.55
16	Pt	2.39	3.20
17	Pt	67.17	18.72
18	Ru	46.09	102.24
19	Pt	3.34	19.93
20	Pd	0.42	-9.84
21	Pd	1.41	11.80
22	Pt	1.71	-2.68
23	Ru	83.21	143.88
24	Pt	1.74	17.50
25	Pd	1.56	-5.43
26	Pt	2.54	18.72
27	Ru	179.05	143.88
28	Ru	117.55	118.98
29	Pd	0.81	-4.94
30	Pt	1.16	1.98
31	Pt	5.57	18.72
32	Pd	0.40	11.30
33	Pt	2.64	0.76
34	Pt	5.55	-2.68
35	Ru	191.17	165.27
36	Pt	2.10	-3.89
37	Pd	1.70	-5.19
38	Ru	210.17	194.83
39	Pd	0.90	11.30
40	Ru	200.72	165.27
41	Pt	17.24	19.93
42	Pd	1.22	11.80
43	Ru	105.18	97.58
44	Ru	139.67	190.17
45	Ru	125.96	118.98

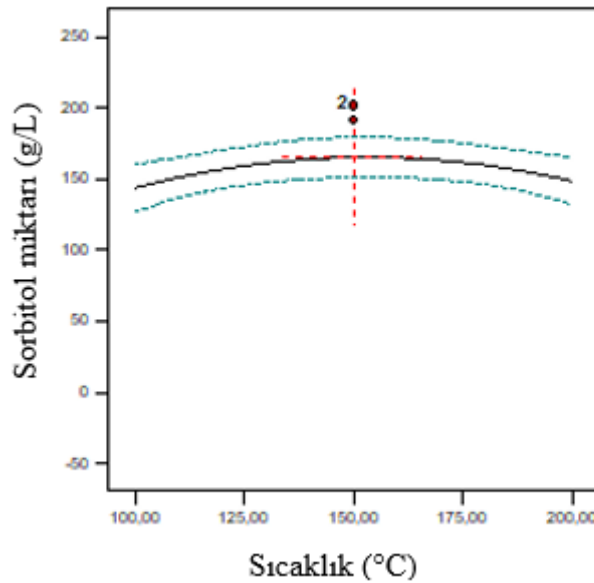
4.3. Bağımsız Değişkenlerin Sorbitol Üretimi Üzerine Etkisi

4.3.1. Sıcaklığın etkisi

Sorbitol üretimi üzerine hidrojenizasyon sıcaklığı karesinin, istatistiki açıdan önemli ($p < 0.05$) bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Bu önemli etkinin rutenyum katalizöründe yüksek bir şekilde paladyum ve platin katalizörlerinde ise oldukça düşük bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Sorbitol miktarı üzerine rutenyum katalizörü varlığında, 40 bar H_2 gazı basıncında ve 3 saat sürede gerçekleştirilen hidrojenizasyon işleminde sıcaklığın etkisi Şekil 4.3'te ve sıcaklık ve basıncın sorbitol üretimi üzerine etkisi ise Şekil 4.4'te verilmiştir.

Verilen şekiller özellikle Şekil 4.3 incelendiğinde hidrojenizasyon sıcaklığının 100 ila 200°C aralığında sorbitol üretimi üzerine kuadratik bir etkisinin olduğu ve 150°C sıcaklıkta ise en yüksek üretimi sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca 150°C hidrojenizasyon sıcaklığından sonra reaktör içeriğindeki çözeltinin karamelize olduğu ve artan sıcaklıkla karamelizasyonun daha da arttığı gözlemlenmiştir.

Hidrojenizasyon sıcaklığı değişimi ile sorbitol üretim ilişkisi incelendiğinde, rutenyum katalizörü varlığında ve 40 bar H_2 gazı basıncında, 100°C sıcaklığında 179.05, 150°C sıcaklığında 200.92 ve 200°C sıcaklığında ise 165.91 g/L konsantrasyonunda sorbitol üretildiği belirlenmiştir. Beslenen H_2 gazı basıncı 40 bar değerinde sabit tutulduğunda, 100°C sıcaklıktan 150°C sıcaklığa artışta sorbitol üretim miktarı artmış, 150°C sıcaklıktan 200°C sıcaklığa çıkışta ise sorbitol üretim miktarı azalmıştır.

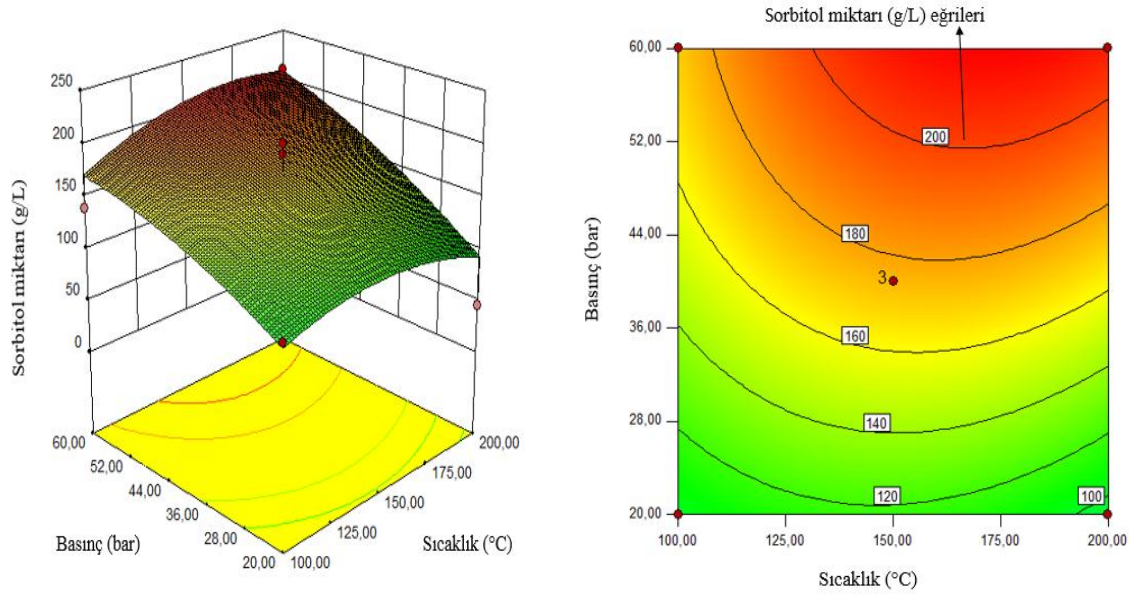


Şekil 4.3. Rutenyum katalizörü varlığında, 40 bar H_2 gazı basıncında ve 3 saat sürede gerçekleştirilen hidrojenizasyon işleminde sorbitol miktarına sıcaklığın etkisi

Yapılan bir çalışmada %1, 3 ve 5 oranında aktif karbona tutundurulmuş rutenyum ve platin katalizörleri varlığında, 180°C sıcaklıkta, 16 bar H_2 gazı basıncı altında ve 1 ila 12 saat reaksiyon süresi aralığında, %54 ila 95 verimle glikozdan sorbitol üretilmiş olmakla birlikte yüksek sıcaklığın etkisiyle çeşitli ve fazla miktarda yan ürünler de tespit edilmiştir. Bu yan ürünlerin; 1,2,5,6-hekzantriol, arabinitol, treitol, gliserol ve 1,2-propandiol gibi çeşitli ürünler ve sorbitol dışı C3-C6 şeker alkollerini olduğu tespit edilmiştir (Lazaridis vd. 2015).

Yapılan bir çalışmada Raney tipi nikel katalizörü varlığında, 130 ila 190°C sıcaklıkta, 9 ila 26 bar H₂ gazı basıncında ve 1 ila 6 saat sürede maksimum %60 verimle glikozdan sorbitol üretilmiş ve sorbitol miktarının sıcaklıkla 150°C'ye kadar artış gösterdiği bundan sonra ise 190°C'ye kadar azalış gösterdiği belirlenmiştir (García vd. 2020).

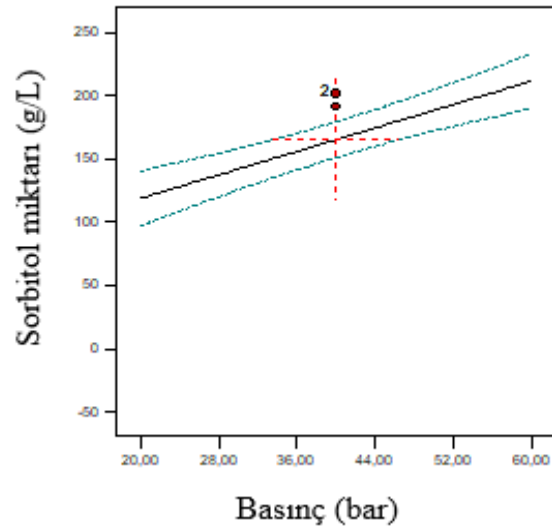
Yapılan bir çalışmada, aktif karbon ve zeolite tutundurulmuş rutenyum katalizörü varlığında, 70°C ila 130°C sıcaklıkta, 40 bar H₂ gazı basıncında ve 2 saat sürede glikozdan sorbitol üretilmiş ve sorbitol veriminin hidrojenizasyon sıcaklığının 70°C'den 130°C'ye yükseltilmesi ile %41.8 değerinden %99.2 değerine ulaştığı tespit edilmiştir (Guo vd. 2014).



Şekil 4.4. Rutenyum katalizörü varlığında ve 3 saat reaksiyon süresinde sıcaklık ve basıncın sorbitol miktarına etkisi

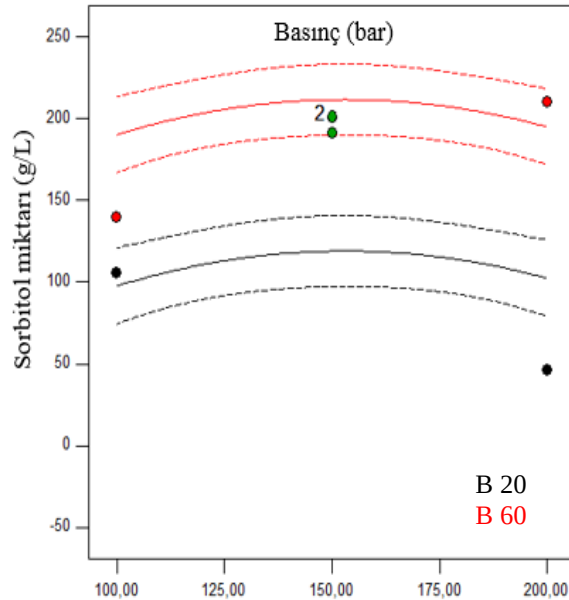
4.3.2. Basıncın etkisi

Sorbitol üretimi üzerine H₂ gazı basıncının istatistiki açıdan önemli ($p < 0.01$) ve doğrusal bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Bu önemli etkinin rutenyum katalizöründe yüksek bir şekilde paladyum ve platin katalizörlerinde ise oldukça düşük bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Sorbitol miktarı üzerine rutenyum katalizörü varlığında, 150°C sıcaklığında ve 3 saat sürede gerçekleştirilen hidrojenizasyon işleminde basıncın etkisi Şekil 4.5'te ve basınç ve sıcaklığın etkisi ise Şekil 4.6'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Rutenyum katalizörü varlığında, 150°C sıcaklık ve 3 saat sürede gerçekleştirilen hidrojenizasyon işleminde sorbitol miktarına basıncın etkisi

Hidrojenizasyonda kullanılan H_2 gazı basıncı artışının sorbitol üretimini doğrusal olarak arttırıcı bir yönde etkilediği ve sıcaklık 150°C'de sabit tutulduğunda 20 bar basınçtan 60 bar basınca çıkıldığında sorbitol üretiminin doğrusal olarak arttığı tespit edilmiştir. Rutenyum katalizörü varlığında, 150°C hidrojenizasyon sıcaklığında, 20 bar H_2 gazı basıncında 117,55, 40 bar H_2 gazı basıncında 191,17 ve 60 bar H_2 gazı basıncında ise 213,81 g/L konsantrasyonda sorbitol üretildiği belirlenmiştir.



Şekil 4.6. Rutenyum katalizörü varlığında, 3 saat sürede gerçekleştirilen hidrojenizasyon işleminde sorbitol miktarına basınç ve sıcaklığın etkisi

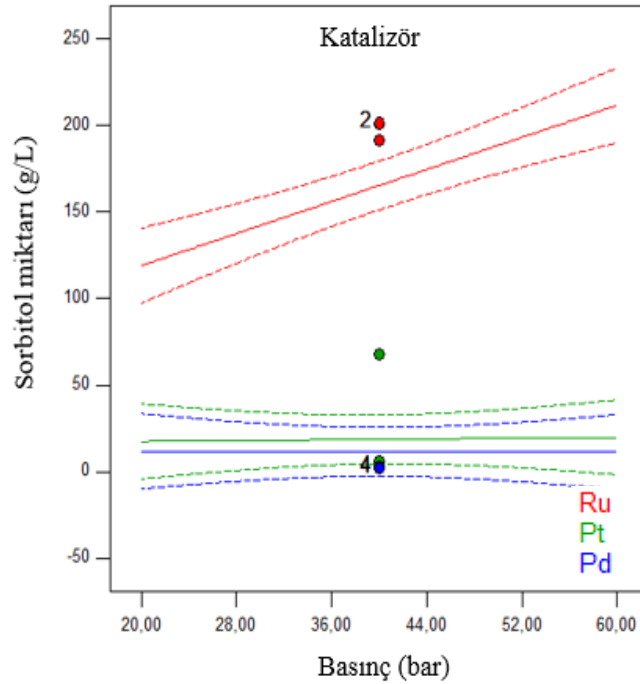
Yapılan bir çalışmada %5 oranında aktif karbona tutundurulmuş platin katalizörü varlığında, 110 ila 150°C hidrojenizasyon sıcaklığında, 15 ila 55 bar H_2 gazı basıncında ve 1 ila 5

saat reaksiyon süresinde %50 ila 65 arası verimde glikozdan sorbitol üretilebildiği ve sabit sıcaklık ve sürede H_2 gazı basıncı artışı ile sorbitol miktarının arttığı tespit edilmiştir (Byun vd. 2019).

Yapılan bir çalışmada %5 ila 15 aktif karbona tutundurulmuş rutenyum katalizörü varlığında, 165°C sıcaklıkta, 50 bar H_2 gazı basıncında glikozdan maksimum %71 verimle sorbitol elde edildiği ve sabit hidrojenizasyon sıcaklığı ve katalizör miktarında basınç artışının sorbitol verimini arttırdığı bildirilmiştir (Han ve Lee 2012).

4.3.3. Katalizör türünün etkisi

Sorbitol üretimi üzerine katalizör türünün ve H_2 gazı basıncı ile interaksiyonunun istatistikî açıdan önemli ($p < 0.01$) bir etkisinin olduğu ve bu önemli etkilerin rutenyum katalizöründe yüksek bir şekilde, paladyum ve platin katalizörlerinde ise oldukça düşük bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Sorbitol miktarı üzerine 150°C sıcaklıkta ve 3 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilen hidrojenizasyon işleminde katalizör türü ve basıncın etkisi Şekil 4.7’te verilmiştir.



Şekil 4.7. Sorbitol miktarı üzerine 150°C sıcaklıkta ve 3 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilen hidrojenizasyon işleminde katalizör türü ve basıncın etkisi

Rutenyum katalizörü varlığında yapılan üretimlerde en düşük sorbitol konsantrasyonunun 200°C sıcaklıkta, 20 bar H_2 gazı basıncında ve 3 saat reaksiyon süresinde 46.09 g/L olarak gerçekleştiği ve en yüksek sorbitol konsantrasyonunun ise 150°C sıcaklıkta, 60 bar H_2 gazı basıncında ve 1 saat reaksiyon süresinde 213.81 g/L olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

Platin katalizörü varlığında yapılan üretimlerde en düşük sorbitol konsantrasyonunun 200°C sıcaklıkta, 40 bar H_2 gazı basıncında ve 5 saat reaksiyon süresinde 1.16 g/L olarak gerçekleştiği ve en yüksek sorbitol konsantrasyonunun ise 150°C sıcaklıkta, 40 bar H_2 gazı basıncında ve 3 saat reaksiyon süresinde 67.17 g/L olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Paladyum katalizörü varlığında yapılan üretimlerde en düşük sorbitol konsantrasyonunun 150°C sıcaklıkta, 60 bar H₂ gazı basıncında ve 5 saat reaksiyon süresinde 0.40 g/L olarak gerçekleştiği ve en yüksek sorbitol konsantrasyonunun ise 100°C sıcaklıkta, 60 bar H₂ gazı basıncında ve 5 saat reaksiyon süresinde 2.67 g/L olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada %10 glikoz konsantrasyonundan %1 oranında aktif karbona tutundurulmuş rutenyum katalizörü varlığında, 80 ila 160°C sıcaklıkta, 30 bar H₂ gazı basıncında, 0.5 ila 3 saat sürede ve 600 rpm karıştırma hızında %24.1 ila %98.6 verimle sorbitol üretilmiş ve yan ürün olarak da düşük miktarda mannitol tespit edilmiştir. Maksimum %98.6 olan sorbitol veriminin 120°C sıcaklıkta, 30 bar H₂ gazı basıncında ve 1.5 saat süre koşullarında gerçekleştiği belirlenmiştir (Li vd. 2018).

Yapılan bir çalışmada %20 glikoz konsantrasyonundan %1 ila 5 oranında aktif karbon, titanyum dioksit, nikel oksit ve zeolit gibi farklı destek materyallerine tutundurulmuş rutenyum katalizörü varlığında, 100 ila 140°C sıcaklıkta, 20 ila 55 bar H₂ gazı basıncında, 400 ila 1200 rpm karıştırma hızında ve 0.2 ila 3 saat sürede maksimum %98.7 verimle sorbitol üretilmiştir (Mishra vd. 2014).

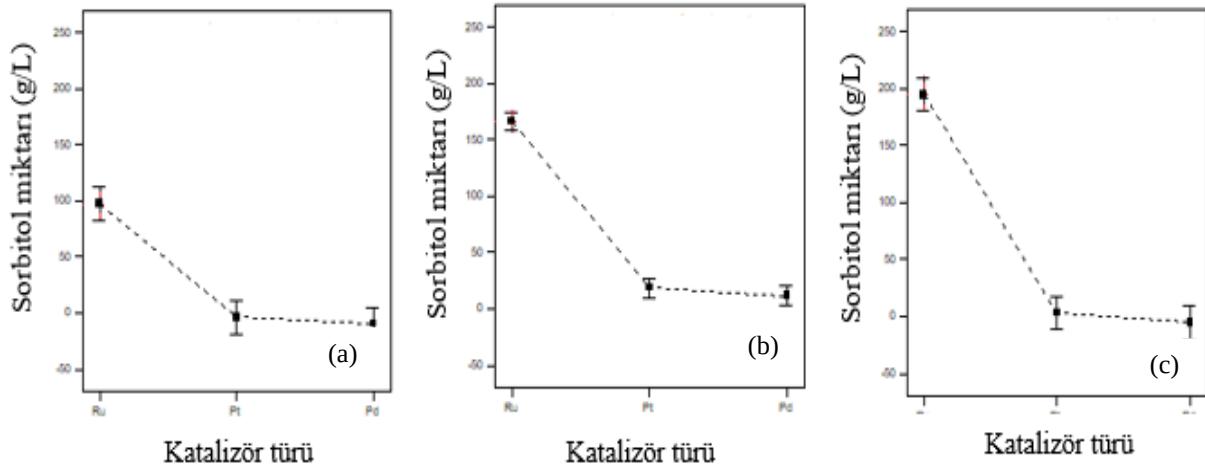
Yapılan bir çalışmada %3.5 oranında alüminyum oksitle tutundurulmuş platin katalizörü varlığında, 90°C sıcaklıkta, 16 bar H₂ gazı basıncında ve 2 ila 6 saat sürede %5.7 ila 54.0 verimle glikozdan sorbitol üretilmiştir (Tathod vd. 2014).

Glikoz konsantrasyonunun %10 değerinden düşük olduğu bir çalışmada %1.5 oranında silika fümeye tutundurulmuş boyutları 3 ila 17 nm arasında değişen platin katalizörü varlığında, 140°C sıcaklığın altında, 40 bar H₂ gazı basıncında, 900 rpm karıştırma hızında ve 4 saat sürede platin boyutuna bağlı olarak %25'den düşük verimle sorbitol üretilmiş ve platin katalizör boyutu büyüdükçe sorbitol veriminin azaldığı tespit edilmiştir (Zhang vd. 2016).

Yapılan bir araştırmada platin katalizörü varlığında gerçekleştirilen üretimlerde sorbitol veriminin %0.46 ila 26.87 aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Bu verimliliğin literatürdeki bazı çalışmalardan düşük olduğu ve bunun da hidrojenizasyonda kullanılan platin katalizörünün boyutundan kaynaklanmış olabileceği değerlendirilmiştir.

Yapılan literatür taraması sonucunda paladyum katalizörü varlığında glikozun sorbitole hidrojenizasyonuna ilişkin bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Hidrojenizasyon işleminde bağımsız değişkenler olan sıcaklık, basınç ve sürenin en düşük, orta ve en yüksek değerlerinin katalizör türüne bağlı olarak glikozdan sorbitol üretilmesi üzerine etkileri gösteren grafikler Şekil 4.8'de verilmiştir.

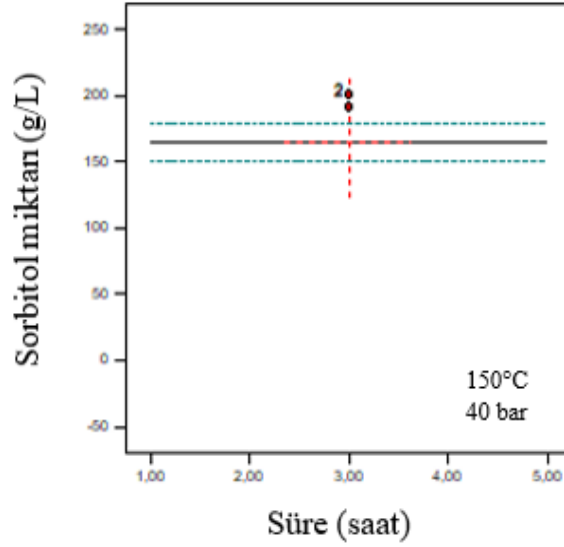


Şekil 4.8. Hidrojenizasyon işleminde bağımsız değişkenler olan sıcaklık, basınç ve sürenin en düşük, orta ve en yüksek değerlerinin katalizör türüne bağlı olarak glikozdan sorbitol üretilmesi üzerine etkileri **a)** 100°C, 20 bar, 1 saat **b)** 150°C, 40 bar, 3 saat **c)** 200°C, 60 bar, 5 saat

4.3.4. Sürenin etkisi

Sorbitol üretimi üzerine reaksiyon süresinin istatistiksel açıdan ($p > 0.05$) önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Süre orta noktanın 3 saat reaksiyon süresi değeri ile sabit tutulmuştur. Sorbitol miktarı üzerine 150°C sıcaklık ve 40 bar H_2 gazı basıncında gerçekleştirilen hidrojenizasyon işleminde reaksiyon süresinin etkisi Şekil 4.9’da verilmiştir.

Reaksiyon süresi değişimi ile sorbitol üretim ilişkisi incelendiğinde, rutenyum katalizörü varlığında ve 150°C hidrojenizasyon sıcaklığında, 3 saat reaksiyon süresinde 200.92, 5 saat reaksiyon süresinde 201.48 g/L konsantrasyonunda sorbitol üretildiği belirlenmiştir. Rutenyum katalizörü varlığında ve 60 bar H_2 gazı basıncında, 1 saat reaksiyon süresinde 213.81, 3 saat reaksiyon süresinde 210.17, 5 saat reaksiyon süresinde ise 201.48 g/L konsantrasyonunda sorbitol üretildiği tespit edilmiştir. Aynı şartlarda fakat artan reaksiyon süresinde oluşan sorbitolün azaldığı tespit edilmiş olup bu azalışın araştırma şartlarında tanımlanamayan yan ürünlere dönüşümden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Aynı reaksiyon şartlarındayken artan reaksiyon süresinin oluşan yan ürünlere etkisi gösteren kromatogramlar EK-1, EK-2 ve EK-3’te verilmiştir.



Şekil 4.9. Sorbitol miktarı üzerine sabit sıcaklık ve basınçta reaksiyon süresinin etkisi

4.4. Optimum Sorbitol Üretim Koşullarının Belirlenmesi

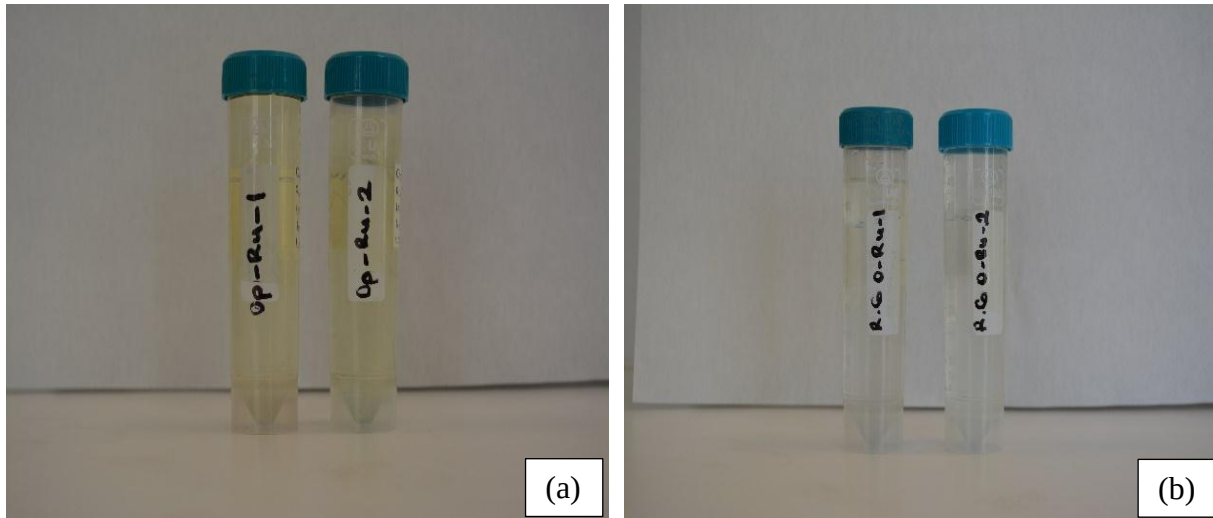
Glikozdan hidrojenizasyon ile sorbitol üretimi için bağımsız değişkenler olarak kullanılan sıcaklık, H₂ gazı basıncı, katalizör türü ve reaksiyon süresinin üretilen sorbitol miktarı üzerine etkileri ve en yüksek istenebilirlik değeri istatistiksel olarak değerlendirildiğinde elde edilen optimum hidrojenizasyon koşulları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Optimum sorbitol üretim koşulları ve bu koşullarda üretilmesi beklenen sorbitol miktarı

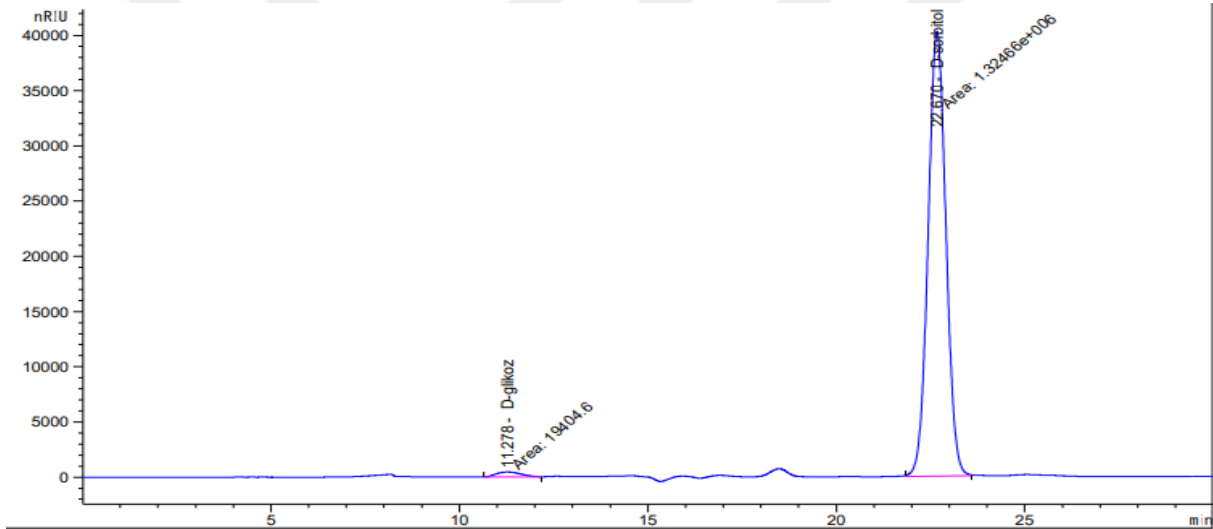
Koşullar	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Süre (saat)	Katalizör türü	Sorbitol (g/L)	İstenebilirlik (%)
Minimum	100	20	1	Ru-Pd-Pt	0.40	-
Optimum	153	60	1	Ru	211.64	99
Maksimum	200	60	5	Ru-Pd-Pt	213.81	-

Konsantrasyonu 250 g/L olan 250 mL glikoz çözeltisi ile optimum koşullar olan 153°C sıcaklık, 60 bar H₂ gazı basıncı, 1 saat reaksiyon süresi ve rutenyum katalizörü varlığında 2 kez üretim gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullarda gerçekleştirilen bu üretimlerden ortalama %93.30 verim ile 233.26 g/L konsantrasyonunda sorbitol üretimi gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu sorbitol verim ve miktar değerlerinin tüm deneme desenindeki değerlerden daha yüksek olduğu ve en yüksek değeri veren 4 numaralı denemeden de verim yönüyle %7.77 ve miktar yönüyle ise 19.45 g/L daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Optimum koşullarda gerçekleştirilen hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvı görüntüleri Şekil 4.10'da, glikoz ve sorbitol analizine ait kromatogram Şekil 4.11'de veriler ise Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Optimum koşullarda gerçekleştirilen hidrojenizasyondan elde edilen örnek görüntüleri **a)** Ham **b)** Rafine sıvı



Şekil 4.11. Optimum koşullarda gerçekleştirilen hidrojenizasyondan elde edilen örneğin kromatogramı

Çizelge 4.6. Optimum koşullarda gerçekleştirilen hidrojenizasyondan elde edilen glikoz ve sorbitol verileri

Deneme no	Katalizör türü	Kalan glikoz (g/L)	Glikoz tüketimi		Sorbitol üretimi	
			(g/L)	(%)	(g/L)	(%)
Opt-1	Ru	4.53	245.47	98.19	233.63	93.45
Opt-2	Ru	4.37	245.63	98.25	232.88	93.15

4.5. Hidrojenizasyondan Elde Edilen Ham ve Rafine Sıvının Analiz Sonuçları

4.5.1. Renk değerleri

Çizelge 4.7. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının renk değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasına ait analiz verileri

Deneme no	Katalizör türü	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Süre (saat)	Ham sıvı			Rafine sıvı		
					<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>
1	Pd	200	40	5	14.81	1.90	7.55	21.79	2.10	9.04
2	Pt	100	60	3	23.32	-0.57	1.99	23.89	-0.57	1.80
3	Pd	150	40	3	17.50	1.00	4.43	20.26	-0.85	2.50
4	Ru	150	60	1	19.43	-0.52	2.92	17.71	0.96	2.07
5	Pt	200	40	1	19.37	3.38	5.23	15.99	1.96	5.80
6	Ru	200	40	5	18.70	-1.64	9.63	20.10	-1.57	6.66
7	Pd	100	20	3	17.51	-0.06	2.10	20.37	-0.81	2.11
8	Ru	150	40	3	20.25	-0.50	2.58	17.88	-0.01	1.92
9	Ru	150	60	5	18.84	0.02	3.29	18.16	0.13	2.89
10	Pd	100	60	3	17.99	-0.07	1.98	20.32	-0.80	2.18
11	Ru	200	40	1	18.59	-0.53	3.00	17.58	0.78	9.59
12	Pd	150	40	3	17.82	0.41	3.27	20.41	-0.87	2.17
13	Pd	100	40	5	19.05	1.50	1.05	20.24	-0.77	2.11
14	Pt	150	20	1	21.50	-0.26	2.18	17.91	-0.61	3.53
15	Pd	150	40	3	17.22	1.07	4.05	20.70	-0.46	2.49
16	Pt	200	60	3	17.34	3.07	4.49	12.45	1.21	6.38
17	Pt	150	40	3	21.14	-0.33	2.31	17.53	-0.70	3.59
18	Ru	200	20	3	16.26	2.62	7.09	15.51	0.78	9.59
19	Pt	150	60	5	19.40	0.93	7.23	15.30	0.08	9.23
20	Pd	100	40	1	17.51	-0.58	2.60	19.35	-0.71	2.30
21	Pd	150	20	5	16.77	0.05	3.70	20.33	-0.87	2.25
22	Pt	100	40	1	20.60	-0.48	2.85	23.57	-0.55	2.51
23	Ru	100	40	1	19.20	-0.47	2.79	17.23	-0.14	2.24
24	Pt	150	20	5	19.49	0.17	4.64	19.85	1.88	6.06
25	Pd	200	60	3	15.18	5.03	5.57	17.01	1.89	8.64
26	Pt	150	40	3	17.25	1.10	6.58	14.54	0.75	8.94
27	Ru	100	40	5	18.55	-0.59	2.98	20.34	-0.70	2.11
28	Ru	150	20	1	20.65	-0.47	2.59	17.41	1.07	2.03
29	Pd	200	20	3	15.66	3.58	6.96	15.42	2.82	8.47
30	Pt	200	40	5	12.40	2.94	7.43	19.23	3.62	7.51
31	Pt	150	40	3	20.99	-0.11	2.40	21.46	-0.33	2.14
32	Pd	150	60	5	16.15	1.41	6.85	18.62	-1.45	6.58
33	Pt	200	20	3	16.92	2.69	3.93	12.11	1.55	5.49
34	Pt	100	40	5	20.53	-0.23	2.10	22.44	-0.44	1.81
35	Ru	150	40	3	18.76	-0.59	2.94	17.62	1.01	2.00
36	Pt	100	20	3	21.40	-0.18	1.95	22.53	-0.40	1.82
37	Pd	200	40	1	14.35	2.28	3.76	16.13	2.93	7.45
38	Ru	200	60	3	18.31	-0.25	6.17	19.70	0.04	3.52
39	Pd	150	60	1	17.95	-0.10	2.62	20.29	-0.82	2.13
40	Ru	150	40	3	19.27	-0.39	2.54	16.34	0.94	2.13
41	Pt	150	60	1	22.03	-0.27	2.10	22.17	-0.49	1.93
42	Pd	150	20	1	18.65	-0.11	2.37	20.44	-0.74	2.08
43	Ru	100	20	3	20.10	-0.52	2.80	17.63	-0.08	1.94
44	Ru	100	60	3	19.92	-0.39	2.82	17.48	1.04	1.96
45	Ru	150	20	5	15.84	0.81	5.35	19.05	-0.97	7.90

Çizelge 4.8. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının renk değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	SD	<i>L*</i>		<i>a*</i>		<i>b*</i>	
		KO	F	KO	F	KO	F
Katalizör türü	2	7.61	1.30	3.80	2.16	0.53	0.09
Hata	86	5.87		1.76		5.97	
Sıcaklık (°C)	2	69.26	15.62**	32.62	29.90**	123.60	39.73**
Hata	86	4.44		1.09		3.11	
Basınç (bar)	2	1.31	0.22	0.15	0.08	0.07	0.01
Hata	86	6.02		1.85		5.98	
Süre (saat)	2	2.94	0.49	0.80	0.44	25.41	4.71*
Hata	86	5.98		1.83		5.39	
Reçine uygulaması	1	1.58	0.27	2.47	1.37	2.13	0.36
Hata	88	5.91		1.81		5.85	

** $p < 0.01$, * $0.01 < p < 0.05$, önemsiz: $p > 0.05$

Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının renk değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasına ait analiz verileri Çizelge 4.7’de, varyans analizi sonuçları Çizelge 4.8’de ve önemli bulunan varyasyon kaynakları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Varyans analizi sonuçlarına göre; bağımsız değişkenlerden sıcaklığın hidrojenize sıvının tüm renk değerleri üzerine, sürenin ise yalnızca *b** renk değeri üzerine önemli ($p < 0.01$, $p < 0.05$) bir etkiye sahip olduğu, diğer bağımsız değişkenlerin ise renk değerleri üzerine önemli bir etkiye ($p > 0.05$) sahip olmadığı tespit edilmiştir.

Yapılan renk analizinde; CIELAB renk koordinatında *L** değeri 0 ila 100 arasında rengin siyah beyaz değişimini, *a** değeri rengin kırmızı (+*a**) ve yeşil (-*a**) değişimini ve *b** değeri ise rengin sarı (+*b**) ve mavi (-*b**) değişimini ifade etmektedir (Leon vd. 2006; Keskin vd. 2017).

Çizelge 4.9. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının renk değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları ($\pm$ standart hata)

Katalizör türü	N	L^*		a^*		b^*	
Ru	30	18.41 ^a	$\pm$ 0.25	0.00 ^a	$\pm$ 0.16	3.93 ^a	$\pm$ 0.46
Pd	30	18.19 ^a	$\pm$ 0.37	0.60 ^a	$\pm$ 0.30	4.05 ^a	$\pm$ 0.45
Pt	30	19.16 ^a	$\pm$ 0.62	0.63 ^a	$\pm$ 0.25	4.20 ^a	$\pm$ 0.43
Sıcaklık (°C)	N						
100	24	20.04 ^a	$\pm$ 0.41	0.32 ^b	$\pm$ 0.11	2.20 ^c	$\pm$ 0.09
150	42	18.83 ^b	$\pm$ 0.29	0.02 ^b	$\pm$ 0.12	3.65 ^b	$\pm$ 0.32
200	24	16.70 ^c	$\pm$ 0.51	1.80 ^a	$\pm$ 0.34	6.62 ^a	$\pm$ 0.41
Basınç (bar)	N						
20	24	18.30 ^a	$\pm$ 0.51	0.50 ^a	$\pm$ 0.27	4.12 ^a	$\pm$ 0.49
40	42	18.68 ^a	$\pm$ 0.36	0.36 ^a	$\pm$ 0.21	4.03 ^a	$\pm$ 0.38
60	24	18.71 ^a	$\pm$ 0.54	0.40 ^a	$\pm$ 0.29	4.06 ^a	$\pm$ 0.48
Süre (saat)	N						
1	24	18.98 ^a	$\pm$ 0.44	0.23 ^a	$\pm$ 0.25	3.28 ^b	$\pm$ 0.39
3	42	18.36 ^a	$\pm$ 0.40	0.54 ^a	$\pm$ 0.21	3.83 ^b	$\pm$ 0.35
5	24	18.58 ^a	$\pm$ 0.47	0.35 ^a	$\pm$ 0.29	5.25 ^a	$\pm$ 0.55
Reçine uygulaması	N						
Reçine Öncesi	45	18.45 ^a	$\pm$ 0.33	0.57 ^a	$\pm$ 0.22	3.91 ^a	$\pm$ 0.30
Reçine Sonrası	45	18.72 ^a	$\pm$ 0.40	0.24 ^a	$\pm$ 0.18	4.21 ^a	$\pm$ 0.41

Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının renk değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasını gösteren fotoğraflar Şekil 4.12’de verilmiştir.

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre; sıcaklığın artmasıyla rengin koyulaştığı ve reaksiyon sürenin uzamasının da bu renk koyulaşmasını arttırdığı belirlenmiştir. Bu durumun temel olarak artan sıcaklık ile reaksiyon sıvısı içerisindeki glikozun karamelizasyonundan kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, 80 ila 180°C hidrojenizasyon sıcaklığında glikozdan sorbitol üretilmiş ancak, 140°C sıcaklıktan sonra hidrojenize sıvının renginin koyulaştığı ve glikozun karamelize olarak başka ürünlere parçalandığı ve bunun da yüksek sıcaklıktan kaynaklandığı belirtilmiştir (Zhang vd. 2016). Başka bir çalışmada ise 180°C sıcaklıkta, glikoz 1 ila 12 saat hidrojenizasyona tabii tutulmuş ve yüksek sıcaklıkta uzayan reaksiyon süresi nedeniyle glikozun 1,2,5,6-hekzantriol, arabinitol, treitol, gliserol ve 1,2-propandiol gibi sorbitol dışı ürünlere de dönüştüğü ve hidrojenize sıvının renginin koyulaştığı bildirilmiştir (Lazaridis vd. 2015).



Şekil 4.12. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının renk değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasını gösteren fotoğraflar **a)** Rutenyum **b)** Paladyum **c)** Platin 1- Ham sıvı 2- Rafine sıvı

Şekil 4.12 deskriptif olarak incelendiğinde paladyum ve platin katalizörü varlığında hidrojenize edilen sıvıların renklerinin rutenyum katalizörü varlığında elde edilen sıvıların renklerine göre daha koyu olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun ise paladyum ve platinin glikozun hidrojenizasyonunu yeterince desteklememesi nedeniyle ortamda yüksek oranda glikozun kalması ve glikozunda karamelize olarak başka ürünlere parçalanmasından ve rutenyumun ise glikozun sorbitole dönüşümünü sağlaması ve sorbitolün daha az karamelizasyona ve karbonizasyona uğraşmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Bu durum glikozun sorbitole dönüşümünü içeren Çizelge 4.1'den de anlaşılmaktadır.



4.5.2. Spektrofotometrik renk yoğunluğu

Çizelge 4.10. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının renk yoğunluğu değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasına ait analiz verileri

Deneme no	Katalizör türü	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Süre (saat)	Ham sıvı	Rafine sıvı
					Renk yoğunluğu (mAU)	Renk yoğunluğu (mAU)
1	Pd	200	40	5	4289.00	4188.00
2	Pt	100	60	3	4.55	3.55
3	Pd	150	40	3	146.40	25.70
4	Ru	150	60	1	26.10	3.65
5	Pt	200	40	1	6106.50	5872.00
6	Ru	200	40	5	918.30	237.65
7	Pd	100	20	3	13.80	11.70
8	Ru	150	40	3	19.10	2.40
9	Ru	150	60	5	11.55	2.75
10	Pd	100	60	3	5.95	5.15
11	Ru	200	40	1	29.75	-2.15
12	Pd	150	40	3	49.15	5.50
13	Pd	100	40	5	5.80	1.70
14	Pt	150	20	1	8.50	3.40
15	Pd	150	40	3	92.60	15.30
16	Pt	200	60	3	7303.50	3388.00
17	Pt	150	40	3	8.90	2.90
18	Ru	200	20	3	4310.00	2655.00
19	Pt	150	60	5	554.70	365.85
20	Pd	100	40	1	25.05	5.85
21	Pd	150	20	5	148.45	8.50
22	Pt	100	40	1	40.85	20.10
23	Ru	100	40	1	22.20	8.20
24	Pt	150	20	5	1952.50	1178.00
25	Pd	200	60	3	7209.00	6340.50
26	Pt	150	40	3	741.90	526.60
27	Ru	100	40	5	25.40	3.60
28	Ru	150	20	1	32.20	15.40
29	Pd	200	20	3	6750.50	5411.50
30	Pt	200	40	5	3768.50	2535.00
31	Pt	150	40	3	26.85	13.65
32	Pd	150	60	5	1112.00	348.10
33	Pt	200	20	3	5030.00	4369.00
34	Pt	100	40	5	3.25	2.35
35	Ru	150	40	3	16.00	0.80
36	Pt	100	20	3	4.85	2.30
37	Pd	200	40	1	11959.00	7233.50
38	Ru	200	60	3	115.60	14.15
39	Pd	150	60	1	7.35	6.35
40	Ru	150	40	3	15.70	9.20
41	Pt	150	60	1	10.00	3.75
42	Pd	150	20	1	18.25	1.25
43	Ru	100	20	3	24.85	2.30
44	Ru	100	60	3	19.85	2.40
45	Ru	150	20	5	823.00	599.05

Çizelge 4.11. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının spektrofotometrik renk yoğunluğu değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	SD	Renk Yoğunluğu (mAU)	
		KO	F
Katalizör türü	2	18615770.34	3.47*
Hata	86	5369370.8	
Sıcaklık (°C)	2	143106094.2	57.84**
Hata	86	2474247.0	
Basınç (bar)	2	527940.05	0.09
Hata	86	5790018.00	
Süre (saat)	2	1041053.21	0.18
Hata	86	5778085.10	
Reçine uygulaması	1	3744542.45	0.66
Hata	88	5670425.3	

** $p < 0.01$, * $0.01 < p < 0.05$, önemsiz: $p > 0.05$

Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının spektrofotometrik renk yoğunluğu üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasına ait analiz verileri Çizelge 4.10'da, varyans analizi sonuçları Çizelge 4.11'de ve önemli bulunan varyasyon kaynakları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Varyans analizi sonuçlarına göre; bağımsız değişkenlerden katalizör türü ve sıcaklığın hidrojenize sıvının spektrofotometrik renk yoğunluğu üzerine önemli ($p < 0.01$, $p < 0.05$) bir etkiye sahip olduğu, diğer bağımsız değişkenlerin ise spektrofotometrik renk yoğunluğu üzerine önemli bir etkiye ($p > 0.05$) sahip olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.12. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının spektrofotometrik renk yoğunluğu değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları ($\pm$ standart hata)

Katalizör türü	N	Renk yoğunluğu (mAU)		
Ru	30	332.13 ^b	$\pm$	167.03
Pd	30	1848.03 ^a	$\pm$	584.53
Pt	30	1461.73 ^{ba}	$\pm$	406.81
Sıcaklık (°C)	N			
100	24	11.07 ^b	$\pm$	2.15
150	42	213.32 ^b	$\pm$	63.81
200	24	4167.99 ^a	$\pm$	616.08
Basınç (bar)	N			
20	24	1390.60 ^a	$\pm$	435.55
40	42	1167.10 ^a	$\pm$	394.67
60	24	1119.35 ^a	$\pm$	482.92
Süre (saat)	N			
1	24	1310.71 ^a	$\pm$	639.70
3	42	1302.78 ^a	$\pm$	366.62
5	24	961.79 ^a	$\pm$	280.14
Reçine uygulaması	N			
Reçine Öncesi	45	1417.94 ^a	$\pm$	404.95
Reçine Sonrası	45	1010.00 ^a	$\pm$	296.70

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre; paladyum ve platin katalizörleri varlığında elde edilen hidrojenize sıvıların spektrofotometrik renk yoğunluğu ortalamalarının rutenyum varlığında elde edilen hidrojenize sıvıların renk yoğunluğu ortalamalarından yaklaşık 5 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun ise sorbitole dönüşmeyen glikozun (Çizelge 4.1) reaksiyon şartlarında karamelize olması ve diğer parçalanma reaksiyonlarından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Ayrıca sıcaklığın artışı ile spektrofotometrik renk yoğunluğunun da arttığı ve 200°C sıcaklıktaki spektrofotometrik renk yoğunluğunun 100°C sıcaklıktaki spektrofotometrik renk yoğunluğundan yaklaşık 40 kat daha yoğun olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun ise yüksek sıcaklığın karamelizasyonu teşvik etmesinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, rutenyum katalizörü varlığında, 205°C hidrojenizasyon sıcaklığında glikozdan sorbitol üretilmiş ve yüksek sıcaklık nedeniyle karamelizasyona bağlı olarak rengin koyulaştığı ve çeşitli yan ürünlerin oluştuğu bildirilmiştir (Rey-Raap vd. 2019).

4.5.3. Suda çözünür kurumadde

Çizelge 4.13. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının suda çözünür kurumadde içeriği üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasına ait analiz verileri

Deneme no	Katalizör türü	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Süre (saat)	Ham Sıvı	Rafine Sıvı
					Suda Çözünür Kurumadde (%)	Suda Çözünür Kurumadde (%)
1	Pd	200	40	5	5.45	3.85
2	Pt	100	60	3	23.95	23.25
3	Pd	150	40	3	23.55	23.00
4	Ru	150	60	1	23.50	22.45
5	Pt	200	40	1	13.70	12.35
6	Ru	200	40	5	21.25	20.25
7	Pd	100	20	3	23.80	22.65
8	Ru	150	40	3	23.65	21.85
9	Ru	150	60	5	23.25	21.65
10	Pd	100	60	3	23.75	24.50
11	Ru	200	40	1	19.35	17.25
12	Pd	150	40	3	23.20	23.80
13	Pd	100	40	5	24.25	24.25
14	Pt	150	20	1	22.90	22.55
15	Pd	150	40	3	22.55	21.35
16	Pt	200	60	3	8.15	7.95
17	Pt	150	40	3	23.25	24.00
18	Ru	200	20	3	12.50	10.70
19	Pt	150	60	5	22.65	23.05
20	Pd	100	40	1	23.85	22.20
21	Pd	150	20	5	22.80	21.20
22	Pt	100	40	1	23.25	22.50
23	Ru	100	40	1	23.70	23.15
24	Pt	150	20	5	22.40	22.20
25	Pd	200	60	3	10.45	8.00
26	Pt	150	40	3	22.80	22.55
27	Ru	100	40	5	23.60	22.70
28	Ru	150	20	1	22.95	22.20
29	Pd	200	20	3	9.10	7.85
30	Pt	200	40	5	6.05	5.00
31	Pt	150	40	3	22.80	23.45
32	Pd	150	60	5	23.30	23.30
33	Pt	200	20	3	8.20	7.80
34	Pt	100	40	5	24.30	23.65
35	Ru	150	40	3	23.35	22.85
36	Pt	100	20	3	23.25	23.70
37	Pd	200	40	1	13.00	10.90
38	Ru	200	60	3	22.55	22.40
39	Pd	150	60	1	23.60	22.75
40	Ru	150	40	3	23.65	21.65
41	Pt	150	60	1	23.50	23.70
42	Pd	150	20	1	23.80	22.35
43	Ru	100	20	3	24.05	21.65
44	Ru	100	60	3	23.85	21.35
45	Ru	150	20	5	22.65	21.65

Çizelge 4.14. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının suda çözünür kurumadde içeriği üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	SD	Suda Çözünür Kurumadde (%)	
		KO	F
Katalizör türü	2	52.86	1.57
Hata	86	33.63	
Sıcaklık (°C)	2	1107.42	121.68**
Hata	86	9.10	
Basınç (bar)	2	10.65	0.31
Hata	86	34.61	
Süre (saat)	2	11.56	0.33
Hata	86	34.58	
Reçine uygulaması	1	16.09	0.47
Hata	88	34.06	

** : $p < 0.01$, * : $0.01 < p < 0.05$, önemsiz: $p > 0.05$

Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının suda çözünür kurumadde içeriği üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasına ait analiz verileri Çizelge 4.13'te, varyans analizi sonuçları Çizelge 4.14'te ve önemli bulunan varyasyon kaynakları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Varyans analizi sonuçlarına göre; bağımsız değişkenlerden sıcaklığın hidrojenize sıvının suda çözünür kurumadde içeriği üzerine önemli ($p < 0.01$) bir etkiye sahip olduğu, diğer bağımsız değişkenlerin ise suda çözünür kurumadde içeriği üzerine önemli bir etkiye ($p > 0.05$) sahip olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.15. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının suda çözünür kurumadde içeriği üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları ($\pm$ standart hata)

Katalizör türü	N	Suda Çözünür Kurumadde (%)		
Ru	30	21.59 ^a	$\pm$	0.56
Pd	30	19.28 ^a	$\pm$	1.24
Pt	30	19.30 ^a	$\pm$	1.22
Sıcaklık (°C)	N			
100	24	23.38 ^a	$\pm$	0.17
150	42	22.85 ^a	$\pm$	0.11
200	24	11.84 ^b	$\pm$	1.18
Basınç (bar)	N			
20	24	19.37 ^a	$\pm$	1.23
40	42	20.07 ^a	$\pm$	0.92
60	24	20.70 ^a	$\pm$	1.14
Süre (saat)	N			
1	24	20.89 ^a	$\pm$	0.84
3	42	19.73 ^a	$\pm$	0.94
5	24	19.78 ^a	$\pm$	1.39
Reçine uygulaması	N			
Reçine Öncesi	45	20.48 ^a	$\pm$	0.85
Reçine Sonrası	45	19.63 ^a	$\pm$	0.89

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre; reaksiyon öncesi suda çözünür kurumadde içeriği %25 olan sıvının, reaksiyon sonrası suda çözünür kurumadde içeriğinin katalizör türü, basınç, süre ve reçine uygulamasından etkilenmediği ve sırasıyla ortalama 20.06, 20.05, 20.13, ve 20.06 olduğu ancak sıcaklık artışı ile bu değerin azaldığı ve 200°C sıcaklıkta 100°C sıcaklığa göre yaklaşık %50 oranında düştüğü tespit edilmiştir. Bu durumun uygulama sırasında da gözlemlenmiş olan; sıcaklıkla karamelizasyona uğrayan glikoz ve diğer reaksiyon ürünlerinin reaksiyon kabı çeperine ve tabanına yapışmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Paladyum ve platin katalizörleri varlığında yapılan denemelerde sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon kabı çeperine yapışan karamelizasyon ve karbonizasyon ürünlerini gösteren görüntüler Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. 200°C sıcaklıkta ve paladyum ve platin katalizörleri varlığında yapılan denemelerde sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon kabı çeperine yapışan karamelizasyon ve karbonizasyon ürünlerini gösteren görüntüler

4.5.4. Elektriksel iletkenlik

Çizelge 4.16. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının elektriksel iletkenlik değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasına ait analiz verileri

Deneme no	Katalizör türü	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Süre (saat)	Ham sıvı	Rafine sıvı
					Elektriksel iletkenlik (μS/cm)	Elektriksel iletkenlik (μS/cm)
1	Pd	200	40	5	1419.50	178.45
2	Pt	100	60	3	1395.50	192.00
3	Pd	150	40	3	1622.50	276.00
4	Ru	150	60	1	1516.00	254.00
5	Pt	200	40	1	1528.50	446.00
6	Ru	200	40	5	2645.00	1136.00
7	Pd	100	20	3	827.50	171.90
8	Ru	150	40	3	1538.50	165.75
9	Ru	150	60	5	1387.50	170.85
10	Pd	100	60	3	822.00	157.20
11	Ru	200	40	1	2010.00	452.50
12	Pd	150	40	3	1313.50	225.50
13	Pd	100	40	5	932.50	493.50
14	Pt	150	20	1	1458.00	323.00
15	Pd	150	40	3	1412.00	326.50
16	Pt	200	60	3	1735.50	213.50
17	Pt	150	40	3	1555.00	352.00
18	Ru	200	20	3	1442.00	208.50
19	Pt	150	60	5	1953.50	234.50
20	Pd	100	40	1	1047.00	208.00
21	Pd	150	20	5	1771.00	287.00
22	Pt	100	40	1	1266.00	192.75
23	Ru	100	40	1	1175.50	196.00
24	Pt	150	20	5	2310.00	338.00
25	Pd	200	60	3	1403.50	837.50
26	Pt	150	40	3	1716.50	226.00
27	Ru	100	40	5	1544.50	415.50
28	Ru	150	20	1	1589.00	229.00
29	Pd	200	20	3	1664.00	171.20
30	Pt	200	40	5	2230.00	231.00
31	Pt	150	40	3	1550.50	193.00
32	Pd	150	60	5	1699.50	355.50
33	Pt	200	20	3	1846.00	227.00
34	Pt	100	40	5	1327.50	378.50
35	Ru	150	40	3	1426.00	315.50
36	Pt	100	20	3	1325.50	180.75
37	Pd	200	40	1	1133.00	142.10
38	Ru	200	60	3	1967.00	279.50
39	Pd	150	60	1	1017.00	135.45
40	Ru	150	40	3	1385.50	211.00
41	Pt	150	60	1	1508.00	339.50
42	Pd	150	20	1	988.00	430.50
43	Ru	100	20	3	1360.50	235.00
44	Ru	100	60	3	1542.50	881.00
45	Ru	150	20	5	2310.00	391.50

Çizelge 4.17. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının elektriksel iletkenlik değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının varyans analizi sonuçları

Varyasyon kaynağı	SD	Elektriksel İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)	
		KO	F
Katalizör türü	2	436092.88	5**
Hata	86	87132.45	
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	2	553262.57	6.55**
Hata	86	84406.06	
Basınç (bar)	2	4452.03	0.05
Hata	86	93407.51	
Süre (saat)	2	509162.29	5.96**
Hata	86	85431.45	
Reçine uygulaması	1	33138076.16	348.59**
Hata	88	95061.89	

** $p < 0.01$, * $0.01 < p < 0.05$, önemsiz: $p > 0.05$

Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının elektriksel iletkenlik değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasına ait analiz verileri Çizelge 4.16’da, varyans analizi sonuçları Çizelge 4.17’de ve önemli bulunan varyasyon kaynakları ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Varyans analizi sonuçlarına göre; bağımsız değişkenlerden katalizör, sıcaklık, süre ve reçine uygulamasının hidrojenize sıvının elektriksel iletkenliği üzerine önemli ($p < 0.01$) bir etkiye sahip olduğu, basıncın ise elektriksel iletkenlik üzerine önemli bir etkiye ($p > 0.05$) sahip olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.18. Hidrojenizasyondan elde edilen ham ve rafine sıvının elektriksel iletkenlik değerleri üzerine farklı katalizör, sıcaklık, basınç, süre ve reçine uygulamasının Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları ($\pm$ standart hata)

Katalizör türü	N	Elektriksel İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)		
Ru	30	1012.72 ^a	$\pm$	134.55
Pd	30	782.31 ^b	$\pm$	102.61
Pt	30	959.10 ^a	$\pm$	134.43
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	N			
100	24	761.19 ^b	$\pm$	105.30
150	42	924.01 ^a	$\pm$	107.69
200	24	1064.47 ^a	$\pm$	160.98
Basınç (bar)	N			
20	24	920.20 ^a	$\pm$	151.06
40	42	917.64 ^a	$\pm$	104.79
60	24	896.21 ^a	$\pm$	136.35
Süre (saat)	N			
1	24	816.05 ^b	$\pm$	120.95
3	42	878.52 ^b	$\pm$	99.20
5	24	1089.20 ^a	$\pm$	167.37
Reçine uygulaması	N			
Reçine Öncesi	45	1524.84 ^a	$\pm$	57.84
Reçine Sonrası	45	311.25 ^b	$\pm$	29.66

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre; rutenyum varlığında elde edilen hidrojenize sıvıların elektriksel iletkenliğinin en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, rutenyumun glikozu diğer katalizörlere göre daha yüksek oranda sorbitole dönüştürmesinden ve sorbitolün de glikoza göre daha polar olması nedeniyle yüksek olan elektriksel iletkenliğinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Sorbitol glikozdan bir hidroksil grubu daha fazla içermesi nedeniyle glikozdan daha polar bir bileşiktir (Saldamlı 2017).

Sıcaklık uygulamasıyla hidrojenize sıvıların elektriksel iletkenliğinin arttığı tespit edilmiş ve bu durumun ise 100 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktan 150 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa çıkılması sırasında glikozun sorbitole daha fazla dönüşmesinden ve 200 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ise termal parçalanma ürünlerinin daha yüksek bir elektriksel iletkenliğe sahip olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Reaksiyon süresi uygulaması ile hidrojenize sıvıların elektriksel iletkenliğinin arttığı tespit edilmiş ve bu durumun artan sürenin artan oranda reaktant parçalanmasına ve parçalanma ürünlerinin de glikoz ve sorbitole göre daha polar olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Reçine uygulaması ile ise hidrojenize sıvının elektriksel iletkenliğinin yaklaşık 5 kat kadar azaldığı ve bu durumun ise hidrojenize sıvıların reçine kolonundan geçirilme sırasında özellikle katalizörden kaynaklanan metal iyonlarının reçine tarafından tutulmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, sorbitolün elektriksel iletkenliğinin 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ değerinden yüksek olduğu belirtilmiştir (He vd. 2019).



5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, ülkemizde uzun yıllardır nişasta kaynaklarından üretilen glikozun daha uç ürünlere işlenmesi gerektiği düşüncesi ile glikozdan sorbitol üretimi planlanmıştır. Ülkemizde son yıllarda kısıtlı miktarlarda üretimine başlanılan sorbitolün üretimi ve kullanımı üzerine daha çok araştırma yapmanın bu ürün konusunda dışa bağımlılığın azaltılmasında önemli bir rol oynayacağı değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada, sorbitol üretimi ve sorbitol üretimi üzerine etkili olan katalizör türü (rutenyum, paladyum ve platin) ve hidrojenizasyon koşullarının (sıcaklık, basınç ve süre) optimize edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, hidrojenizasyon işleminde bağımsız değişkenler olan sıcaklık, basınç, katalizör türü ve sürenin yanıt değişkeni olan sorbitol üretimi üzerine etkilerini belirlemek için çalışmada yanıt yüzey metodunun merkezi kompozit tasarım deneme deseni kullanılmıştır. Sorbitol üretimi basınçlı bir reaktörde katalitik hidrojenizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Hidrojenizasyon işleminin optimizasyonu için bağımsız değişkenlerin sınır değerleri; sıcaklık için 100 ila 200°C, basınç için 20 ila 60 bar ve süre için ise 1 ila 5 saat olarak belirlenmiş ve orta noktanın 3 kere tekrarlanması ile toplam 45 üretimlik bir deneme deseni kullanılmıştır.

Hidrojenizasyon sonrası elde edilen ham sıvı, rafine edilmek için filtre ve reçine içeren kolonlardan geçirilmiştir. Kalite kontrol için ham ve rafine sıvıya ise; renk, spektrofotometrik renk yoğunluğu, suda çözünür kuru madde ve elektriksel iletkenlik analizleri yapılmıştır.

Yapılan hidrojenizasyon ve analizler sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Konsantrasyonu 250 g/L olan 250 mL glikoz çözeltisi kullanılarak tüm bağımsız değişken ve seviyelerini kapsayan hidrojenizasyon denemelerinde sorbitol üretim miktarının 0.40 ila 213.81 g/L aralığında değiştiği tespit edilmiştir.
- Glikozdan en yüksek verimle sorbitolün %85.53 oran ve 213.81 g/L konsantrasyon ile rutenyum katalizörü varlığında, 150°C sıcaklıkta, 60 bar H₂ gazı basıncında ve 1 saat reaksiyon süresi şartlarında üretildiği tespit edilmiştir.
- Hidrojenizasyonda sorbitol miktarı üzerine; katalizör türü, H₂ gazı basıncı, katalizör türü ve H₂ gazı basıncı etkileşimini ve sıcaklığın istatistiksel olarak önemli seviyede etkili olduğu ve reaksiyon süresinin etkili olmadığı tespit edilmiştir.
- Hidrojenizasyonda H₂ gazı basıncının 20 bar basınçtan 60 bar basınca yükselmesi ile sorbitol miktarının, artış yönünde doğrusal olarak etkilendiği tespit edilmiştir.
- En yüksek verimde sorbitol üretiminin 150°C sıcaklıkta gerçekleştiği ve 100 ve 200°C sıcaklıklarda ise sorbitol üretim miktarının azaldığı tespit edilmiştir.
- Glikozun sorbitole hidrojenizasyonunda rutenyum katalizörünün %85.53 oranı ile en yüksek dönüşümü sağladığı ve platin ve paladyum katalizörlerinin en yüksek dönüşüm oranlarının ise sırasıyla %26.87 ve %1.07 olduğu tespit edilmiştir.
- Glikozdan hidrojenizasyon ile sorbitol üretimi için uygulanan merkezi kompozit tasarım deneme desenine göre optimum koşullar; rutenyum katalizörü varlığında, 153°C

sıcaklık, 60 bar H₂ gazı basıncı ve 1 saat reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir.

- Optimum koşullarda 2 üretim gerçekleştirilmiş ve ortalama %93.30 verim ile 233.26 g/L konsantrasyonunda sorbitol üretimi gerçekleştirildiği tespit edilmiştir.
- Hidrojenize sıvının renk değerleri üzerine bağımsız değişkenlerden sıcaklık ve sürenin etkili olduğu, diğer bağımsız değişkenlerin ise etkili olmadığı tespit edilmiştir.
- Hidrojenize sıvının spektrofotometrik renk yoğunluğu üzerine katalizör türü ve sıcaklığın önemli bir etkiye sahip olduğu, diğer bağımsız değişkenlerin ise önemli bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir.
- Sıcaklığın artışı ile spektrofotometrik renk yoğunluğunun da arttığı ve 200°C sıcaklıktaki renk yoğunluğunun 100°C sıcaklıktaki renk yoğunluğundan yaklaşık 40 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Hidrojenize sıvının suda çözünür kurumadde içeriği üzerine sıcaklığın önemli bir etkiye sahip olduğu, sıcaklık artışı ile suda çözünür kurumadde içeriğinin azaldığı ve diğer bağımsız değişkenlerin ise suda çözünür kurumadde içeriği üzerine önemli bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir.
- Hidrojenize sıvının elektriksel iletkenliği üzerine katalizör, sıcaklık, süre ve reçine uygulamasının önemli bir etkiye sahip olduğu, basıncın ise önemli bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir. Reçine uygulaması ile ise hidrojenize sıvının elektriksel iletkenliğinin yaklaşık 5 kat kadar azaldığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak; sıcaklık, basınç, katalizör türü ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenleri kullanılarak hidrojenizasyon için optimum koşullar; rutenyum katalizörü, 153°C sıcaklık, 60 bar H₂ gazı basıncı ve 1 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu optimum şartlarda glikozun sorbitole dönüşümü ortalama %93.30 oranında 233.26 g/L konsantrasyonu ile sağlanmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Aho, A., Roggan, S., Eränen, K., Salmi, T., Murzin, D.Y. (2015). Continuous hydrogenation of glucose with ruthenium on carbon nanotube catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 5(2): 953–959.
- Anonim 1. Sorbitol ithalat ve ihracat. https://trendeconomy.com/data/commodity_h2/290544. [Son Erişim Tarihi: 22.04.2020].
- Anonim 2020. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Kullanılan Tatlandırıcılar Tebliği, Resmi Gazete, Tebliğ No: 2007/37. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2007/08/20070803-8.htm>. [Son Erişim Tarihi: 22.04.2020].
- Ban, C., Yang, S., Kim, H., Kim, D.H (2019). Catalytic hydrogenation of alginic acid into sugar alcohols over ruthenium supported on nitrogen-doped mesoporous carbons. *Catalysis Today*, 352: 66-72.
- Byun, M.Y., Park, D.-W., Lee, M.S. (2019). Effect of sodium propionate as a stabilizer on the catalytic activity of Pt/C catalysts for D-glucose hydrogenation. *Catalysis Today*, 352: 88-94.
- Cemeroğlu, B.S. (2013). Gıda Analizleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Ankara, 3. Baskı, 8-17.
- Chen, M., Zhang, W., Wu, H., Guang, C., Mu, W. (2020). Mannitol: physiological functionalities, determination methods, biotechnological production, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 104: 6941–6951.
- Chow, B.F., Meier, P., Free S.M.J. (1958). Absorption of vitamin B₁₂ enhanced by D-sorbitol. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 6, 30–35.
- Deis, R.C., Kearsley, M.W. (2012). Sorbitol and mannitol. Sweeteners and sugar alternatives in food technology (second edition). *Wiley Blackwell*, 249–261.
- Fang, T., Cai, Y., Yang, Q., Ogutu, C.O., Liao, L., Han, Y. (2019). Analysis of sorbitol content variation in wild and cultivated apples. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 100(1): 139–144.
- Gallezot, P., Cerino, P.J., Blanc, B., Fleche, G., Fuertes, P. (1994). Glucose hydrogenation on promoted raney-nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, 146(1): 93–102.
- García, B., Moreno, J., Morales, G., Melero, J.A., Iglesias, J. (2020). Production of sorbitol via catalytic transfer hydrogenation of glucose. *Applied Sciences*, 10(5): 1843.
- Ghosh, S., Sudha, M.L. (2012). A review on polyols: new frontiers for health-based bakery products. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 63(3): 372–379.
- Godswill AC (2017). Sugar alcohols: chemistry, production, health concerns and nutritional importance of mannitol, sorbitol, xylitol, and erythritol. *International Journal of -*

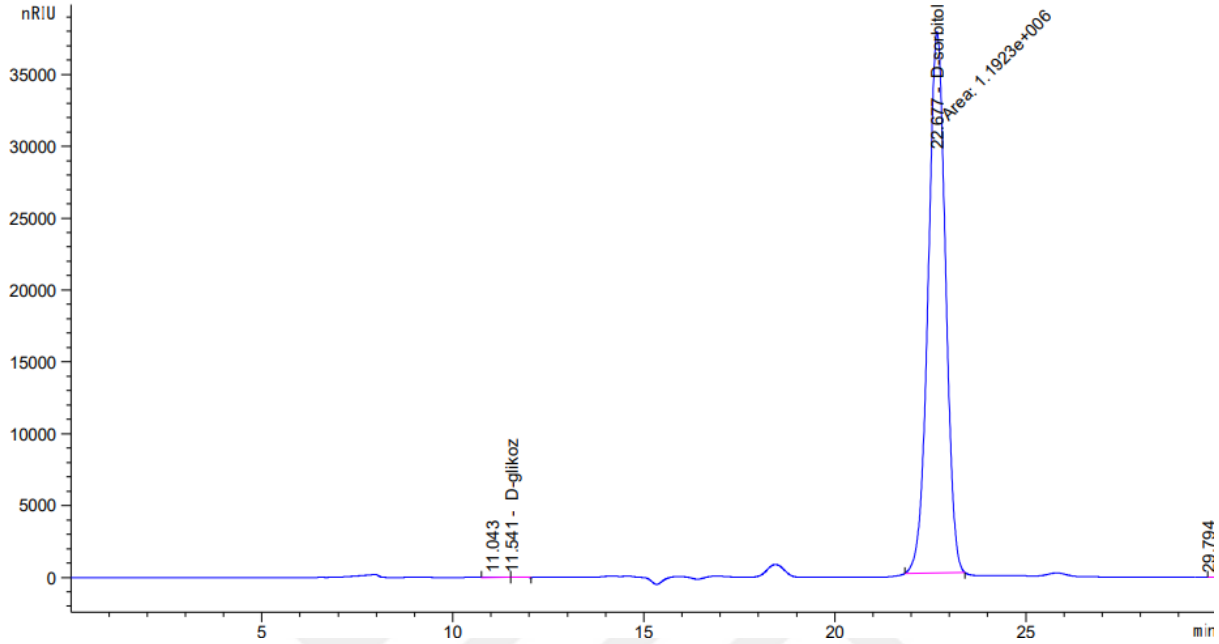
- Advanced Academic Research, Sciences, Technology & Engineering*, ISSN: 2488-9849 3(2): 48-51.
- Guo, X., Wang, X., Guan, J., Chen, X., Qin, Z., Mu, X., Xian, M. (2014). Selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol over Ru/ZSM-5 catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(5): 733–740.
- Gromov, N.V., Medvedeva, T.B., Rodikova, Y.A., Timofeeva, M.N., Panchenko, V.N., Taran, O. P., Parmon, V.N. (2021). One-pot synthesis of sorbitol via hydrolysis-hydrogenation of cellulose in the presence of Ru-containing composites. *Bioresource Technology*, 319: 124122.
- Han, J.W., Lee, H. (2012). Direct conversion of cellulose into sorbitol using dual-functionalized catalysts in neutral aqueous solution. *Catalysis Communications*, 19: 115–118.
- Hazaveh, P., Mohammadi Nafchi, A., Abbaspour, H. (2015). The effects of sugars on moisture sorption isotherm and functional properties of cold water fish gelatin films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 79: 370–376.
- He, H., Zhang, L., Guan, X., Cheng, H., Liu, X., Yu, S., Wei, J., Ouyang, J. (2019.) Biocompatible conductive polymers with high conductivity and high stretchability. *ACS Applied Materials Interfaces*, 11(29): 26185-26193.
- Hoffer, B.W, Crezee, E., Mooijman, P.R.M, Langeveld, A.D., Kapteijn, F., Moulijn, J.A. (2003). Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of D-glucose. *Catalysis Today*, 79-80: 35–41.
- Jonas, R., Silveira, M.M. (2004). Sorbitol can be produced not only chemically but also biotechnologically. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 118(1-3): 321–336.
- Jan, K.N., Tripathi A.D., Singh, S. Surya, D., Singh, S.P. (2017). Enhanced sorbitol production under submerged fermentation using *Lactobacillus plantarum*. *Applied Food Biotechnology*, 4(2): 85-92.
- Keskin, M., Setlek, P. Demir, S. (2017). Use of color measurement systems in food science and agriculture. *International Advanced Researches & Engineering Congress*, 16-18.
- Kusserow, B., Schimpf, S., Claus, P. (2003). Hydrogenation of glucose to sorbitol over nickel and ruthenium catalysts. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 345(12): 289–299.
- Lavoie, M.C., Nicolas, G.G., (2011). Streptococcus mutans et les streptocoques buccaux dans la plaque dentaire. *Canadian Journal of Microbiology*, 57(1): 1–20.
- Lawson, Mary E. (2000). Sugar alcohols. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Lazaridis, P.A., Karakoulia, S., Delimitis, A., Coman, S. M., Parvulescu, V.I., Triantafyllidis, K.S. (2015). D-glucose hydrogenation hydrogenolysis reactions on noble metal (Ru, Pt) activated carbon supported catalysts. *Catalysis Today*, 257(2), 281–290.

- Le, Anh. S., Mulderrig, K.B. (2001). Sorbitol and mannitol. *Food Science and Technology*, 317-335.
- León, K., Mery, D., Pedreschi, F., León, J. (2006). Color measurement in $L^* a^* b^*$ units from RGB digital images. *Food Research International*, 39(10): 1084–1091.
- Liu, C., Dong, H., Zhong, J., Ryu, D.D.Y., Bao, J. (2010). Sorbitol production using recombinant *Zymomonas mobilis* strain. *Journal of Biotechnology*, 148(2-3): 105–112.
- Li, Z., Liu, Y., Wu, S. (2018). Efficient conversion of D-glucose into D-sorbitol over carbonized cassava dregs-supported ruthenium nanoparticles catalyst. *BioResources*, 13(1): 1278-1288.
- Marques, C., Tarek, R., Sara, M., Brar, S.K. (2016). Sorbitol production from biomass and its global market. *Platform Chemical Biorefinery*, 217–227.
- Mishra, D.K., Dabbawala, A.A., Park, J.J., Jhung, S.H., Hwang, J.-S. (2014). Selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol over HY zeolite supported ruthenium nanoparticles catalysts. *Catalysis Today*, 232: 99–107.
- Mutlu, C., Erbaş, M. (2020). D-Glikozdan D-Sorbitol ve L-Askorbik Asit Üretimi: Bu Bileşiklerin Özellikleri, Kullanım Alanları ve Sağlık Üzerine Etkileri. *Gıda*, 45(1): 92-102.
- Nezzal, A., Aerts, L., Verspaille, M., Henderickx, G., Redl, A. (2009). Polymorphism of sorbitol. *Journal of Crystal Growth*, 311(15): 3863–3870.
- Ochoa-Gómez, J.R., Roncal, T. (2017). Production of Sorbitol from Biomass. *Biofuels and Biorefineries*, 265–309.
- Park, Y.C., Oh, E.J., Jo, J.H., Jin, Y.S., Seo, J.H. (2016). Recent advances in biological production of sugar alcohols. *Current Opinion in Biotechnology*, 37: 105–113.
- Rey-Raap, N., Ribeiro, L.S., Órfão, J.J. de M., Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R. (2019). Catalytic conversion of cellulose to sorbitol over Ru supported on biomass-derived carbon-based materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 256: 117826.
- Rice, T., Zannini, E., K. Arendt, E., Coffey, A. (2019). A review of polyols biotechnological production, food applications, regulation, labeling and health effects. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1–18.
- Rice, T., Zannini E, Arendt E.K, Coffey, A. (2020). A review of polyols biotechnological production, food applications, regulation, labeling and health effects. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 60(12): 2034–2051.
- Romero, A., Cantero, D. A., Nieto-Márquez, A., Martínez, C., Alonso, E., Cocero, M.J. (2016). Supercritical water hydrolysis of cellulosic biomass as effective pretreatment to catalytic production of hexitols and ethylene glycol over Ru/MCM-48. *Green Chemistry*, 18(14): 4051–4062.

- Romero, A., Nieto-Márquez, A., Alonso, E. (2017). Bimetallic Ru:Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of D-glucose into sorbitol. *Applied Catalysis A: General*, 529: 49–59.
- Saldamlı, İ. (2017). Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 6. Baskı, 61-62.
- Silveira, M., Jonas, R., (2002). The biotechnological production of sorbitol. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59(4-5): 400–408.
- Singh, H., Rai, A., Yadav, R., Sinha, A.K. (2018). Glucose hydrogenation to sorbitol over unsupported mesoporous Ni/NiO catalyst. *Molecular Catalysis*, 451: 186–191.
- Song, J., Huang, Z.-F., Pan, L., Li, K., Zhang, X., Wang, L., Zou, J.-J. (2018). Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 227: 386–408.
- Tathod, A., Kane, T., Sanil, E. S., Dhepe, P.L. (2014). Solid base supported metal catalysts for the oxidation and hydrogenation of sugars. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 388-389, 90–99.
- Tiefenbacher, K.F. (2017). Technology of main ingredients sweeteners and lipids. *Wafer and Waffle*, 123–225.
- Torres-Pacheco, L. J., Álvarez-Contreras, L., Lair, V., Cassir, M., Ledesma-García, J., Guerra-Balcázar, M., Arjona, N. (2019). Electrocatalytic evaluation of sorbitol oxidation as a promising fuel in energy conversion using Au/C, Pd/C and Au–Pd/C synthesized through ionic liquids. *Fuel*, 250: 103–116.
- Yao, C.K., Tan H.L, Langenberg D.R.V., Barrett J.S., Rose R, Liels K, Gibson P.R., Muir J.G. (2014). Dietary sorbitol and mannitol: food content and distinct absorption patterns between healthy individuals and patients with irritable bowel syndrome. *Journal of Human Nutrition and Dietetics*, 27: 263–275.
- Zhang, J., Li, J., Wu, S.-B., Liu, Y. (2013). Advances in the catalytic production and utilization of sorbitol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(34): 11799–11815.
- Zhang, X., Durndell, L.J., Isaacs, M.A., Parlett, C.M., Lee, A.F., Wilson, K. (2016). Platinum catalyzed aqueous-phase hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol. *American Chemical Society Catalysis*, 6(11): 7409- 7417.
- Zhang, W., Chen, J., Chen, Q., Wu, H., Mu, W. (2020). Sugar alcohols derived from lactose: lactitol, galactitol, and sorbitol. *Applied Microbiology and Biotechnology*.
- Zhao, J., Yang X., Wang, W., Liang, J., Orooji, Y., Dai, C., Fu, X., Yang, Y., Xu, W., Zhu, J. (2020). Efficient Sorbitol producing process through glucose hydrogenation catalyzed by Ru supported amino poly (styrene-co-maleic) polymer (ASMA) encapsulated on γ -Al₂O₃. *Catalysts*, 10(9): 1068.

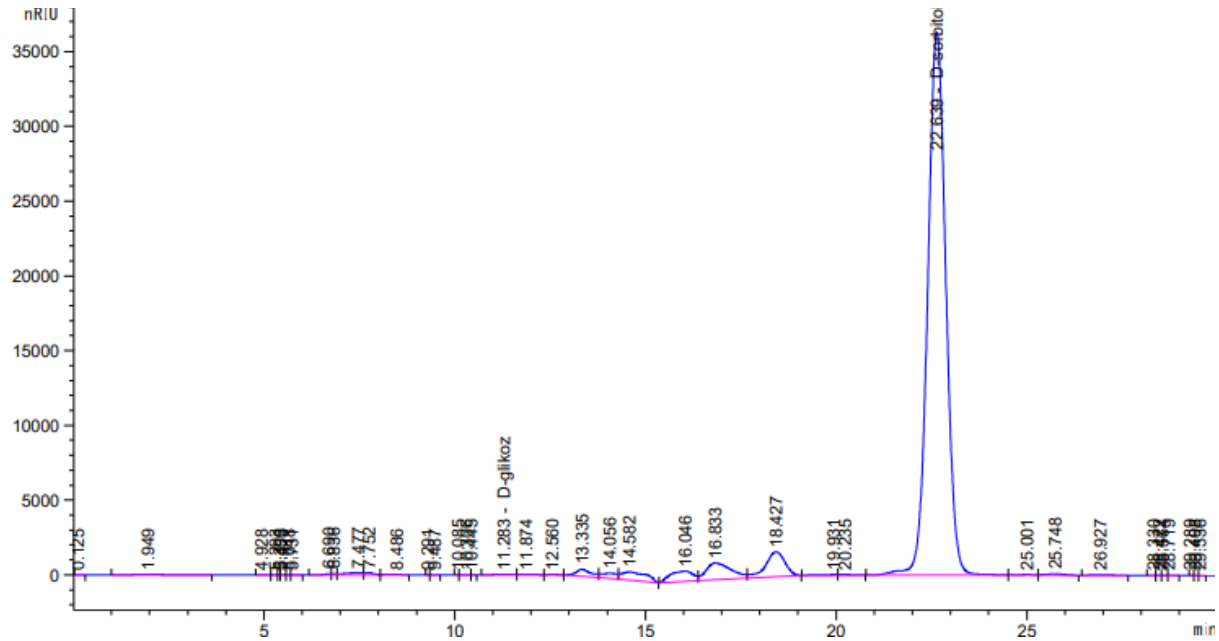
7. EKLER

EK-1 Reaksiyon süresi 1 saat olan üretimde oluşan sorbitol ve sorbitol dışı ürünleri gösteren kromatogram



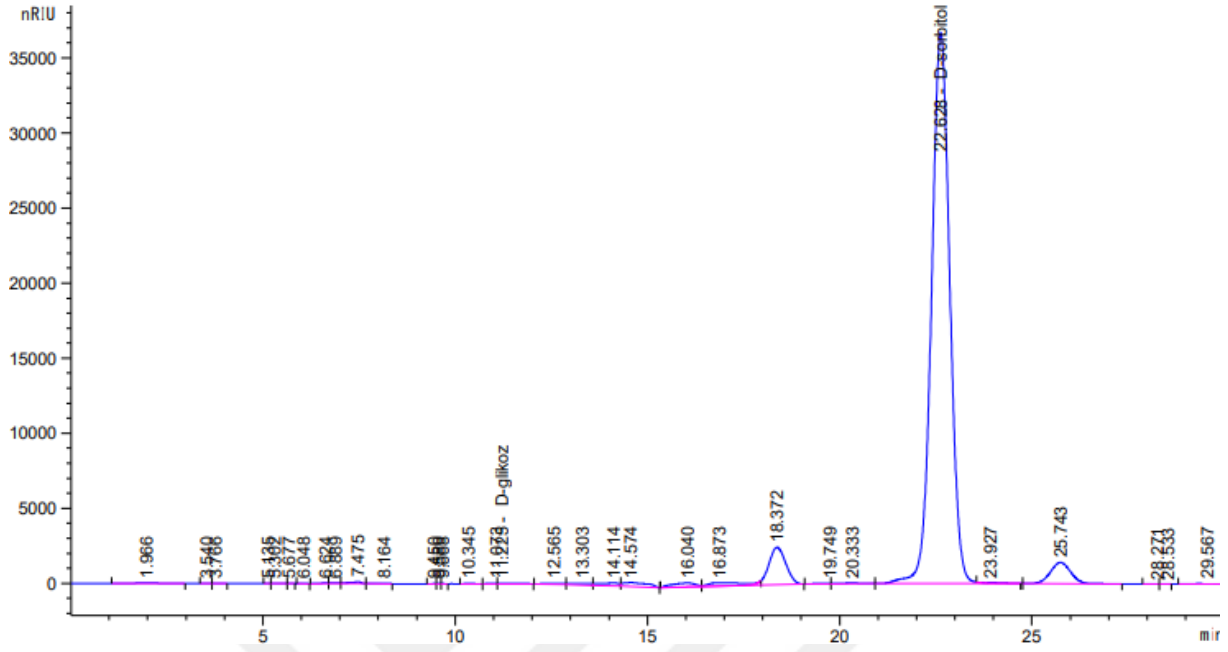
Seyreltme faktörü: 25 kat

EK-2 Reaksiyon süresi 3 saat olan üretimde oluşan sorbitol ve sorbitol dışı ürünleri gösteren kromatogram



Seyreltme faktörü: 25 kat

EK-3 Reaksiyon süresi 5 saat olan üretimde oluşan sorbitol ve sorbitol dışı ürünleri gösteren kromatogram



Seyreltme faktörü: 25 kat

ÖZGEÇMİŞ

Meltem ÖZTÜRK

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2019-2021	Fen Bilimleri Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Pamukkale Üniversitesi
2013-2018	Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Denizli

ESERLER

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- 1- **Öztürk, M.** ve Erbaş, M. (2021). Sitrik Asit Üretimi ve Saflaştırılması. *Gıda*, 46(2): 296-310.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

- 1- **Öztürk, M.**, Erbaş M. (2020). Farklı Yöntemlerle Sorbitol Üretimi. Türkiye 13. Gıda Kongresi, Çanakkale, Türkiye, Ekim 21-23.
- 2- Mutlu, C., Bilgin, D. G., Koç, A., **Öztürk, M.**, Sümbül, M., Candal, C., Özhanlı, H., Arslan Tontul, S. Akdeniz, G., Erbaş, M. (2020). Türkiye'nin Farklı Bölgelerinden Toplanan Bal Örneklerinin Bazı Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri. 13. Gıda Kongresi, Çanakkale, Türkiye, Ekim 21-23.

PROJELER

- 1- D-Glikoz Kullanılarak D-Sorbitol ve L-Askorbik Asit Üretim İmkanlarının Araştırılması. TÜBİTAK 1005, 118O859, Bursiyer.

