

**SÜREKLİ ANNULAR KROMATOĞRAFİ İLE
GLUKOZ VE FRUKTOZUN AYRILMASI**

**SEPARATION OF GLUCOSE AND FRUCTOSE
BY CONTINUOUS ANNULAR CHROMATOGRAPHY**

YASEMİN ONARAN

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2009

KABUL VE ONAY

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI 'nda**
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Üye :
Prof. Dr. Ahmet R. Özdural

Üye :
Prof. Dr. Zümriye AKSU

Üye :
Prof. Dr. Tülay DURUSOY

Üye :
Doç. Dr. İsmail Hakkı BOYACI

Üye (Danışman) :
Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Erdem YAZGAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

SÜREKLİ ANNULAR KROMATOĞRAFİ İLE GLUKOZ VE FRUKTOZUN AYRILMASI

Yasemin Onaran

ÖZ

Bu tez kapsamında, "Sürekli Annular Kromatografi" sisteminde denge dışı modelleme tekniği kullanılarak tek bileşenli sistemler için geliştirilen matematiksel modelin gerçekliğini ve performansını test etmek amacıyla glukoz için elde edilen deneysel verilerle model sonuçları karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Dolgu maddesi olarak Dowex Monosphere 99CA/320 reçinesinin kalsiyum formunun kullanıldığı çalışmalarda akış hızının ve annular kolonun dönüş hızının sistem performansı üzerine etkileri araştırılarak, konsantrasyon profillerinin model ile uyumu karşılaştırılmalı olarak incelenmiş ve oluşturulan modelin deneysel verilerle uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Tek bileşenli besleme çözeltileri kullanılarak yürütülen kesikli kap çalışmalarında, glukoz ve fruktozun adsorpsiyon dengeleri için en uygun izotermin lineer adsorpsiyon izoterm modeli olduğu tespit edilmiş ve model sabitleri hesaplanmıştır. Kesikli sistemin denge dışı modellenmesi gerçekleştirilerek, oluşturulan yeni bir yöntemle de glukoz ve fruktoz için homojen katı diffüzyon katsayıları belirlenmiştir.

Tez kapsamında son olarak "Sürekli Annular Kromatografi" sisteminde iki bileşenli (glukoz ve fruktoz) besleme çözeltileri kullanılarak en iyi ayırmanın gerçekleştiği işletme parametreleri belirlenmeye çalışılmış, bu amaçla kolon dönüş hızının ve eluent akış hızının sistemin glukoz-fruktoz karışımını ayırma performansına etkileri incelenmiştir. En iyi ayırmanın gerçekleştirildiği deney sonucunda, örneklerdeki glukoz ve fruktoz yüzdeleri HPLC sistemi ile tespit edilmiş ve besleme çözeltisinin kolonu fruktozca zengin olarak terk ettiği belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, ülkemizde ilk olarak imalatı gerçekleştirilen "Sürekli Annular Kromatografi" sisteminde glukoz-fruktoz karışımının yüksek verimle ayrılması ile ilgili yapıcı önerilerde bulunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Sürekli Annular Kromatografi, Glukoz, Fruktoz, Ayırma, Adsorpsiyon, Dowex Monosphere 99/CA 320, Denge dışı modelleme

Danışman: Prof. Dr. DENİZ TANYOLAÇ, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

SEPARATION OF GLUCOSE AND FRUCTOSE BY CONTINUOUS ANNULAR CHROMATOGRAPHY

Yasemin Onaran

ABSTRACT

In the scope of thesis, the validity and performance of mathematical model developed for single components in a Continuous Annular Chromatography system was tested by comparing model predicted profiles and experimental data gathered for glucose through non-equilibrium model. In the runs, concentration profiles and model were analyzed comparatively by investigating the effects of feed flow rate and rotation rate of the column packed with calcium form of Dowex Monosphere 99CA/320 on the performance of the system and good agreement between the model and the experimental data is achieved.

In single component batch uptake systems, the most appropriate adsorption model was determined as linear isotherm model for equilibrium adsorption of glucose and fructose, and the relevant model parameters were calculated. Also, a new method was developed for the prediction of homogenous solid diffusivity constants of glucose and fructose through modeling batch uptake system under non-equilibrium conditions.

In the last part of the thesis, the optimum operating conditions of Continuous Annular Chromatography system for two component mixtures (glucose and fructose) were determined to achieve a high purity separation. For that purpose, the effects of column rotation rate and eluent flow rate were investigated on the separation performance of the glucose and fructose mixture. For the best separation run, percentage amounts of glucose and fructose were determined by using a HPLC system. The results of analysis showed that glucose-fructose feed mixture left Continuous Annular Chromatography column as a stream of high fructose content.

After the evaluation of the results, some proposals were made in order to separate glucose-fructose mixture with high purity for the first domestically constructed Continuous Annular Chromatography system.

Keywords: Continuous Annular Chromatography, Separation, Adsorption, Glucose, Fructose, Dowex Monosphere 99CA/320, Non-equilibrium modeling

Advisor: Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ, Hacettepe University, Department of Chemical Engineering, Chemical Engineering Section

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca büyük özveri ile bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, karşılaştığım her zorlukta beni tekrar tekrar cesaretlendiren, hayata dair hoş sohbetleriyle ve o sıcak kahkahasıyla bende çok özel bir yere sahip değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Deniz Tanyolaç'a içtenlikle teşekkür ederim.

Engin bilgi ve tecrübeleriyle çalışmalarımın yönlendirilmesi ve yürütülmesi için gerekli desteği hiçbir zaman esirgemeyen; Sayın Prof. Dr. Ahmet R. Özdural'a büyük katkılarından dolayı sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarını içtenlikle ve cömertçe sunan hocam Sayın Prof. Dr. Abdurrahman Tanyolaç'a

Tez çalışmam sırasında laboratuvar imkanlarından faydalandığım Gıda Mühendisliği öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ali Topçu'ya ve Araş. Gör. K. Savaş Bahçeci'ye

Aynı laboratuvarında çalışmaktan büyük bir zevk aldığım, sorduğum her soruyu bıkmadan sabırla cevaplayan çok sevgili hocam Gönül Akkaya'ya,

Çalışmalarım süresince arkadaşlıklarını ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen canım arkadaşlarım Pınar Gördesli'ye, Gonca Sağlam'a, Ceyda Büyüknohutçu'ya ve Işıl Beşkardeş'e,

İlgi, sabır ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgi dolu biricik anneme, canım babama ve sevgili kardeşime,

Hayatımdaki en güzel anlamlara karşılık gelen, varlığıyla beni sonsuz mutlu eden ve beni her koşulda destekleyen en özel kişiye,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Şekerler	4
2.1.1. Glukoz ve fruktoz	4
2.2. Endüstride glukoz ve fruktozun ayrılması ve saflaştırılmasının önemi	5
2.3. Glukoz ve fruktozun ayrılmasında kullanılan yöntemler	7
2.3.1. Kristallendirme	7
2.3.2. Kimyasal Reaksiyon	7
2.3.3. Kompleks oluşturma	8
2.3.4. Membran ile ayırma	8
2.3.4.1. İyon değiştirici membranlar	8
2.3.4.1.a. Katı ve sıvı membranlar	9
2.3.5. Süperkritik sıvı ekstraksiyonu	10
2.3.6. Adsorpsiyon	10
2.3.7. Kromatografik sistemler	13
2.3.7.1. İyon değişimi kromatografisi	14
2.3.7.1.1. Zeolitler ile yapılan kromatografik ayırma	15
2.3.7.1.2. Anyon değiştirici reçineler ile kromatografik ayırma	16
2.3.7.1.3. Katyon değiştirici reçineler ile kromatografik ayırma	16
2.3.7.1.3.a. Glukoz ve fruktozun kalsiyum formunda reçineler ile ayrılma mekanizması	18
2.3.7.2. Sürekli kromatografi sistemi	19

2.3.7.2.a. Hareketli yatak benzetimli kromatografi.....	20
2.3.7.2.b. Sürekli annular kromatografi.....	22
2.4. Sürekli annular kromatografi sistemi ile fruktoz şurubununun saflaştırılması ve glukoz-fruktoz karışımının ayrılması.....	26
2.5. Sürekli annular kromatografi cihazının teorik analizi.....	27
2.6. Kesikli sistemin denge dışı modellenmesi ve homojen katı difüzivitesi katsayılarının hesaplanması.....	29
2.6.1. Sıvı film kütle aktarım katsayısının bulunması.....	30
2.6.2. Homojen katı difüzyon katsayısının bulunması.....	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
3.1. Kesikli sistem deneyleri.....	35
3.1.2. Yöntem.....	35
3.1.2.1. Adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi.....	35
3.1.2.2. Kesikli sistem deneyleriyle k_f ve D_s' in bulunması.....	36
3.1. Sürekli sistem deneyleri.....	38
3.1.1. Sürekli annular kromatografi cihazı.....	38
3.1.2. Sürekli annular kromatografide yatağın sabit faz ile doldurulması.....	40
3.1.3. Sürekli annular kromatografi ile glukoz ve fruktoz ayrılma deneyleri.....	42
3.1.4. Dowex Monosphere 99CA/320 reçinesi ile doldurulmuş annular kromatografi yatağının yıkanması.....	44
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞILMASI.....	45
4.1. Kesikli sistem deney çalışmaları.....	45
4.1.1. Glukoz ve fruktoz için adsorpsiyon izotermin belirlenmesi.....	45
4.1.2. Film kütle aktarım katsayısının bulunması.....	48
4.1.3. Homojen katı difüzyon katsayısının bulunması.....	51
4.2. Sürekli annular kromatografi ile ayırma çalışmaları.....	53
4.2.1. Sürekli annular kromatografide glukoz için elde edilen deneysel verilerin tek bileşenli sistem için geliştirilen matematiksel model ile karşılaştırılması.....	53
4.2.1.1. Kolon devir hızının konsantrasyon profillerine etkileri.....	54
4.2.1.2. Besleme akış hızının konsantrasyon profillerine etkileri.....	57

4.2.2. Sürekli annular kromatografide glukoz ve fruktozun ayrılma çalışmaları	59
4.2.2.1. Kolon devir hızının glukoz ve fruktozun ayrılma performansına etkileri	59
4.2.2.2. Eluent hızının glukoz ve fruktozun ayrılma performansına etkileri	62
4.2.2.3. Hplc analiz sonuçları ile sistemin ayırma performansının değerlendirilmesi	65
SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR DİZİNİ	73
EKLER	81
ÖZGEÇMİŞ	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1	Glukoz ve fruktozun yapısı 4
Şekil 2.2	Yüksek fruktozlu mısır şurubunun üretim şeması 6
Şekil 2.3	Kromatografinin çalışma prensibinin şematik gösterimi 14
Şekil 2.4	Glukoz ve fruktozun Ca formundaki katyonik reçineye bağlanma mekanizması 19
Şekil 2.4	Hareketli yatak benzetimli kromatografi (SMB) cihazı 20
Şekil 2.5	Hareketli yatak benzetimli kromatografinin (SMB) şematik çalışma prensibi 21
Şekil 2.7	Sürekli Annular Kromatografi sisteminin şematik gösterimi 22
Şekil 2.8	Sürekli annular kromatografi sistemi ile ayırma işleminin şematik gösterimi, (a) kolon tabanlı ayırma, (b) annular kolon 24
Şekil 2.9	Yerel denge varsayımı ile denge dışı adsorpsiyon prensibinin karşılaştırılması. (a) yerel denge varsayımı, (b) denge dışı adsorpsiyon 28
Şekil 2.10	Kesikli sistem deneylerinin şematik gösterimi 30
Şekil 2.11	Kesikli karıştırmalı kap deneylerinden k_f değerinin hesaplanması 32
Şekil 2.12	DeneySEL verilerle uyum sağlayan D_s değerinin model yardımıyla bulunması 34
Şekil 3.1	Çalkalayıcı sistem 35
Şekil 3.2	Kesikli sistem deneylerinin şematik görünümü 37
Şekil 3.3	Kesikli sistem düzeneği 37
Şekil 3.4	Sürekli annular kromatografi cihazı 39
Şekil 3.5	Sürekli annular kromatografi cihazının parçaları 39

Şekil 3.6	Sürekli annular kromatografi yatağının şematik gösterimi	40
Şekil 3.7	Sürekli annular kromatografda yatağın dolumdan (packing) sonraki yakın plan fotoğrafı	42
Şekil 3.8	Kırılma indeksi dedektör ile örnek analizi	44
Şekil 4.1	Fruktoz adsorpsiyonu deneysel denge değerlerinin lineer adsorbsiyon modeli ile uyumu	46
Şekil 4.2	Glukoz adsorpsiyonu deneysel denge değerlerinin lineer adsorbsiyon modeli ile uyumu	46
Şekil 4.3	Glukoz için kesikli karıştırmalı kapta $-\ln(C/C_0)$ ' a karşı t grafiği	49
Şekil 4.4	Fruktoz için kesikli karıştırmalı kapta $-\ln(C/C_0)$ ' a karşı t grafiği	50
Şekil 4.5	Glukoz için homojen difüzyon katsayısı hesaplanmasında model çıktısı ve deneysel verilerin karşılaştırılması	52
Şekil 4.6	Fruktoz için homojen difüzyon katsayısı hesaplanmasında model çıktısı ve deneysel verilerin karşılaştırılması	52
Şekil 4.7	Kolon devir hızı 2 devir/sa iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun (C/C_0) açıyla değişimini veren piklerin model çıktısı ile karşılaştırılması	54
Şekil 4.8	Kolon devir hızı 1 devir/sa iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun (C/C_0) açıyla değişimini veren piklerin model çıktısı ile karşılaştırılması	55
Şekil 4.9	Kolon devir hızı 0.5 devir/sa iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun (C/C_0) açıyla değişimini veren piklerin model çıktısı ile karşılaştırılması	55
Şekil 4.10	Besleme akış hızı 1 ml/dak iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonu değerlerinin (C/C_0) model çıktısı ile karşılaştırılması	57

Şekil 4.11	Besleme akış hızı 0.5 ml/dak iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonu değerlerinin (C/C_0) model çıktısı ile karşılaştırılması.....	58
Şekil 4.12	Besleme akış hızı 0.25 ml/dak iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonu değerlerinin (C/C_0) model çıktısı ile karşılaştırılması.....	58
Şekil 4.13	Kolon devir hızı 2 devir/sa iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun açılı ile değişimi.....	60
Şekil 4.14	Kolon devir hızı 1 devir/sa iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun açılı ile değişimi.....	60
Şekil 4.15	Kolon devir hızı 0.5 devir/sa iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun açılı ile değişimi.....	61
Şekil 4.16	Eluent akış hızı 30 ml/dak iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun açılı ile değişimi.....	62
Şekil 4.17	Eluent akış hızı 20 ml/dak iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun açılı ile değişimi.....	63
Şekil 4.18	Eluent akış hızı 10 ml/dak iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun açılı ile değişimi.....	63
Şekil 4.19	HPLC sisteminde besleme çözeltisinin glukoz, fruktoz kromatogramları.....	65
Şekil 4.20	Eluent akış hızı 30 ml/dam ve kolon devir hızı 0.5 devir/sa iken Şekil 4.22 de gösterilen 2 nolu örnek için alınan kromatogram sonucu.....	66

Şekil 4.21 Eluent akış hızı 30 ml/dak ve kolon devir hızı 0.5 devir/sa iken
Şekil 4.22 de gösterilen 47 nolu örnek için alınan kromatogram
sonucu66

Şekil 4.22 Eluent akış hızı 30 ml/dak ve kolon devir hızı 0.5 devir/sa iken
2 ve 47 nolu örneklerin glukoz ve fruktoza ait HPLC analiz
sonuçları.....67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1	Sürekli sistemde glukoz saflaştırma ve ayırma deney planı	43
Çizelge 3.2	Sürekli sistemde glukoz ve fruktoz karışımını ayırma ve deney planı	43
Çizelge 4.1	Lineer adsorpsiyon izoterm modeli parametreleri ve korelasyon katsayıları	47

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_{c1}, A_{c2}	Kontrol hacmi için kesit alanları (cm^2)
Bi	Biot sayısı
c_o	Başlangıç konsantrasyonu (mg/cm^3)
c	Yığın sıvı konsantrasyonu (mg/cm^3)
c_s^*	Adsorbent yüzeyindeki katı konsantrasyonu q_s^* ile dengedeki sıvı konsantrasyonu (mg/cm^3)
D_{ab}	Örneğin çözücü içerisindeki difüzyon hızı (cm^2/s)
D_x	Eksenel yöndeki moleküler difüzyon hızı (cm^2/s)
D_θ	Açısal yöndeki moleküler difüzyon hızı (rad^2/s)
D_s	Partikül içi kütle aktarım katsayısı (cm^2/s)
k_f	Film kütle aktarım katsayısı (cm/s)
K	Lineer izoterm sabiti (mg/cm^3)
L	Annular Kolonun boyu (cm)
m	Adsorbent ağırlığı (g)
q	Adsorbentin birim hacmi başına adsorplanan madde miktarı ($\text{mg}/\text{cm}^3\text{katı}$)
q_s^*	Adsorbent yüzeyine en yakın noktadaki sıvı konsantrasyonu c_s^* , ile dengedeki katı konsantrasyonu ($\text{mg}/\text{cm}^3\text{katı}$)
\bar{q}	Ortalama hacimsel katı konsantrasyonu ($\text{mg}/\text{cm}^3\text{katı}$)
Q	Hacimsel akış hızı (ml/dak)
R_p	Adsorbent partikülünün yarıçapı (cm)
R	Kolonun yarıçapı (cm)

t	Zaman (s)
v'	Kolon dönüş hızı (devir/sa)
v	Annular kolon içerisindeki çözeltinin boş kolon hızı (cm/s)
ω	Annular kolonun açısal dönüş hızı (rad/cm)
ε	Yatağın boşluk kesri
ρ	Adsorbentin yoğunluğu (g/cm ³)
x	Annular kolonda aksenal koordinat (cm)
η	Belli bir θ açısına karşılık gelen yayın uzunluğu (cm)
θ	Annular kolonda açısal koordinat (rad)

1. GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI

Gıda endüstrisinde, şekere duyulan gereksinimin artmasıyla birlikte, nişastanın hidrolizi ve sakkarifikasyonu sonucu elde edilen alternatif doğal tatlandırıcıların üretimi de önemli ölçüde artmıştır. Yüksek tatlılık indeksi (sakkarozdan 1.3 – 1.7 kez daha tatlı) yanında, arzu edilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle de ideal bir şeker kaynağı olduğu düşünülen fruktoz şuruplarından en yaygın olarak tercih edileni, mısırdan elde edilen yüksek fruktozlu mısır şurubudur (High Fructose Corn Syrup (HFCS)) .

Yüksek fruktozlu mısır şurubunun eldesinde fruktozun, glukoz-fruktoz karışımdan ayrılması ve saflaştırılması üretimin en önemli basamağını oluşturmaktadır.

Glukoz ve fruktoz karışımının ayrılmasında geçmişten günümüze kadar birçok farklı teknik kullanılmıştır. Bu teknikler, ayrımsal kristallenme (Kuba and Naito, 1976; Nitsch, 1970; Chang, 1985; Kuptsevich et al., 1987), kimyasal reaksiyon (Jary et al., 1972; Isamu et al., 1980; Kuptsevich et al., 1987), kompleks oluşturma (Sturm and Kittel, 1974; Ozaki, 1973; Kazuo, 1971), membran ile ayırma (Singo et al., 1979., Surendar and Anthony, 1981; Kuptsevich et al., 1987; Kim, 1983; Chang, 1985; Castro, 2007; Luccio et al., 2000; Smith and Riggs, 1998), süperkritik sıvı ekstraksiyonudur (Castro, 2007; D' Souza, 1986). Yüksek fruktozlu mısır şurubu üretimi için, glukoz-fruktoz karışımının ayrılmasında en yaygın olarak kullanılan ayırma tekniği kromatografik ayırmadır. Kromatografik teknikler iyon değişim kromatografisi ile sürekli ya da yarı-sürekli sistem kromatografisi olarak sınıflandırılabilir.

İyon değişimi kromatografisi ile glukoz - fruktoz karışımının ayrılması için yapılan çalışmalarda yaygın olarak zeolitler, anyon değiştirici reçineler ve katyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır.

Zeolitlerin glukoz ve fruktoz karışımının ayrılmasında kullanılması üzerine birçok kromatografik ve kesikli sistem çalışmaları bulunmaktadır (Heper, 2007; Ruthven et al., 1987; Cheng, 1992; Buttersack, 1993; Schöllner, 1993). Anyon değiştirici reçineler ile yapılan ayırma işlemlerinde ise bu tip reçinelerin kararlılıklarının az

olması sebebiyle yüksek saflıkta fruktoz elde edilememiştir (Kuptsevich et al., 1987; Grushka, 1987). Büyük ölçekli kromatografik sistemlerde, şekerlerin ayrılması için kullanılan en yaygın ayırma ortamı, alkali metal katyonlarını içeren sülfolanmış çapraz-bağlı stiren divinilbenzen (DVB) reçineleridir. Farklı formlardaki katyon değiştirici reçinelerin etkileri karşılaştırıldığında, Ca formundaki katyon değiştirici reçinelerinin glukoz ve fruktozun ayrılma işlemi için en uygun reçineler olduğu saptanmıştır (Kuptsevich et al., 1987; Vente, 2005; Azevedo and Rodrigues, 2000; Kuptsevich et al., 1987; Adachi, 2000; Azevedo et al., 2007; Eid, 2006).

Günümüzde hassas ve etkin bir ayırma yöntemi olarak kullanılan kromatografi, diğer ayırma tekniklerine göre daha hızlı olması, daha az enerji harcaması ve daha az atık oluşturması ile geniş bir kullanım alanına sahiptir. Çoklukla kullanılan alışlagelmiş kromatografik metodların kesikli olmasından dolayı, büyük ölçekli ayırma işlemleri için kolonların kapasitesini ve verimliliğini artırmak amacıyla sürekli kromatografi kavramı ortaya atılmıştır. Bunlardan ilki Hareketli Yatak Benzetimli Kromatografi (Simulated Moving Bed (SMB)) ve diğeri ise Sürekli Annular Kromatografidir (Continuous Annular Chromatography (CAC)).

Hareketli Yatak Benzetimli Kromatografi sistemi, sürekli kromatografinin avantajlarını içinde barındırmasından ötürü yüksek saflıkta fruktoz şurubunun eldesini mümkün kılmakta, ancak ikiden fazla bileşeni ayırma kapasitesine sahip olmadığından çoğu uygulamalarda tercih edilememektedir. Sürekli Annular Kromatografi sistemi ise, SMB'nin tersine iki ya da fazla bileşeni yüksek saflıkta ayırabilme özelliğine sahiptir. Bu sistemde hareketli ve sabit faz paralel şekilde hareket ederek tipik tek boyutlu ve kesikli kolon işlevi, sürekli ve iki boyutlu hale dönüştürülür.

Sürekli Annular Kromatografi sistemi ilk olarak 1949 yılında Martin tarafından tasarlanmıştır. 1976'da Amerika'daki ORNL'de (Oak Ridge National Laboratory) gaz basınçlı ilk Sürekli Annular Kromatografi prototipi üretilmiştir (Scott et. al., 1976; Canon et. al., 1978; Torres et. al., 1981). Sürekli Annular Kromatografi ile şekerlerin saflaştırılması ve ayrılması ilk defa Howard ve ark. tarafından 1988

yılında gerçekleştirilmiştir. Sürekli Annular Kromatografi sistemi günümüzde de biyokimyasal ve farmakolojik endüstrilerde (Ganetsos and Barker, 1993), gıda sektöründe, biyoteknolojik proseslerde, altın çözeltilerinin saflaştırılmasında, proteinlerin ayrılmasında (Bloominburg et al., 1991), karbonhidratların saflaştırılmasında (Carta et. al., 1988; Wolfgang et. al., 1996) aminoasitlerin birbirinden ayrılmasında (De Carli II et. al., 1990) ve bunlara benzer birçok alanda kullanıma açıktır.

Sunulan tez kapsamındaki çalışmada ülkemizde ilk olarak imalatı gerçekleştirilen Sürekli Annular Kromatografi sisteminde için Koyuncu (2007)'nun Yüksek Lisans Tezinde Özdural ve ark. (2004) tarafından sabit yataklı adsorpsiyon kolonları için ileri sürülen denge dışı modelleme tekniği kullanılarak tek bileşenli sistemler için geliştirilen matematiksel modelin gerçekliği ve performansı test edilmiş ve bu amaçla glukoz için elde edilen deneysel sonuçlar model sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Tezin ikinci kısmında ise Sürekli Annular Kromatografi sisteminde iki bileşenli (glukoz ve fruktoz) besleme çözeltileri kullanılarak en iyi ayırmanın gerçekleştiği işletme parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Tez kapsamında kesikli kap çalışmalarıyla da glukoz ve fruktozun adsorpsiyon denge modeli tayin edilmiş, kesikli kap sisteminin denge–dışı modellenmesi ile geliştirilen yeni bir metotla homojen katı difüzyon katsayıları belirlenmiştir (Akkaya and Özdural, 2007; Özdural et al., 2007; Onaran et al., 2008).

Tezde son olarak kolon dönüş hızının, eluent akış hızının ve besleme akış hızının sistemin glukoz ve fruktozu ayırma performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Sürekli Annular Kromatografide en iyi ayırmanın yapıldığı çalışma için glukoz ve fruktoz yüzdeleri HPLC sistemi ile tayin edilmiştir. HPLC sonuçları değerlendirilerek sistemin glukoz, fruktoz karışımını ayırma performansının artırılabilmesi için kolon boyu, adsorbent yarıçapı, adsorbent miktarı, eluent akış hızı, besleme konsantrasyonu gibi işletme ve tasarım parametreleri üzerine önerilerde bulunulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

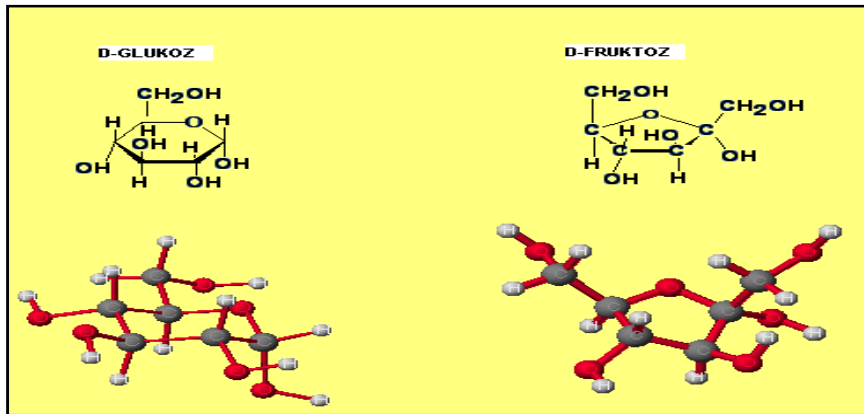
2.1. Şekerler

Karbonhidrat olarak adlandırılan ve organik bir bileşik olan şekerler dünyada en çok bulunan maddelerdendir. Genellikle basit şekerler (monosakkaritler) veya bunların bir araya gelmesiyle ortaya çıkan oligo ve polisakkaritler halinde bulunurlar. Glukoz, fruktoz, ve galaktoz; monosakkarit, çay şekeri olan sakkaroz; oligosakkarit, nişasta ise polisakkaritlere örnek olarak verilebilir. Mono ve oligosakkaritler beyaz renkli, kokusuz, kristalimsi, suda kolay çözünen ve az çok tatlı olan maddelerdir.

2.1.1. Glukoz ve Fruktoz

Glukoz ve fruktoz, kapalı formülleri $C_6H_{12}O_6$ olan, iki izomerik şekerdir. Yapıları (Şekil 2.1) ve kimyasal özellikleri benzer özellikler göstermektedir.

Glukoz renksiz, kokusuz, beyaz, suda kolay eriyebilen, kristal halde bir maddedir. Gıda sanayisinde (D-glukoz) dekstroz olarak da bilinir. Glukoz molekülünün ayna görüntüsü L-glukoz olarak adlandırılır. Meyve ve sebzelerde serbest olarak bulunur. Bu nedenle üzüm şekeri veya mısır şekeri olarak da bilinir. Kandaki en önemli monosakkarittir. Fruktoz ise glukoz ile birlikte tatlı meyvelerde ve balda bol miktarda bulunan monosakkaritlerdendir. Düşük sıcaklıklarda bile kolayca çözünebilme özelliğine sahiptir. Fruktoz, yüksek tatlılık indeksine (sukrozdaki 1.3 – 1.7 kez daha tatlı) ve arzu edilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle ideal bir şeker kaynağıdır.



Şekil 2.1. Glukoz ve fruktozun yapısı

2.2. Endüstride Glukoz ve Fruktozun Ayrılması ve Saflaştırılmasının Önemi

Gıda endüstrisinde, şekere duyulan gereksinimin artmasıyla birlikte, nişastanın hidrolizi ve sakkarifikasyonu sonucu elde edilen alternatif doğal tatlandırıcıların üretiminde de önemli ölçüde artış görülmüştür.

İzoşurup olarak tanımlanan saf glukoz, glukoz-fruktoz, glukoz-maltoz şuruplarının şeker yerine geçebilecek en ideal kaynaklar olduğu saptanmıştır. Bunlar arasında yer alan fruktoz şuruplarının üretimi oldukça önemli ve yaygındır. En çok üretilen fruktoz şurubu, mısırdan elde edilen yüksek fruktozlu mısır şurubudur (High Fructose Corn Syrup (HFCS)) .

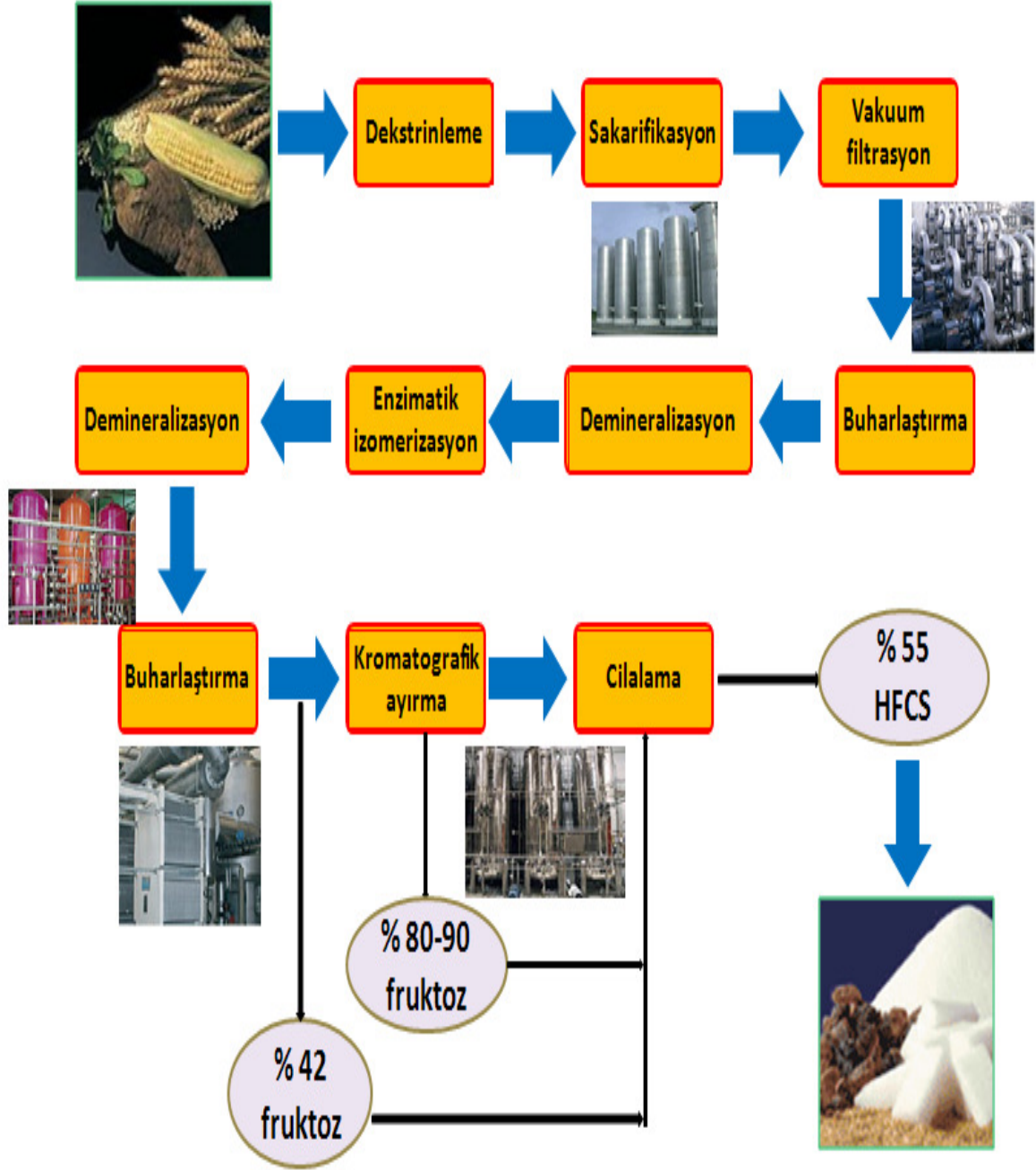
Yüksek fruktozlu mısır şurubunun üretimi birkaç önemli basamaktan oluşmaktadır. İlk olarak kontrollü şartlar altında belirli enzim ve asitler ile nişasta hidrolize edilerek glukoz şurupları elde edilir. İkinci olarak ise, glukoz-izomerez enzimi kullanılarak enzimatik izomerizasyon işlemi ile glukoz, %42 fruktoz ve %50–52 glukoz içeren bir karışıma dönüştürülür. Bunlardan sonra karışım iki aşamadan daha geçirilerek içinde %42, %55 veya %90 oranında fruktoz barındıran Yüksek Fruktozlu Mısır Şurubu'na dönüştürülür. Yüksek Fruktozlu Mısır Şurubu'nun üretim şeması Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

En yaygın fruktoz şurubu, kuru ağırlık olarak, %42 fruktoz, %53 glukoz ve %5 oligosakkaritleri (maltoz ve izomaltoz) içermektedir.

Fruktoz şuruplarının fermente edilebilirliği, içermiş olduğu monosakkaritlerden ötürü yüksektir. Bu basit sakkaritler aynı zamanda ozmotik basıncı da yükselterek mikrobiyal gelişmeyi önlerler. Yüksek fruktozlu bu şuruplar çoğunlukla gıdadaki su aktivitesini düşürmek için kullanılmakta ve bozulmaları da önlemektedir. Dolayısıyla fruktoz gıdanın nem dengesini de korumaktadır.

Fruktoz şuruplarının uygulama alanlarını; dondurma, reçel, çocuk maması, gıda rejimine ait besinlerin yapımı ve ilaç formülasyonu olarak saymak mümkündür.

Gerek tıp, gerekse çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılması, bu şurupların üretilmelerindeki önemi açıkça göstermektedir. Elde edilen fruktoz şurubunun ekonomik yönden ucuz olması, kolay ve sürekli üretilmeleri, uygulama alanlarında bol bulunur ve de ucuz olmalarını sağlayacaktır.



Şekil 2.2. Yüksek fruktozlu mısır şurubunun üretim şeması

2.3. Glukoz ve Fruktozun Ayrılmasında Kullanılan Yöntemler

Glukoz ve fruktoz karışımının ayrılmasında geçmişten günümüze kadar birçok farklı teknik kullanılmıştır. Bu teknikler şu şekilde sıralanabilir:

2.3.1. Kristallendirme

Ayrımsal kristallenme glukoz - fruktoz karışımının ayrılması için kullanılan en eski metotlardan biridir. Yöntem temel olarak, sıcaklığın düşürülmesi ile çözünürlüğün azalması prensibine dayanır.

Kuba ve Naito (1975), ayrımsal kristallenme metoduyla yaptıkları çalışmada, glukoz kristalleri eklenen fruktoz şurubunu soğutup; kristallenen glukozu fruktozdan ayırmışlardır. Bunun yanında, Nitsch (1970) çalışmasında glukoz ve fruktozun kristalleşme sıcaklıkları arasındaki farklılıktan yararlanarak ayırıştırma denemeleri yapmıştır. Tatuki (1972), NaCl veya CaCl₂ gibi tuzlar kullanarak; Chang (1985) ise tuzlarla birlikte çözücü kullanarak oluşturulan komplekslerinden, glukoz ve fruktoz karışımlarını ayırmayı denemiştir. Fakat bu yöntemle yapılan çalışmalarda tamamıyla saf glukoz ve fruktoz eldesi mümkün olmamıştır (Kuptsevich et al., 1987).

2.3.2. Kimyasal reaksiyon

Bu yöntemde, glukoz veya fruktoz bileşenlerinden birinin kimyasal reaksiyona girmesiyle ayırma yapılır.

Jary ve ark. (1972), glukoz ve fruktoz karışımını metal karboniller ile reaksiyona sokmuş ve oluşan ürünü hidrolize ederek ayırma işlemini tamamlamışlardır. Isamu ve ark. (1980) bu yöntemle glukoz ve fenol içeren reçineler ile kimyasal bileşikler oluşturmuşlardır. 1982 yılında Miiller, glukozun glukonik asite oksidasyonu ile gerçekleşen kimyasal reaksiyon ile glukozu karışımdan ayırmak istemiştir (Kuptsevich et al., 1987).

Bu yöntemin kullanılabilmesi için kimyasal reaksiyon sonucunda elde edilen fruktozun çok iyi bir saflaştırma işleminden geçmesi gerekmekte olup değerli bir şeker olan glukozun bu işlem sonucunda atığa dönüşmesi de yöntemin önemli dezavantajlarını teşkil etmektedir.

2.3.3. Kompleks oluşturma

Sturm ve Kittel (1974); Ozaki (1973) ve Kazuo (1971) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCl_2 gibi bileşikler kullanarak oluşturdukları Ca-fruktoz kompleksleri ile fruktozu karışımdan izole etmeye çalışmışlardır. Fakat alınan verimin %10 ile %20 gibi düşük değerlerde olması, bu yöntemin glukoz ve fruktozun ayrılmasında etkili bir şekilde kullanılamayacağını göstermiştir (Kuptsevich et al., 1987).

2.3.4. Membran ile ayırma

Fruktozun fermentasyon ortamı ile glukozu fruktoz karışımından ayrılması ve saflaştırılması için membran kullanımı alışıla gelmiş sürelere alternatif olarak geliştirilmiştir. Membran ayırma teknolojisi; basınç farkı, konsantrasyon farkı ve elektriksel yük farkı gibi sürkleme kuvvetlerinin etkisiyle karışım halindeki bileşenlerin yarı geçirgen bariyerler kullanılarak birbirlerinden ayrılması olarak tanımlanmaktadır. Glukoz-fruktoz karışımının ayrılmasında iyon değiştirici membranlar, sıvı membranlar, katı ve yüklü membranlar olmak üzere üç tip membran konfigürasyonu kullanılmıştır.

2.3.4.1. İyon değiştirici membranlar

Bu tip membranlar yoğun veya mikrogözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikrogözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik, ya da katyonik membranlar olarak adlandırılırlar. Yüklü membranlarla ayırma işlemi, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir.

1979 yılında Singo ve ark., 1981 yılında ise Kalyanasundram ve ark. yaptıkları patent çalışmalarında, glukoz ve fruktoz karışımının ayrılması için iyon değiştirici membranları kullanmışlardır. Kullanılan bu metot komplike ekipman gereksinimi ve yüksek enerji tüketiminden dolayı oldukça pahalı bir metottur (Kuptsevich et al., 1987).

2.3.4.1.a. Katı ve sıvı membranlar

Kim 1983 yılında selüloz asetat (CA) ve polivinilalkol (PVA) katı membranlarını kullanarak yaptığı çalışmada, glukoz ve fruktozun farklı geçirgenliklere sahip olduğunu tespit etmiştir. Glukoz çözeltiye eklenen NaCl, NaHSO₃ ve Na₂CO₃ tuzları ile kuvvetli kompleksler oluşturmuş; membranların seçici geçirgenliğinden yararlanılarak, fruktoz oluşan glukoz komplekslerden uzaklaştırılmış ve fruktozca zengin karışım elde edilmeye çalışılmıştır. Kim'in çalışmalarını, ters-ozmoz (Chang, 1985) tekniği kullanılarak yapılan çalışmalar izlemiştir. Yapılan bu çalışmalarda katı membranlar yüksek kararlılık gösterirken, glukoz ve fruktoz için yüksek seçicilik sağlanamamıştır.

1986 yılından itibaren ise glukoz - fruktoz karışımının ayrılmasında sıvı membran yöntemi kullanılmaya başlanmıştır (Castro and Sanz, 2007). Sıvı membranlar, sulu faz ve sulu fazdaki bir maddenin içine aktarıldığı organik fazdan oluşmuştur. Sıvı membranlarla ayırma işleminde iki mekanizma kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi basit difüzyon veya Tip 1 membranıdır. Burada ayrılacak olan dış fazdaki madde, membranın yağ fazında dağılır ve iç faz olarak adlandırılan fazda derişik asit veya bazla geri kazanılır. İkinci tip taşınma mekanizması (Tip 2) ise bir taşıyıcı yardımıyla ayrılmayı içerir.

Smith ve Riggs (1998) yaptıkları patent çalışmasında, fruktozca zengin mısır şurubu üretimi için fruktozu glukozdan plastize edilmiş sıvı membranları ile ayırmayı denemişlerdir (Castro and Sanz, 2007). Luccio (2000) ise taşıyıcı olarak boronik asiti kullanmış ve glukozun etanole dönüştüğü fermantasyon ortamından fruktozu ayırmayı amaçlamıştır (Luccio et al., 2000).

Sıvı membranlar, basitlik, seçicilik, esneklik, az işlem basamakları içermesi, küçük hacim ve düşük enerji tüketimi gibi avantajlara sahip olmalarına rağmen yapılan çalışmalarda membran stabilitesi problemlerinden ötürü ayrılma tam olarak sağlanamamıştır (Luccio et al., 2000).

2.3.5. Süperkritik sıvı ekstraksiyonu

Bu ayırma metodunda, süperkritik sıvı özelliği gösteren maddeler çözücü olarak kullanılmaktadır. Süperkritik sıvı, termofiziksel özellikleri bakımından sıvı ve gaz arasında olup sıvı çözücülerin sahip olduğu çözme gücü ile birçok maddeyi çözebilirken aynı zamanda gazlara yakın difüzyon katsayısı özelliğiyle de çözünen maddeyi hızlı bir şekilde yaymaktadır. Süperkritik sıvı ekstraksiyonunda en yaygın olarak kullanılan çözücü karbondioksittir (CO_2).

Şekerlerin süperkritik çözücü olan CO_2 'de çözünürlüğü çok azdır, fakat alkol eklendiğinde çözünürlük farkedilir derecede artmaktadır (Castro and Sanz, 2007)

D' Souza (1986) ilk defa bu yöntemle, CO_2 ve etanol kullanarak glukoz-fruktoz sulu çözeltiden şekerleri ayırmayı başarmış ancak daha sonraki yıllarda glukoz ve fruktozun ayrılmasında bu yöntemle ilerleme kaydedilmemiştir.

2.3.6. Adsorpsiyon

Sıvı ya da gaz bir çözücünün katı ya da nadiren sıvı bir adsorbent üzerine tutulması veya atomik bir film oluşturulması olayına adsorpsiyon denir. Ayrılacak maddeler herhangi bir kimyasal bağlanma olmadan adsorbent üzerine fiziksel bağ ile tutunurlar. Bu fiziksel bağ dipol-dipol çekimi, van der Waals kuvvetleri ya da elektrostatik kuvvetler olabilir. Yüzey geriliminde de olduğu gibi adsorpsiyon yüzey enerjisinin bir sonucu olup genelde zayıf ve tersinir bir bağlanma gözlenir.

Sıvı ya da gaz fazındaki yığın akışkan içerisindeki moleküllerin adsorbent üzerine adsorpsiyonunda moleküller önce adsorbent partikülün etrafındaki akışkan filmi geçerek adsorbent yüzeyine ulaşırlar. Bu transfer esnasında önemli rol oynayan iki faktör moleküllerin akışkan içerisindeki difüzyon hızı ve akışkanın adsorbent etrafındaki hidrodinamiğidir. Yüzeye ulaşan moleküller daha sonra adsorbent porları içerisine difüzyon hızıyla girer ve por yüzeyine tutunurlar.

Adsorpsiyon genelde izotermilerle tanımlanır. Adsorpsiyon izotermi denen sonuç fonksiyon, sabit sıcaklıkta dengede çözelti fazında kalan çözünen derişimine karşı birim adsorplayıcı madde başına adsorblanan madde miktarının grafiğe geçirilmesiyle elde edilir. Genel olarak adsorbentin birim ağırlığı başına adsorbe

olan madde miktarı artan derişimle artmasına rağmen lineer bir değişim yoktur. En çok kullanılan izotermiler Lineer, Freundlich ve Langmuir izotermileridir.

Lineer Adsorpsiyon Modeli

$$q_{den} = K.C^* \quad (2.1)$$

q_{den} = Denge de adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, $mg_{adsorplanan}/g_{adsorbent}$

C^* = Adsorpsiyondan sonra adsorbent ile dengedeki çözeltinin derişimi, $mg_{adsorplanan}/ml_{çözelti}$

K = Lineer adsorpsiyon sabiti, $ml_{çözelti}/g_{adsorbent}$

Langmuir Adsorpsiyon Modeli

Langmuir modelinde homojen ve düzgün yüzeylere tutunan yığın akışkandaki moleküller doygun tek bir tabaka oluşturur. Adsorbent yüzeyinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri aynı enerji düzeyindedir.

$$q_{den} = \frac{Q_0.C^*}{K + C^*} \quad (2.2)$$

q_{den} =Denge de adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, $mg_{adsorplanan}/g_{adsorbent}$

C^* =Adsorpsiyondan sonra adsorbent ile dengedeki çözeltinin derişimi, $mg_{adsorplanan}/ml_{çözelti}$

K =Langmuir adsorpsiyon sabiti, $mg_{adsorplanan}/ml_{çözelti}$

Q_0 =Tek tabakalık adsorpsiyon için adsorbent ağırlığı başına adsorplanabilecek en yüksek madde miktarı, $mg_{adsorplanan} / g_{adsorbent}$

Freundlich Adsorpsiyon Modeli

$$q_{den} = K_F.(C^*)^{\frac{1}{m}} \quad (2.3)$$

Heterojen enerji düzeyleri için ifade edilen bu modelde K_F ve m adsorpsiyon kapasitesini ve şiddetini gösteren sabitlerdir.

İzoterm eğrileri, adsorbent ile karışımdaki bileşenlerin arasındaki etkileşimlerin belirlenmesi, uygun adsorbentin seçimi ve kromatografik ayırma işleminin dizaynı

açısından önemli eğrilerdir. İzoterm eğrileri deneysel olarak belirlenebilirler. Adsorpsiyon izoterm ölçüm metotları statik ve dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Statik metot kesikli kap ve adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemlerini; dinamik metot diğer adıyla kromatografik metot ise frontal analiz yöntemini içermektedir. Statik metot en güvenilir metot iken, ölçümler uzun zaman almaktadır. Bu yüzden ölçümlerin daha hızlı alındığı frontal analiz yöntemi en çok tercih edilen metotlardan biridir.

Frontal analiz tekniği hem analitik hemde proses uygulamalarında kullanılan kromatografik tekniklerden biridir. Frontal analiz tekniğinde A ve B bileşenlerinden oluşan karışım bütün proses süresince kolona sürekli olarak beslenir. Adsorbentin doymasından sonra en az alıkonan bileşen A, saf halde keskin front ile kolonu terk eder. Saf A bileşeninden oluşan kısım tamamen yıkandıktan sonra, A ve B bileşenlerini içeren keskin front kolondan ayrılır (üç bileşenli karışım için bu kısımda her üç bileşende bulunur). Bu tekniğin olumsuz tarafı kromatografinin asıl amacı olan farklı türlerin birbirinden izolasyonuna izin vermemesidir.

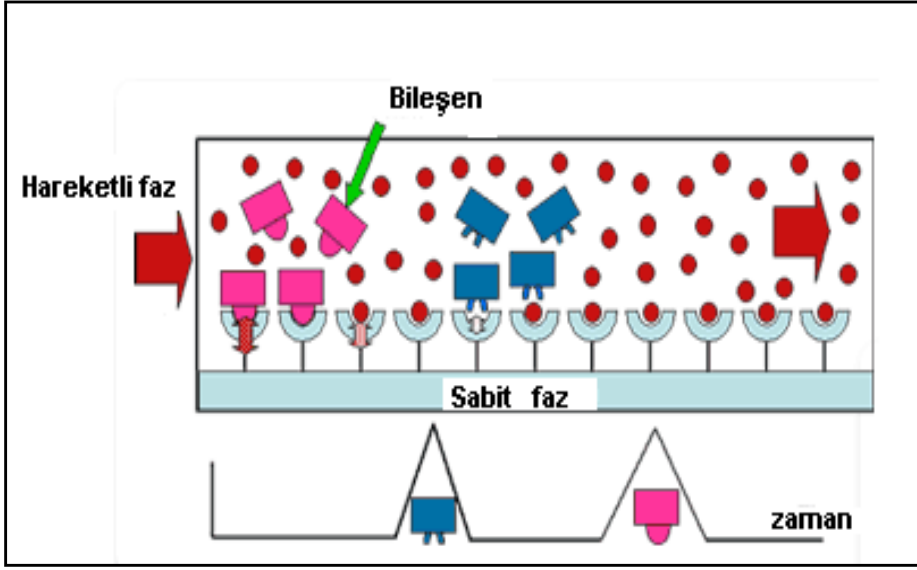
Glukoz ve fruktoz izoterm eğrilerinin belirlenmesi için frontal analiz metodunun (Carta, 1988; Lewandowski, 1992; Beste, 2000; Vente, 2005) ve diğer metodların (Azevedo, 2000; Vente, 2005; Gramblicka, 2007) kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır (Nowak, 2007). Endüstriyel ölçekte şekerin ayrılması 60 °C'de ve 500 kg/m³ konsantrasyon değerlerinde yapılmaktadır. Bu yüzden endüstriyel ölçekte yapılan izoterm çalışmaları da bu koşullar altında gerçekleştirilmiştir. (Vente, 2005). Carta (1988) yüksek konsantrasyon içeren şeker karışımının Sürekli Annular Kromatografi sisteminde ayrılmasında, frontal analiz yöntemini kullanmış ve glukoz ile fruktozun adsorpsiyon dengesini lineer izoterm modeli ile açıklamıştır (Carta, 1988). Beste (2000) aynı yöntemle glukoz ve fruktoz konsantrasyonunun 300 kg/m³ ve 500 kg/m³, sıcaklığın 25–80 °C olduğu koşullarda, her iki şekerinde adsorpsiyon izotermelerini non-lineer davranış gösteren Ching modeli ile açıklamıştır (Beste, 2000).

Azevedo ise Hareketli Yatak Benzetimli Kromatografi sistemi (Bölüm 2.3.7.2.a) ile fruktoz şurubunu saflaştırdığı çalışmasında, kolon doygunluk metodu (column saturation method) ile glukoz ve fruktozun adsorpsiyon izotermelerini belirlemiştir. Ca formunda Dowex Monosphere 99CA/320 reçinesi kullanılarak, konsantrasyon

aralığının 0–30 g/l, sıcaklığın 30 °C’da tutulduğu izoterm deneylerinde her iki şekerinde adsorpsiyon izotermelerinin lineer davranış gösterdiği belirtilmiştir (Azevedo, 2000). Vente (2005) glukoz, galaktoz, fruktoz, sukroz ve laktoz şekerlerinin izoterm ölçümlerini endüstriyel şartlar altında (sıcaklık 60 °C ve şeker konsantrasyonu 400 g/L) hem frontal analiz hem de statik desorpsiyon yöntemini kullanarak gerçekleştirmiştir. Çalışmada ayrıca elde edilen izotermelerle Ca, K ve Na formundaki Dowex 50 WX4–400 reçinesinin, şekerlerin adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiş ve izotermelerin non-lineer izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca frontal analiz yönteminin de en iyi izoterm belirleme yöntemi olduğu belirtilmiştir. Desorpsiyon metodu zaman almasının yanı sıra saçılan izoterm eğrileri vermiştir (Vente, 2005). Ca katyonu diğer katyonlara göre fruktoz için daha fazla seçicilik göstermiştir. Sadece statik metod kullanılarak yine endüstriyel şartlarda izoterm çalışmaları yapan Gramblicka (2007), Dowex Monosphere 99CA/320, Amberlite CR 1320 Ca, Lewatit S 2568, Diaion UBK 530 reçineleri ile tek bileşenli (glukoz, fruktoz, sukroz) ve çok bileşenli şekerlerin izoterm eğrilerini belirlemiş ve sukroz haricindeki şekerlerin adsorpsiyon dengesinin lineer izoterm modeline uyduğunu gözlemlemiştir. Ca formundaki Dowex Monosphere 99CA/320 ve Amberlite CR 1320 reçinelerin yüksek seçiciliklerinden ötürü şekerler için uygun adsorbentler olduğu açıklanmıştır (Gramblicka, 2007). Hem statik hemde dinamik metodu karşılaştıran Nowak (2007) ise glukoz, fruktoz ve sukrozun izoterm eğrilerini anti-Langmuir davranışı ile açıklamıştır. Sonuç olarak katyon değiştirici reçineler ile yapılan çalışmalarda glukoz ve fruktozun adsorpsiyon dengesi lineer izoterm modeli ile açıklanmış, ancak literatürde yüksek glukoz ve fruktoz konsantrasyonlarında lineer davranışın geçerli olmadığına (Ching et al., 1987) ilişkin bazı çalışmalara da yer verilmiştir (Nowak, 2007).

2.3.7. Kromatografik sistemler

Kromatografik ayırmada ayrılmak istenen karışım taşıyıcı akışkan faz içerisinde sabit fazdan geçirilir ve karışım içerisindeki maddeler sabit faza olan bağıl ilgilerine göre beslendikleri kolonu farklı sürelerde terk edip birbirlerinden ayrılırlar (Şekil 2.3). Bu teknik ile bir karışım bileşenlerine ayrılabilirdiği gibi aynı zamanda her bileşen için niceleyici tahminlerde de bulunulabilir.



Şekil 2.3. Kromatografinin çalışma prensibinin şematik gösterimi

Kromatografi preparatif ya da analitik olabilir. Preparatif kromatografi karışımdaki maddeleri daha sonra kullanmak amacıyla ayırmayı amaçlarken, analitik kromatografi daha düşük miktarda maddelerle çalışır ve karışım içerisindeki analitlerin miktarını ölçmeyi hedefler.

Fruktozca zenginleştirilmiş mısır şurubu üretimi için, glukoz-fruktoz karışımının ayrılmasında en yaygın olarak kullanılan ayırma tekniği kromatografik ayırmadır. Bu teknik diğer ayırma tekniklerine göre daha hızlıdır, daha az enerji harcamaktadır ve daha az atık oluşturmaktadır. Fruktoz ile glukozun ayrılması işlemi kromatografik ayırma tekniklerinin temelini oluşturmaktadır. Bu kromatografik teknikler; iyon değişim kromatografisi ile sürekli ya da yarı-sürekli sistem kromatografisi olarak iki ana başlık altında toplanabilir.

2.3.7.1. İyon değişimi kromatografisi

İyon değişimi kromatografisinde karışım halindeki maddelerin ayrılması, maddelerin hareketsiz fazı meydana getiren iyon değiştiriciye bağlanması ile sağlanır. Her iyon türü teker teker ortamdaki elüent ile sürüklenerek ayrılır. İyonları hareketsiz fazdan sökmek için gerekli şartlar türün elektriksel özelliklerine bağlı olduğundan ve türlerin elektriksel özellikleri de birbirinden farklı olduğundan ayrılma sağlanmış olur.

İyon değişimi kromatografisi ile glukoz ve fruktoz karışımının ayrılması için yapılan çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan teknikler zeolitler, anyon değiştirici reçineler ve katyon değiştirici reçinelerle yapılan ayırma işlemleridir.

2.3.7.1.1. Zeolitler ile yapılan kromatografik ayırma

Zeolitler, kristal yapıları ve kimyasal özellikleri nedeniyle günümüzde endüstride hammaddeler arasında çok önemli yere sahiptirler. Zeolitler homojen, sıkı, sağlam, mikro gözenekli malzemelerdir. Bu özellikleri ile zeolitler seçimli adsorpsiyon, moleküler elek ve katalitik kullanım alanları gibi uygulamalar da tercih edilirler.

Zeolitlerin glukoz ve fruktoz karışımının ayrılmasında kullanılması üzerine birçok kromatografik ve kesikli sistem çalışmaları bulunmaktadır. Glukoz ve fruktozun büyük moleküler yapıya sahip olmalarından dolayı, kromatografik çalışmalarda çoğunlukla geniş gözeneklere sahip X ve Y tipi zeolitler tercih edilmiştir (Heper, 2007)

Ruthven ve ark. (1987) yaptıkları kolon çalışmalarında, glukoz ve fruktozun ayrılmasında zeolitlerin ve reçinelerin performanslarını karşılaştırmış ve Ca formundaki reçinelerin glukoz ve fruktoz için en iyi adsorpsiyon seçiciliği gösterdiğini belirlemişlerdir. Aynı alışmada CaY zeolitinin düşük kütle aktarım direnci avantajına sahipken, CaX zeolitinin bu iki şeker için hiçbir seçicilik özelliği göstermediği görölmüştür.

Cheng (1992) alışmalarında, zeolitlerle doldurulmuş izotermal kolonlar kullanmış ve Na, K, Ba ve Ca gibi iyonlar kullanarak fruktoz ve glukozun ayrılması üzerine çalışmalar yapmıştır. Çalışmalarda özücü akış hızının, sıcaklığın, enjekte edilen karışım konsantrasyonunun ayırma üzerine etkileri incelenmiştir.

Zeolitlerle yapılan kromatografik kolon çalışmaları sonucunda Na-X tipi zeolitlerin glukoz seçici, K-X ve bazı katyonik formlardaki (Ca-, K-, Ba-,Sr-) Y tipi zeolitlerin ise fruktoz seçici olduğu bulunmuştur. Yüksek fruktoz seçiciliğinden ötürü Ca-Y tipi zeolit üzerine de birçok araştırma yapılmıştır (Heper, 2007).

Yapılan bazı kesikli kap çalışmalarında ise glukoz ve fruktozun adsorpsiyon kinetiği de incelenmiştir. Buttersack (1993) Y tipi zeoliti kullandığı çalışmasında, Henry sabitlerini hesaplamış, zeolitinin Si/Al oranının fruktoz seçiciliğini etkilediğini

belirlemiş fakat adsorpsiyon kapasitelerinden bahsetmemiştir. Schöllner (1993) ise Na-X ve Na-Y zeolitleri ile denemeler yaparak, Ca iyonunun miktarının arttırıldığında adsorplanan fruktoz miktarının da arttığını açıklamıştır (Heper, 2007).

2.3.7.1.2. Anyon değiştirici reçineler ile kromatografik ayırma

Anyon değiştirici reçineler ile yapılan ayırma işlemleri çoğunlukla 40–60 °C sıcaklıkta ve Dowex I tipi bisulfit veya sulfit formundaki reçineler ile geręekleřtirilmiř ve glukozun, anyonlar tarafından kolonda tutulurken, fruktozun mobil faz ile kolondan atıldığı gözlemlenmiştir. Bu sistemde sulfit yapısından ötürü oluşan safsızlıkların giderilmesi için çalışmalarda OH-formunda anyon değiştirici kolonlar da kullanılmıştır. Başka bir çalışmada ise anyon değiştirici reçineler, sodyum ve hidrojen formundaki katyon değiştirici reçineler ile karışım halinde kullanılmıştır (Kuptsevich et al., 1987).

Anyon değiştirici reçinelerin endüstriyel alanda kullanılamamasının nedenleri; kararlılıklarının düşük olması ve istenilen saflık derecesinde fruktozun elde edilememesidir (Grushka, 1987).

2.3.7.1.3. Katyon değiştirici reçineler ile kromatografik ayırma

Büyük ölçekli kromatografik sistemlerde, şekerlerin ayrılması için kullanılan en yaygın ayırma ortamı alkali metal katyonlarını içeren sülfolanmış çapraz-bağlı stiren divinilbenzen (DVB) reçineleridir. Ag, Sr ve Na formlarında Dowex 50-X-4 katyonik reçinesi ile yapılan ayrılma çalışmalarında, Na formu glukoz ve fruktozun ayrılmasında etkili olmaz iken, Sr ve Ag formundaki reçineler tam tersi etki göstermiştir. Farklı formlardaki katyon değiştirici reçinelerin etkileri karşılaştırıldığında, Ca formundaki katyon değiştirici reçinelerinin glukoz ve fruktozun birbirinden ayrılma işlemi için en uygun reçineler olduğu saptanmış (Kuptsevich et al., 1987) ve bu reçinelerin fruktoz/glukoz seçiciliğinin 1.3 ile 3.9 aralığında olduğu belirtilmiştir (Vente, 2005). Endüstriyel ölçekte de, şekerlerin saflaştırılması için en yaygın olarak kullanılan reçinelerin Ca formundaki katyonik reçineler olduğu görölmektedir. Bu reçineler, sırası ile iki farklı ayırma mekanizmasına göre çalışmaktadırlar. İlk olarak moleküler bir elek görevi görerek büyük moleküllerin reçineye girmesini engellemekte ikinci olarak da, şeker-Ca

kompleksinin kararlılığından oluşan farklılıktan yararlanarak ayırma işlemini tamamlamaktadırlar. Fruktoz ve galaktoz gibi şekerler Ca^{+2} iyonu ile kuvvetli kompleksler oluşturabilirken, glukoz ve sukroz gibi şekerler de bu söz konusu değildir (Rodrigues, 2008).

Ca formunda reçineler kullanılarak yapılan ilk çalışmalar 50-70 °C da, %2 veya %8 DVB içeren Dowex 50 tipi reçinelerle gerçekleştirilmiş bu çalışmayı Duolite C 20X4, Amberlite IR-120 B, Permutit Q ve Duolite C25 gibi diğer katyon değiştirici reçinelerin kullanıldığı çalışmalar takip etmiştir (Kuptsevich et al., 1987).

Brost (1977), katyon değiştirici reçineler kullanarak karbonhidratların analizi için bir sıvı kromatografisi sistemi geliştirmiştir. Bu sistemle dekstroz, fruktoz ve diğer sakkaritlerin başarılı bir şekilde ayrılması sağlanmış ve aynı zamanda bu şekerlerin analizi otomatik olarak gerçekleştirilmiştir.

Ghim ve Chang (1982), Dowex-1-X-8 (anyonik reçine) ve Dowex 50W-X-8 (katyonik reçine) reçineleri ile doldukları farklı boyutlardaki kolonlarla, glukoz ve fruktozun adsorpsiyon seçicilikleri üzerine kesikli sistem çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada anyonik reçinelerde glukozun, katyonik reçinelerde ise fruktozun adsorpsiyon kapasitesinin fazla olduğu bulunmuştur.

Matijasevic (1997), Lewatit MDS 1368 reçinesini kullanarak yaptığı kolon çalışmasında glukoz ve fruktozun elüsyon profillerini analiz ederek kolon yüksekliği, besleme konsantrasyonu gibi parametrelerin ayrılma üzerine etkilerini incelemiştir.

Adachi (2000) çalışmasında, tekli kolonda Ca formundaki farklı DVB oranları içeren reçineler kullanarak glukozun ve fruktozun görünür dağılım katsayılarını ölçmüş ve çalışma sonunda glukozun konsantrasyonu arttırıldığında dağılım katsayısının arttığı, fruktozun ise dağılım katsayısının artan konsantrasyon ile azaldığı saptanmıştır.

Eid (2006) yaptığı kolon çalışmalarında, Ca formunda kullandığı Dowex reçinesi ile glukoz ve fruktozun ayrılmasını incelemiş ve kolonda glukozun tutunma süresinin fruktozdan daha kısa olduğunu tespit etmiştir.

Azevedo ve ark. (2007) ise Dowex Monosphere 99CA/320 ve Diaion UBK 555 reçineleri ile yaptıkları çalışmada sabit yatak kromatografisi kullanarak iki şekerin ayrılmasını incelemişler ve oluşturulan matematiksel model ile ikili karışımın kinetik parametrelerini tahmin edilmişlerdir. Çalışmada fruktoz ve glukoz için Dowex reçinesinin seçiciliğinin Diaion UBK 555 göre daha fazla olduğu saptanmıştır.

Kromatografik sistemlerin basit ve ucuz olmaları, kromatografik ortam ve eluentin kolaylıkla bulunabilmeleri geçmişten bugüne kadar bu sistemin yaygın biçimde kullanılabilirliğini sağlamıştır. Ancak günümüzde adsorbent yatağından verimli bir şekilde yararlanılamaması, yüksek miktarlarda reçineye ihtiyaç duyulması ve en önemlisi de kesikli bir işlem olması nedeniyle bu tekniğe alternatif sürekli sistem kromatografi sistemi geliştirilmiştir.

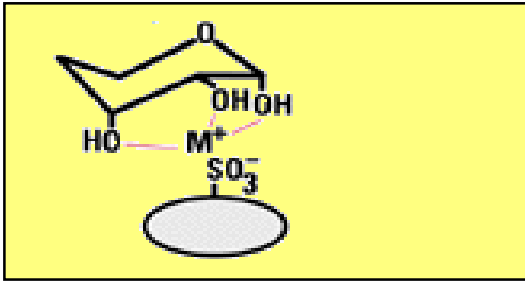
2.3.7.1.3.a. Glukoz ve fruktozun kalsiyum formunda reçinelere bağlanma mekanizması

Glukoz ve fruktozun ayrılması ve saflaştırılması için kullanılan en yaygın ayırma ortamı sülfolanmış çapraz-bağlı sitiren divinilbenzen katyon değiştirme reçineleridir (Paillat et al., 2000). Bu işlemin gerçekleştirilmesinde etkin olan mekanizmalar ligand değiştirme, iyon değiştirme, iyon ayırma, hidrofobik etkileşimler ve Van der Waals kuvvetleridir. Ayrılmanın verimi parçacık boyutu, çapraz-bağ, kapasite, iyonik durum ve şeker moleküllerinin eluent ile etkileşimi gibi bazı fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlıdır.

Glukoz ve fruktozun Ca formunda kuvvetli asidik katyon değiştirici reçineler ile ayrılması; ligand değişimi mekanizması ile gerçekleşmektedir. Ligand değişiminde, reçinenin metal iyonları (M^+) ile şeker moleküllerindeki hidroksil grupları arasında iyon etkileşimi gerçekleşir. Bu etkileşim metal iyonları çevresindeki hidrasyon kürelerindeki su moleküllerinin değişimi ile oluşur. Şeker moleküllerindeki hidroksil grubunun sayısı ve dizilimi kompleks oluşumunu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Glukoz ve fruktoz moleküllerinin konformasyonları ise hidroksil grupları ile hangi derecede kompleks oluşturabileceklerini belirler (Carta et al., 1988, Rodriques et al., 2008).

Glukoz ve fruktoz halkalı yapıya (piranoz) sahip şekerlerdir ve çözeltilerde α , β olarak iki farklı anomer şeklinde bulunurlar. Bir şekerin α veya β anomerleri bir çözeltinin

içinde birbiriyle denge içerisinde ve birbirine dönüşebilir. Saf D-glukoz çözeltisi suya konulduğunda kendiliğinden %64 β -piranoz ve %36 α -piranoz karışımı halinde dengede kalır iken D-fruktoz %68–76 β -piranoz ile dengededir. Goulding (1975) hidroksil gruplarının sahip oldukları aksiyal ve ekvatoriyal dizilimlerin kalsiyum iyonlarıyla oldukça kararlı şelatlar oluşturduğuna da dikkat çekmiştir (Carta et al., 1988). β -D-glukoz yapısının aksiyal ve ekvatoriyal dizilimi yok iken, α -D-glukoz ve α -D-fruktoz birer tane, β -D-fruktoz iki tane aksiyel ve ekvatoriyal dizimlere sahiptirler. Bu nedenle β -D-fruktoz en fazla adsorplanan bileşendir ve dağılım katsayısı α -D-glukoz'dan iki kat daha fazladır. β -D-glukoz yapısının ise reçineye bağlanma derecesi daha azdır (Carta et al., 1988). Şekil 2.3'de görüldüğü üzere D-fruktoz daha fazla sayıda hidroksil yapısına sahip olduğu için sülfolanmış çapraz-bağlı sitiren divinilbenzen katyon değiştirme reçineleri ile daha kuvvetli bağlar yapabilmektedir



Şekil 2.4. Glukoz ve fruktozun Ca formundaki katyonik reçineye bağlanma mekanizması

2.3.7.2. Sürekli kromatografi sistemi

Kompleks ve çok bileşenli karışımların bileşenlerine ayrılması söz konusu olduğunda sıvı kromatografisi genellikle tek seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun sebepleri ise tekniğin herkes tarafından kabul görmesi, çok yönlü oluşu ve yüksek çözünürlük yeteneğine sahip olmasıdır. Fakat preparatif ölçekte kolonun kapasite/yüklenebilirlik durumu ve dolayısıyla verimi kromatografik işlemler için kısıtlayıcı faktör teşkil etmektedir. Kromatografik ayırma proseslerinin büyük ölçeğe adaptasyonu ve besleme enjeksiyonu ile ürün uzaklaştırma işlemlerinin sürekli hale getirilmesi fikri ise endüstride kullanılabilirliklerini ortaya koymaktadır.

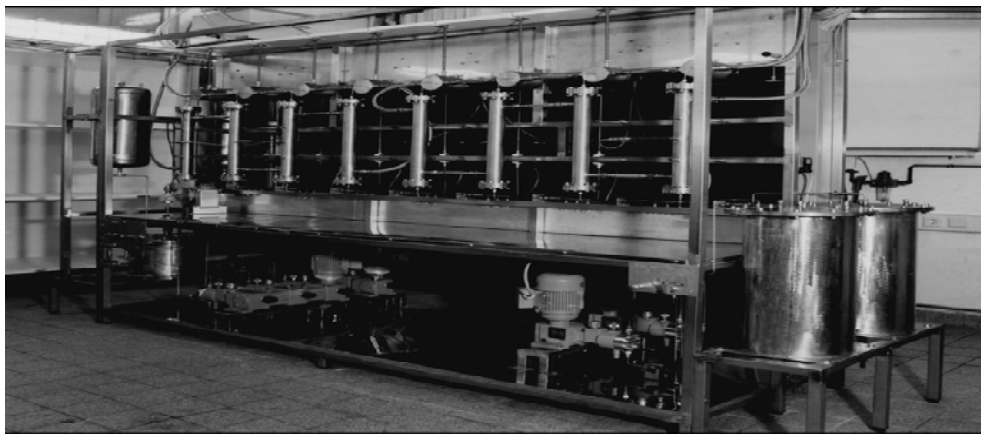
Glukoz ve fruktozun ayrılması için yarı-sürekli sistemler üzerine geliştirilen metotlara örnek olarak; Ca formunda sülfonik asit katyon değiştirme reçinesi

kullanılarak geliştirilen modellenmiş hareketli yatak (modelled moving bed), akışkan yatak (fluidised bed), döngüsel zonal ayırma (cyclic zonal separation) ve hareketli giriş (moving inlet) verilebilir (Kuptsevich et al, 1987). Bu metotlar zamanla yerini sürekli ayırmanın yapılabildiği Hareketli Yatak Benzetimli Kromatografi (Simulated Moving Bed (SMB)) ve Sürekli Annular Kromatografi (Continuous Annular Chromatography (CAC)) sistemlerine bırakmıştır.

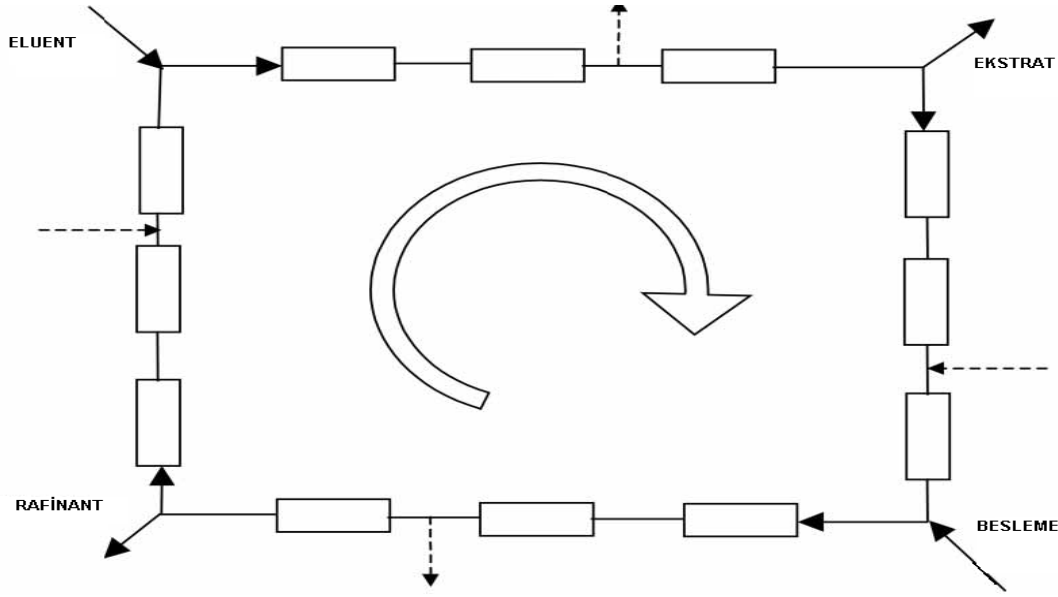
2.3.7.2.a. Hareketli yatak benzetimli kromatografi

Hareketli Yatak Benzetimli Kromatografi, 1968 yılında ilk defa United Oil Products (UOP) tarafından geliştirilmiştir. SORBEX sistemi olarak da adlandırılan bu sistem ilk olarak petrokimya sanayisinde ardından ise şeker saflaştırma işlemlerinde kullanılmıştır. Yüksek fruktoz içeren mısır şurubunun eldesi sonucu ortaya çıkan glukoz ve fruktozun ayrılması için temeli SORBEX sistemine dayalı SAREX sistemi geliştirilmiştir (Rodrigues et al., 2005).

Bu sistem; seri halde bağlanmış kolonlarda, örneklerin ters akımlı adsorpsiyonu tekniği ile ayrılmasına dayanır. Adsorbent yatağı hareket ediyormuş gibi simule edilen bu sistem, her biri en az tek kolondan oluşan dört bölgeye (zone) ayrılmıştır. Besleme ve eluent farklı iki porttan verilir, ekstrakt ve rafinat ise sistemden yine iki ayrı porttan toplanır. Kolonlar otomatik olarak açılıp kapanabilen vanalara bağlıdır. Sistemde enjeksiyon ve toplama noktaları sabit zaman aralıklarında senkronize olarak yer değiştirerek aslında sabit olan adsorbent yatakları hareket ediyormuş gibi simule edilirler.



Şekil 2.5. Hareketli Yatak Benzetimli kromatografi cihazı



Şekil 2.6 Hareketli Yatak Benzetimli kromatografinin şematik çalışma prensibi

SMB sistemi kullanılarak glukoz ve fruktoz karışımının ayrılması üzerine yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Çalışmalarda iyon değiştirici reçineler veya zeolitler kullanılmıştır. Bu çalışmaların dizaynında kolon boyutu, kolon sayısı, eluent ve besleme akış hızları, değiştirme (switching) zaman aralığı gibi parametreler bilgisayarlı simülasyon ortamında değiştirilir (Castro and Sanz, 2007).

Hoshimoto (1983) tarafından Ca formundaki zeolit Y (CaY) ile hareketli yatak benzetimli kolon sisteminde glukoz ve fruktozun ayrılması gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan matematiksel model ile deneysel çalışmalar karşılaştırılmış ve CaY zeolitinin fruktoz için seçici adsorpsiyon özelliği gösterdiği açıklanmıştır.

Matijasevic (1999), yarı-kesikli ters-akımlı adsorpsiyon sistemi ile glukoz ve fruktozun ayrılmasında seri halde bağlanmış ve içleri Lewatit MDS 1368 ile dolu dört kolon kullanmıştır. Sistemde başarılı bir ayırma işleminin gerçekleşmesi için eluent/besleme oranının yüksek oranlarda olması gerektiği belirtilmiştir.

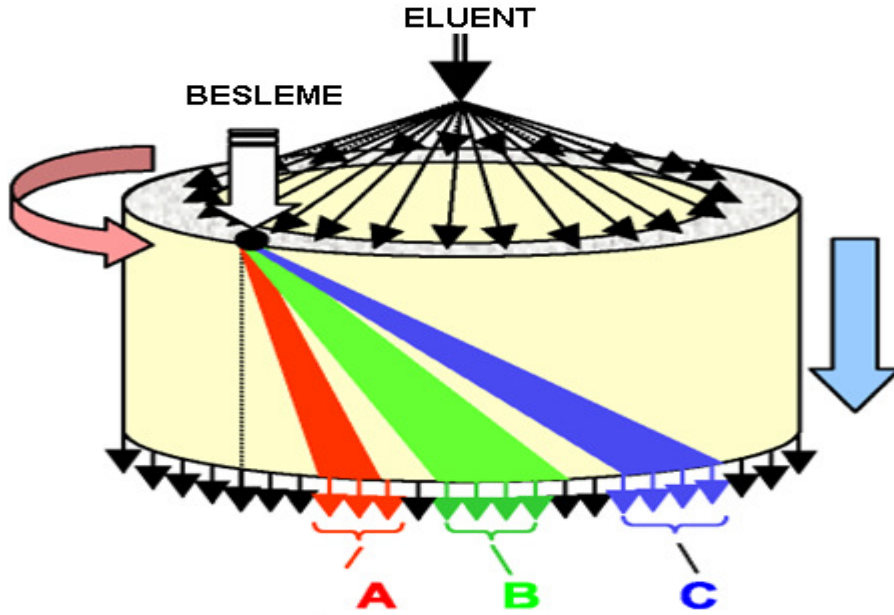
Ca formunda Dowex 50W-X12 reçinesini kullanılarak yüksek konsantrasyondaki fruktoz şurubunu saflaştırmak isteyen Lee (2002) ise, başarılı bir saflaştırma işlemi için iki bölümden oluşan SMB sistemini önermiştir.

Azevedo ve Rodriques (2005), dört bölümden ve Dowex Monosphere Ca99/320 ile doldurulmuş 12 kolondan oluşan SMB sistemiyle glukoz ve fruktozun %90 saflıkla ayrılmasını gerçekleştirmişlerdir.

Hareketli Yatak Benzetimli Kromatografi sistemi, sürekli kromatografinin avantajlarını içinde barındırmasından ötürü yüksek saflıkta fruktoz şurubunun eldesini mümkün kılmıştır. Fakat bunun yanında ikiden fazla bileşeni ayırma kapasitesine sahip değildir. Bu problemi yenmek amacıyla Azevedo ve Rodriques (2005), Lee (2002) seri halde kullanılabilen SMB sistemleri geliştirmişlerdir. Fakat bu sistemlerin dizaynı için gerekli olan ekipman maliyeti oldukça yüksek olup sistem daha da karmaşık hale gelmektedir.

2.3.7.2.b. Sürekli annular kromatografi

Sürekli Annular Kromatografi sistemi, SMB'nin tersine iki ya da daha fazla karışımları bileşenlerine ayırmak için kullanılan bir kromatografi türüdür. Bu sistemde hareketli ve sabit faz paralel şekilde hareket ederek tipik tek boyutlu ve kesikli kolon işlevi, sürekli ve iki boyutlu hale dönüştürülür.

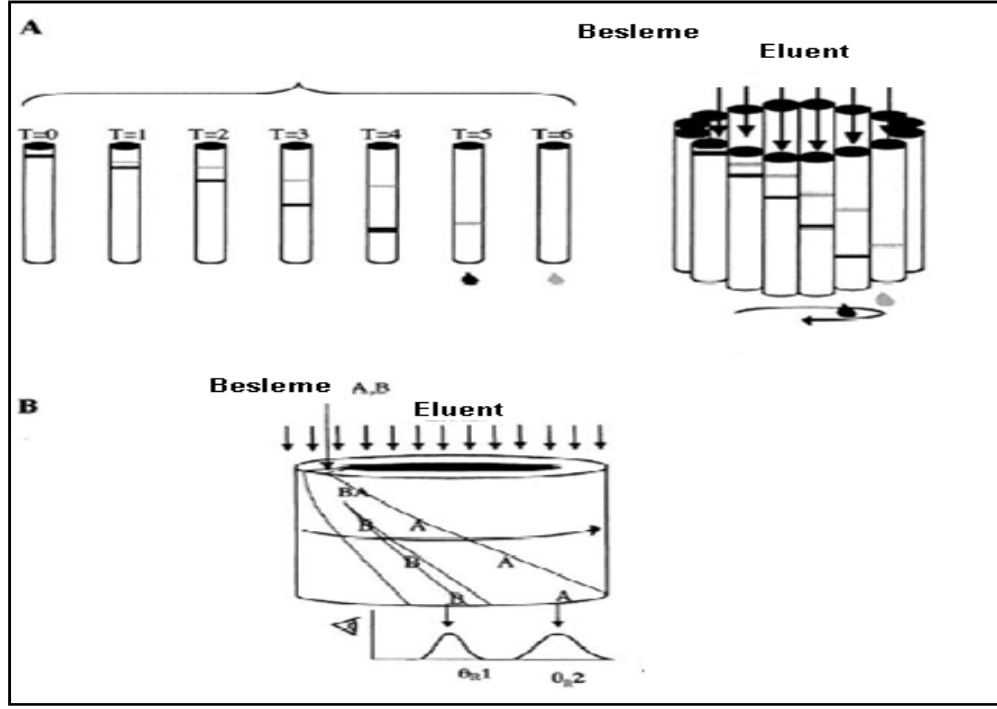


Şekil 2.7. Sürekli Annular Kromatografi sisteminin şematik gösterimi

Sürekli Annular Kromatografi sistemi Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Bu sistemde adsorbent, senkronize olarak dönen eşmerkezli iki silindir arasındaki boşluğa doldurulur. Eluent annulus boşluğuna düzenli bir biçimde dağıtılır ve yatağın alt

kısmına doğru eluentin akışı sağlanır. Ayrıştırılmak istenen besleme karışımı ise annular yatağının üst kısmındaki sabit bir noktadan sisteme beslenir. Bu sırada bütün yatak gövdesi düşey eksen etrafında yavaşça dönmektedir. Besleme karışımını oluşturan bileşenler, adsorbente karşı gösterdikleri farklı ilgilerden dolayı kolon boyunca farklı eğilimlere sahip yollardan ilerlerler ve besleme noktasına göre farklı açılardan kolonu terk ederler. Kolon içerisinde en az alıkonan bileşen besleme noktasına en yakın yerden kolonu terk ederken daha fazla alıkonan bileşenler dönüş yönünde artan açılarla kolondan ayrılırlar. Kısacası, Sürekli Annular Kromatografi, geleneksel kromatografinin tek boyutlu ve değişkin durumda çalışan proseslerinin yerini iki boyutlu ve yatışkın durumda çalışan proseslerin almasını sağlamıştır. Geleneksel kromatografide ayrıştırılan bileşenler kolonu farklı zamanlarda terk ederken bu sistemde farklı açılardan terk eder.

Sürekli Annular Kromatografi fikri ilk kez 1949 yılında Dr. A.J.P. Martin (1952 Nobel Kimya Ödülü) tarafından Dr. Tiselius ve Dr. Syngge ile yaptığı tartışmalardan sonra endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere ortaya çıkarılmıştır ve o zamandan bu yana bu sistemle ilgili çok çeşitli kavramsal tasarımlar ileri sürülmüştür (Uretschlager, 2002). Martin sürekli kromatografiyi temsil eden ve o zamanlar için bilinen tüm kromatografi türleri için uygulanabilir olan annular kromatografi sistemini tasarlamıştır. Bununla birlikte Martin, annular kolona alternatif olarak dairesel şekilde sıralanmış kolon dizilerini düşünmüştür. Aynı yıllarda Svensson (1955) da Martin' den bağımsız olarak tam tarif edilen sistemi yapmaya başlamıştır. Sistem, 36 adet tüpün (11mm I.D.) geniş ve yavaşça dönen bir daire etrafına sıralanmasından oluşmaktadır. Bu kolon topluluğu dönerken özel olarak tasarlanmış sıvı akış dağıtıcısı bir yandan yerçekimi kuvvetinin de yardımıyla her kolona eşit miktarda elüentin girmesini ve akışını sağlar diğer yandan da kolonların arasına sıvı kaçmasına engel olur. Bunların aksine besleme noktası ve ürün toplama noktaları sabit kalmaktadır. Kromatografik olarak ayrılmış bileşenler belirlenen toplama noktalarından sürekli şekilde alınır.



Şekil 2.8. Sürekli Annular Kromatografi sistemi ile ayırma işleminin şematik gösterimi. a) Kolon tabanlı ayırma, b) Annular kolon

1950'lerin ortalarında ise İsveçli bir grup sürekli kromatografik ayırma için kullanılabilecek cihazlar üzerine çalışmaya başlamış ve grup iki farklı kolon düzeni üzerine yoğunlaşmıştır. Birincisi Martin' in de tarif ettiği gibi annular boşluk içeren tek bir kolon ve ikincisi ise bir dairenin çevresi etrafında sıralanmış çok sayıda bağımsız kolondan oluşan bir sistemdir. Grubun deneylerinde karşılaştığı en büyük sorun düzenli bir akış elde edememeleri olmuştur. 1961'de Dinelli ve diğerleri preparatif boyuttaki gaz kromatografi sistemi için dönen bir silindirik tabaka üzerine monte edilmiş 100 adet sabit kolondan oluşan bir cihaz yapmışlardır. Gaz karışımlarının ayrılması için annular kromatografi sisteminin kullanılması ve tasarımı üzerine daha ileri boyuttaki teorik çalışmalar Giddings tarafından gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çoğu endüstriyel dolgu kolon uygulamalarının büyük çaplardaki akışlarda düzensizlikler sergilediği ve bunun da plaka yüksekliğinin artmasına ve çözünürlük kaybına sebep olduğu kanıtlanmıştır. Akış düzensizliklerinin önüne geçecek kadar küçük annulus aralığına sahip olmak şartıyla, sabit yatak ile aynı kesit alanına ve yatak yüksekliğine sahip bir döner kolon kullanılarak, proses için hiçbir çözünürlük kaybına uğramadan ölçek büyütme işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Giddings ayrıca kolon geometrisinden ve benzetilmiş (simulated) sürekli işlemlerde olduğu gibi besleme enjeksiyonu ile ürün

uzaklaştırma gibi zamana son derece bağılı değişkenlerin etkisinin olmasından dolayı sürekli bir işlemden proses kontrolünün çok daha kolay olduğuna dikkat çekmiştir.

Dinelli ve ark.'nın (1962) yaptığı çalışmalara benzer çalışmalar sıvı kromatografisi için Byalyi ve Ganitskii (1969) , Witcherle ve Coupek (1974) ve Dunilli ve Lilly (1972) tarafında tekrarlanmıştır. Ayrıca Fox (1969) ile Moskvin ve çalışma grubu (1974, 1975) Şekil 2.8'de gösterilen kromatografiye benzer kromatograflar yapmışlardır. Büyük ölçekli çalışmalara izin veren asıl büyük gelişme ise yerçekimi ile akış sağlayan önceki cihazlara basınçlandırma sistemlerinin takılması ile sağlanmıştır. İlk başarılı örnek 1974 yılında Scott ve ark. tarafından ORNL 'de (Oak Ridge National Laboratory) geliştirilmiştir. İlk deneylerde mavi dekstran 2000 ile kobalt klorür büyüklükçe ayırma reçinesinde, nikel-kobalt iyonları da iyon değiştirme reçinesinde birbirinden ayrılmıştır. Günümüze kadar Sürekli Annular Kromatografi ile gerçekleştirilen prosesler ile ilgili çok çeşitli ilerlemeler kaydedilmiştir.

Protein yapılarının (Bloomingburg, 1991), karbonhidratların (Howard, G. Carta, C. H. Byers, 1988), (H. J. Bart, R. C. Messn böck, C. H. Byers, A. Prior, 1996), (H. J. Bart, A. Prior, J. Wolfgang, 1997), (H. J. Bart, W. A. Prior, 1998) aminoasitlerin (J. P. De Carlill, G. Carta, C. H. Byers, 1990) ayrılması ve BSA'nın (Bovin Serum Albumin) saflaştırılması (K. Reissner, A. Prior, J. Wolfgang, H.J. Bart, C. H. Byers, 1997) gibi birçok çalışmada annular kromatografi sistemi kullanılmıştır (Uretschlager, 2002).

Günümüzde biyoteknolojik proseslerde, bir çok değerli bileşenlerin saflaştırılmasının yanı sıra gıda ve farmakoloji endüstrisinde de kullanılan Sürekli Annular Kromatografi sistemi ile iki veya daha fazla bileşenli çözeltilerin birbirinden ayırması ve saflaştırılması gerçekleştirilebilir. Endüstriyel alanda kromatografik tekniğin ölçek büyütmeğe elverişli olması tercih edilebilirlik açısından en önemli faktördür. Sürekli Annular Kromatografi, büyük ölçeğe adapte oluşu; besleme ve saflaştırılmış ürünün ortamdaki uzaklaştırılması işlemlerinin sürekliliği nedeniyle endüstriyel alanda oldukça iddialı bir konumdadır.

2.4. Sürekli Annular Kromatografi Sistemi İle Fruktoz Şurubununun Saflaştırılması ve Glukoz-Fruktoz Karışımının Ayrılması

Yüksek Fruktozlu Mısır Şurubu üretimi, fruktozun sahip olduğu yüksek tatlılık indeksinden dolayı gıda endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. Saf fruktoz şurubunun eldesi için birçok kromatografik tekniğin geliştirilmesinin yanında, önemli sayıda endüstriyel tesiste de saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Finnish Şeker Grubu şekerpancarı melasından sukrozu ayırmak ve izomere edilmiş şekerden yüksek saflıkta fruktoz elde etmek için sayısız kromatografik teknik geliştirmiştir. Amerikan Xyrofin Grubu ise 17 ayırma kolonundan ve 8 kristallendiriciden oluşan fabrikalarında yılda 27,5 milyon pound saf fruktoz elde etmişlerdir. Bu sistemde immobilize edilmiş glukoz izomerez enzimi ile yüksek dekstrozlu şurup fruktoza dönüştürülmüş ve daha sonra kromatografik kolonlarda fruktoz diğer şekerlerden izole edilmiştir. UOP grubu ise bu çalışmaların ardından sürekli şeker saflaştırmasının gerçekleştirildiği SAREX sistemini kurmuştur. Bu sistem besleme akışının ve yatak hareketinin birbirlerine göre ters akımla çalışacak şekilde tasarlanmış ve böylece adsorbentten verimli bir şekilde yararlanılarak ürünlerin seyrelme ihtimali de en aza indirgenmiştir. Şeker saflaştırılması için geliştirilen bu sistemle sadece iki bileşen ayrılabilmiştir. İki bileşeni ayırabilmek için ek ünitelere ihtiyaç duyulmuş ve bu sebepten ötürü SAREX sisteminin şeker saflaştırma işlemlerinde uygulanması mümkün olmamıştır. Günümüzde işletimi daha basit, büyük ölçekte ikiden fazla bileşeni sürekli olarak ayırma kapasitesine sahip bir sistem olarak geliştirilen Sürekli Annular Kromatografi, şeker saflaştırılma işlemleri için en uygun sistem olarak tercih edilmektedir (Byers, 2001).

Sürekli Annular Kromatografi ile şekerlerin saflaştırılması ve ayrılması ilk defa Howard ve ark. tarafından 1988 yılında gerçekleştirilmiştir. Annulus yatak çapının 29 cm ve yüksekliğinin 60 cm olduğu cihazda Ca formunda Dowex 50W-X8 kullanılarak glukoz, fruktoz ve sukrozun ayrılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda sabit-yatak kolon kromatografisi ile de aynı deneyler tekrarlanmış ve sonuçlar Sürekli Annular Kromatografi sistemi ile karşılaştırılarak besleme akış hızı, besleme konsantrasyonu, elüent hızı, kolon dönüş hızı gibi parametrelerin annular kromatografi performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Toplam şeker konsantrasyonunun 200 g/L gibi yüksek değerde olduğu sistemde, SAREX

sisteminin aksine üç bileşenli şeker karışımının başarılı bir şekilde saflaştırılması gerçekleşmiştir. Byers ve Sisson (1990), Howard'ın çalışmasını tekrarlamışlar ve daha çok ölçek büyütmenin ve yükleme kapasitesinin ayırma işlemine etkilerini incelemişlerdir (Byers, 2001). Wolfgang (1997) fruktoz, mannitol ve sorbitolden oluşan sentetik karışımı ayırmak için Dowex 50W-X8 reçinesi kullanarak 10 ila 100 g/l konsantrasyon aralığında sürekli annular kromatografide çalışmalar yapmıştır. Aynı çalışmada lineer kromatografik teori yaklaşımı ile ayırma işlemi matematiksel olarak simule edilmiş ve fruktoz, sorbitol ve mannitol karışımının ayrılması başarı ile gerçekleştirilmiştir. Diğer bir çalışmada, fruktanların (frukto-oligosakkaritlerin ve inulinin) Toyopearl HW 40 (S) reçinesi ile hem sürekli annular kromatografide ve hem de sabit yataklı jel kromatografisinde ayırma performansları karşılaştırılmıştır. Çalışma sonunda Sürekli Annular Kromatografi ile elde edilen ayırma veriminin geleneksel kromatografi sisteminden 25 kat daha fazla olduğu ve fruktanların ayrılması ve saflaştırılması işlemi için Sürekli Annular Kromatografinin en iyi yöntem olduğu belirlenmiştir.

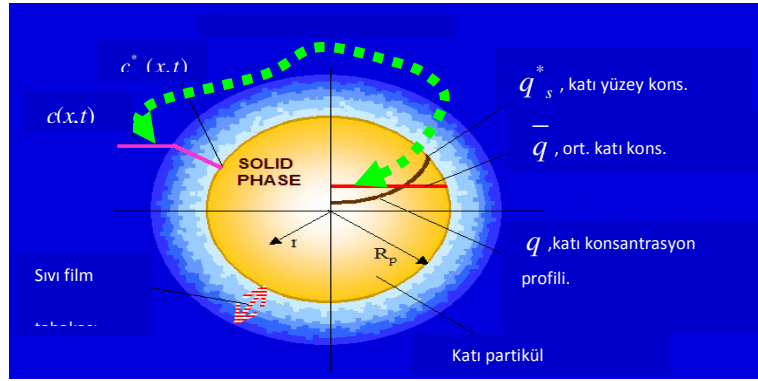
2.5. Sürekli Annular Kromatografi Cihazının Teorik Analizi

Sürekli Annular Kromatografi cihazının simülasyonunda alışlagelmiş olarak yerel denge (local equilibrium) kabulü kullanılmaktadır. Yerel denge kabulü matematiksel model eşitliklerini basitleştirdiğinden tercih edilen bir varsayımdır. Yerel denge kabulüne göre sabit fazın parçacık içerisindeki ortalama konsantrasyon ile kolon içerisindeki yığın sıvı konsantrasyonu dengededir. Bu varsayım parçacık etrafındaki sıvı film ve parçacık içerisindeki olası kütle aktarım dirençlerini yok sayarak dengenin bir anda oluştuğunu kabul eder. Hidrodinamik ve kütle aktarım etkileri var ise olduğu yadsınamaz gerçeklerdir. Bu gerçekler 2003 yılında Skoog ve ark, 2004 yılında Özdural ve ark. tarafından kanıtlanmıştır. Bu çalışmalara göre yerel denge kabulü yapılan modelleme çalışmalarında aksenal dispersiyon ve kütle aktarım dirençleri tek bir terim altında birleştirilir ve bu terime görünür aksenal dispersiyon terimi adı verilir. Gerçekte ise aksenal dispersiyon ve kütle aktarım mekanizmaları tek bir terim içerisinde barınamayacak kadar ayrı olgulardır. İşletme parametrelerinde yapılan değişiklikler sonucu kütle aktarım dirençleri ve aksenal dispersiyon ayrı şekilde etkilenmeyecek ve yanlış sonuçlar

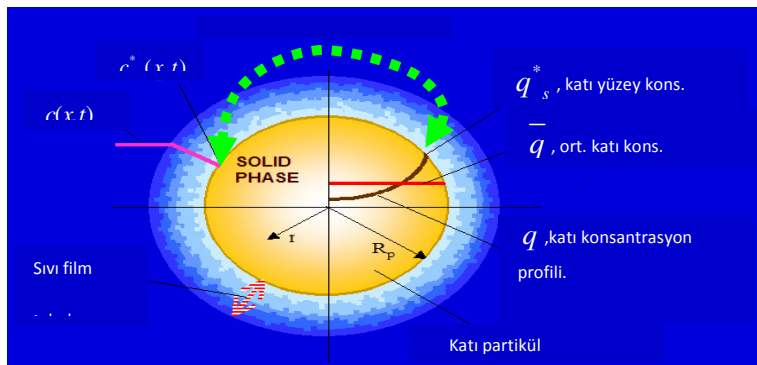
doğuracaktır. Yapılan kolon dinamiği analizlerinde de sistemin aksel dispersiyondan çok kütle aktarım dirençlerine hassas olduğu ortaya çıkmıştır.

Yerel denge kabulü yukarıda da belirtildiği üzere doygunluğa ulaşmaya yakın kolonlarda ve küçük boyuttaki partiküller içerisine difüzlenebilen moleküller varlığında kütle aktarım dirençlerinin düşüklüğü nedeniyle kabul edilebilir gibi görünse de kütle aktarım dirençleri ihmal edilemeyecek derecede önemlidir.

Bu çalışma kapsamında da kullanılan ve kütle aktarım dirençlerinin varlığını kabul eden diğer varsayım ise denge dışı model olup Özdural ve ark. (2004) tarafından geliştirilmiştir. Bu modele göre sabit faz katı partikülünün yüzey konsantrasyonu ile partikül etrafındaki sıvı filmin partikül ile temas eden tarafındaki sıvı konsantrasyonu dengededir.



(a)



(b)

Şekil 2.9. Yerel denge varsayımı ile denge dışı adsorpsiyon prensibinin karşılaştırılması. (a) Yerel denge varsayımı, (b) Denge dışı adsorpsiyon.

Yerel denge varsayımı partikül yüzeyindeki madde konsantrasyonunun kolon içindeki yığın sıvı konsantrasyonu ile bir anda dengeye geldiğini kabul etmektedir. Denge modeline göre hem katı faz içerisinde hem de parçacık etrafında sıvı film içerisinde kütle aktarım dirençleri mevcut olmasına rağmen yerel denge modeline göre ortalama katı konsantrasyonu (\bar{q}) ve yığın sıvı konsantrasyonu, (c) dengededir. Çok daha gerçekçi bir yaklaşım olan denge dışı modele göre katı fazın yüzey konsantrasyonu (q_s^*) ve sıvı filmin iç yüzeyindeki sıvı konsantrasyonu, (c_s^*) dengededir. İki modelin farkı Şekil 2.9'da ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

2.6. Kesikli Sistemin Denge Dışı (Non-Equilibrium) Modellenmesi Ve Homojen Katı Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması

Adsorbsiyon çözünen moleküllerin katı yüzey üzerine doğru olan kütle aktarımıdır. Katı ile çözünen molekül arasındaki bu kütle aktarım hızı partikül içi kütle aktarım ve film kütle aktarım dirençleri tarafından kontrol edilmektedir. Partikül içi kütle aktarım direncinin bir göstergesi olan homojen katı difüzyon katsayısının, D_s , ve film kütle aktarım katsayısının, k_f , bulunması için yaygın olarak kesikli sistem kullanılmaktadır. (Carta, 2000; Carta, 1996; McCue et al, 2003). Bu yöntemde önce belirli karıştırma hızı için kütle aktarım katsayısı, k_f , bulunmaktadır. Elde edilen k_f değeri model ifadelerinde yerine konulmakta ve farklı D_s değerlerine karşılık gelen karıştırmalı kap konsantrasyonunun zamanla değişimi tahmin edilmektedir. Sonuçta en uygun profilin elde edildiği D_s değeri partikül içi direncini temsil eden difüzyon değeri olarak alınmaktadır. Kesikli uptake sırasında düşük çözelti konsantrasyonu ile yapılan deneylerde kütle aktarımını kontrol eden basamağın film direnci, yüksek konsantrasyonlu çözeltilerde ise partikül içi direnç olmasından ötürü (Carta, 2000), D_s 'nin bulunmasında, yüksek çözelti konsantrasyonuna dayalı deneysel verilerin model sonuçları ile karşılaştırılması yapılmaktadır. Bu çalışmada, D_s değerinin bulunmasında Bölüm 2.5 de bahsedilen denge dışı (Özdural et al., 2004) yaklaşımına dayanan Özdural tarafından geliştirilen yeni bir yöntem kullanılmıştır (Akkaya and Özdural, 2007; Özdural et al., 2007; Onaran et al., 2008)

Literatürde katı moleküllerin gözenekli adsorbent içerisine difüzyonunu açıklayan birçok modelden bahsedilmektedir (Chang, 1998; Chen, 2002; Tscheliessnig et

al., 2005). Bu modeller: gözenek difüzyonu, yüzey difüzyonu, homojen difüzyon ve paralel difüzyon modelleridir.

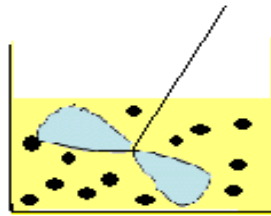
Bu çalışmada, kesikli sistemin denge-dışı modellenmesinde homojen difüzyon modeli kullanılmış ve partikül içerisinde çözünen maddenin tamamı (ister partikül gözeneklerindeki çözelti içerisinde bulunsun, isterse partikülün katı fazına adsorbe olsun) tek bir konsantrasyon değeri ile ifade edilmeye çalışılmıştır. Partikül içindeki kütle aktarımını sağlayan sürücü kuvvetin, toplam katı konsantrasyonundaki gradiente bağlı olduğu varsayılmaktadır.

2.6.1. Sıvı film kütle aktarım katsayısının bulunması

Sıvı film kütle aktarım katsayısı, belirli bir karıştırma hızında kesikli karıştırmalı kap deneyleri ile bulunmaktadır. Partikül içi kütle aktarım direncinin bir göstergesi olan homojen katı difüzyon katsayısının, D_s 'nin hesaplanabilmesi için k_f değerinin bilinmesi gerekir. Bilindiği gibi D_s değeri hidrodinamik şartlardan bağımsız olup partikül ve adsorplanan maddenin özelliklerine ve kimi zaman da adsorplanan maddenin konsantrasyonuna bağlı olan bir fiziksel özelliktir.

Sıvı film kütle aktarım katsayısının, k_f , kesikli karıştırmalı kap sisteminde bulunması için bazı varsayımlar yapılmıştır. Bunlar;

- Katının başlangıç konsantrasyonu sıfırdır.
- Karıştırmalı kaptaki çözelti seyreltik olmalıdır, böylece adsorpsiyonun başlangıcında $C_s^* \approx 0$ kabulü geçerli olur.
- Adsorpsiyon sırasında, katı konsantrasyonunun zamanla değişimi, sıvı filmde olan kütle aktarımını göz önüne alınarak ifade edilebilir.



Şekil 2.10. Kesikli sistem deneylerinin şematik gösterimi

Şekil 2.9'da şematik olarak gösterilen kesikli karıştırırmalı kap deneylerinde sıvı film kütle aktarım katsayısının, k_f , bulunması için kütle denkliği Eşitlik (2.4)'de verilmiştir.

$$V \frac{dC}{dt} = -m \frac{1}{\rho_p} \frac{d\bar{q}}{dt} \quad (2.4)$$

Katı konsantrasyonunun zamanla değişiminin, sıvı konsantrasyonunun oluşturduğu gradient ile ilişkisi, Eşitlik (2.5)'deki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_f \frac{3}{R_p} (C - C_s^*) \quad (2.5)$$

Burada V karıştırırmalı kaptaki çözelti hacmi (cm^3), t zaman (s), C herhangi bir t zamanındaki çözelti konsantrasyonu (mg/cm^3), \bar{q} adsorbentin ortalama konsantrasyonu ($\text{mg}/\text{cm}^3_{\text{katı}}$), C_s^* ise ara yüzey sıvı film konsantrasyonudur (mg/cm^3) C_0 kesikli karıştırırmalı kaptaki çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/cm^3), m karıştırırmalı kapta bulunan adsorbent miktarı (g), ρ_p adsorbent yoğunluğu (g/cm^3), k_f sıvı film kütle aktarım katsayısı (cm/s), R_p ise partikül yarıçapıdır (cm).

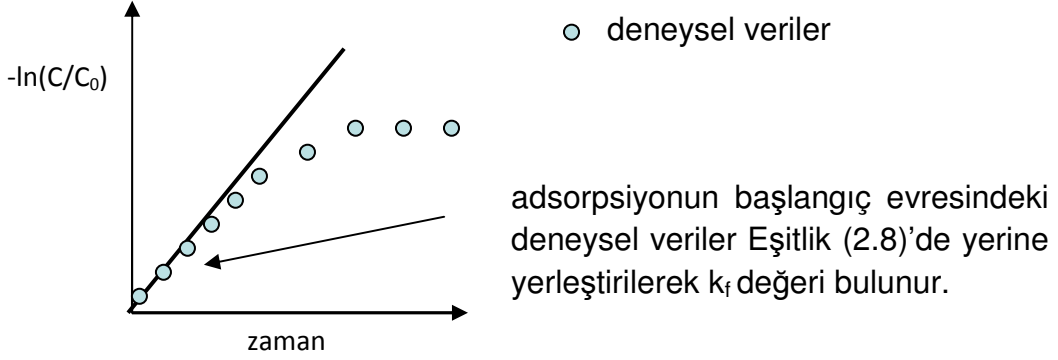
$$C_s^* \approx 0, \quad \frac{d\bar{q}}{dt} = k_f \frac{3}{R_p} C \quad (2.6)$$

Eşitlik (2.6), Eşitlik (2.4) de yerine yazılırsa Eşitlik (2.7) elde edilir.

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{m}{\rho_p V} \frac{3}{R_p} k_f t\right) \quad (2.7)$$

Eşitlik (2.7) yeniden düzenlenerek Eşitlik (2.8) elde edilir. Bu eşitliğin yardımıyla Şekil 2.10 da gösterildiği gibi k_f değeri bulunur.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{m}{\rho_p V} \frac{3}{R_p} k_f t \quad (2.8)$$



Şekil 2.11. Kesikli karıştırılmalı kap deneylerinden k_f değerinin hesaplanması

2.6.2. Homojen Katı Difüzyon Katsayısının Bulunması

Literatürde, D_s değerinin denge dışı yaklaşımla elde edilmesi ilk defa Özdural ve ark. tarafından yeni bir yöntemle olarak açıklanmıştır (Akkaya ve Özdural, 2007; Özdural et. al., 2007; Onaran et al., 2008)

Şekil 2.8'de gösterilen kesikli karıştırılmalı kap için, kütle denklığı ve katı konsantrasyonunun zamanla değişim ifadeleri kullanılarak D_s değeri bulunmaktadır.

D_s ' nin bulunmasında, yüksek çözelti konsantrasyonuna dayalı deneysel verilerin model sonuçları ile karşılaştırılması yapılacağı için artık $C_s^* \approx 0$ kabulü geçerli olmayacaktır.

Eşitlik (2.4) Eşitlik (2.5)'de yerine yazılırsa Eşitlik (2.9) elde edilir.

$$V \frac{dC}{dt} = -m \frac{1}{\rho_p} k_f \frac{3}{R_p} (C - C_s^*) \quad (2.9)$$

Eşitlik (2.9)'da zaman (t) ifadesi tek bağımsız değişken olmakla beraber C_s^* ve C iki bağımlı değişken olarak yer almaktadır. Denkliğin çözülebilmesi için C_s^* terimi C cinsinden ifade edilmelidir. Denge dışı koşullarda Lineer adsorpsiyon izoterminde uyan sistemler (glukoz ve fruktoz karışımının saflaştırılması ve ayrılması) için C_s^* ve C arasındaki bağıntı Eşitlik (2.12) de verilmiştir.

Lineer izoterm ifadesi Eşitlik (2.10) ile verilmiştir. Bu ifade dengenin yalnızca ara yüzeyde olduğu durum için yazılmıştır. Bu şekilde non-equilibrium koşulları ihlal edilmemiş olur.

$$q_s^* = KC_s^* \quad (2.10)$$

$$q_s^* = \bar{q} + \frac{1}{5}B_i(C - C_s^*) \quad (2.11)$$

Eşitlik (2.10) Eşitlik (2.11) 'de yerine yazılırsa,

$$C_s^* = \frac{\bar{q} + \left(\frac{B_i C}{5}\right)}{K + \left(\frac{B_i}{5}\right)} \quad (2.12)$$

Burada B_i ile boyutsuz Biot sayısı gösterilmiş olup, Eşitlik (2.13) ile Biot sayısı tarif edilmiştir.

$$B_i = \frac{k_f R_p}{D_s} \quad (2.13)$$

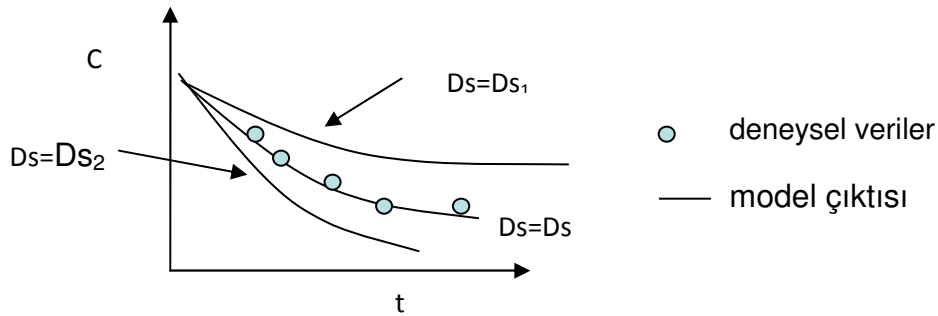
Eşitlik (2.12), Eşitlik (2.9)'da yerine yazılırsa,

$$V \frac{dC}{dt} = -m \frac{1}{\rho_p} k_f \frac{3}{R_p} \left(C - \frac{5\bar{q} + B_i C}{5K + B_i} \right) \quad (2.14)$$

Eşitlik (2.14)'de C_s^* terimi C cinsinden ifade edilmiş olmakla birlikte, bu yeni durumda da karşımıza zamana bağımlı ikinci bir değişken olan \bar{q}_{j-1} terimi çıkar. Sayısal çözümler sırasında \bar{q}_j ifadesinin (j indisi sayısal çözümlerde zaman için panel indisini göstermektedir) bir önceki zaman panelindeki \bar{q}_{j-1} değerinden aşağıda gösterilen kütle denklığı ifadesi ile bulunabilmektedir.

$$\bar{q}_j = \bar{q}_{j-1} + \frac{V\rho_p}{m}(C_j - C_{j-1}) \quad (2.15)$$

Artık Eşitlik (2.14) bir bağımlı (C) ve bir bağımsız (t) değişkeni olan differansiyel denklem olarak değerlendirilebilir. Eşitlik (2.14)'ün çözümü, karıştırmalı kap konsantrasyonunun zamanla nasıl değiştiğini kesikli uptake için verir. k_f değeri Bölüm 2.6.1 de açıklandığı gibi hesaplanır. Yüksek başlangıç konsantrasyonu ile yapılan deney verileri ile model karşılaştırılarak, en uygun profilin elde edildiği D_s değeri partikül iç direncini temsil eden difüzyon katsayısı olarak alınır. Şekil 2.11'de bu işlem şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Deneysel verilerle uyum sağlayan D_s değerinin model yardımıyla bulunması

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar kesikli sistem ve sürekli sistem deneyleri olmak üzere iki ana bölümde incelenmiştir.

3.1. Kesikli Sistem Deneyleri

3.1.1. Materyal

Deneylerde kullanılan %99 saflıktaki D-(-)-Fruktoz (Kat. No. F0127) ve D-(+)-Glukoz (Kat. No. G8270) Sigma (MO, ABD) firmasından temin edilmiştir. Adsorbent olarak, Supelco (PA, ABD) firması ürünü kalsiyum formunda kuvvetli bir katyon değiştirici olan “Dowex Monosphere 99Ca/320” (Lot No. 164809O) reçinesi kullanılmıştır. Adsorbentin partikül çapı $D_p = 320 \mu\text{m}$ dir. Adsorbentin diğer özellikleri EK-1’de gösterilmiştir.

3.1.2. Yöntem

3.1.2.1. Adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi

D-(-)-Fruktoz ve D-(+)-Glukozun adsorpsiyonunda, adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi amacıyla sıcaklık ve karıştırma hızı kontrol edilebilir bir çalkalayıcı sistemi (Şekil 3.1) kullanılmıştır.

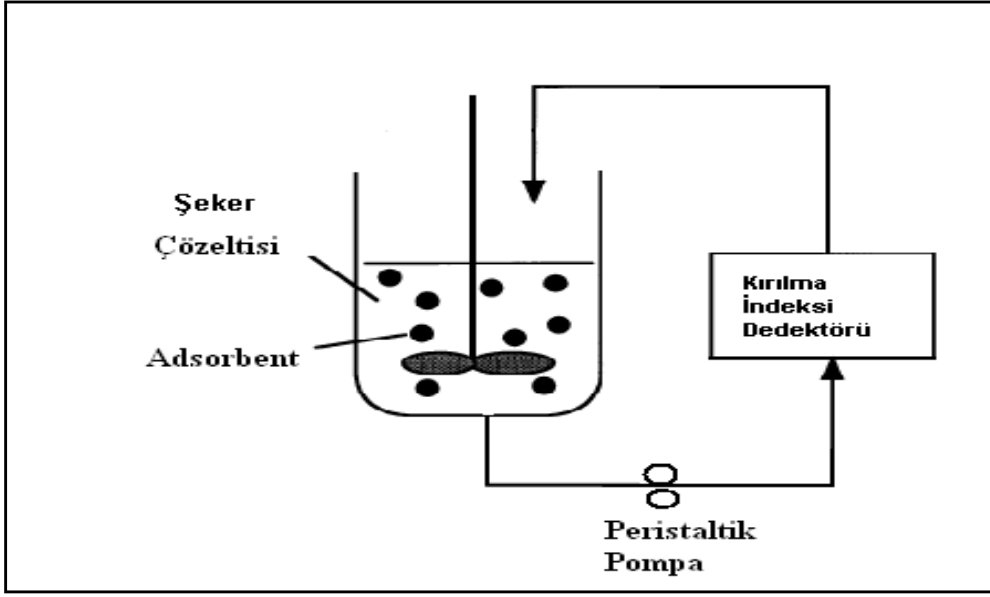


Şekil 3.1. Çalkalayıcı sistem

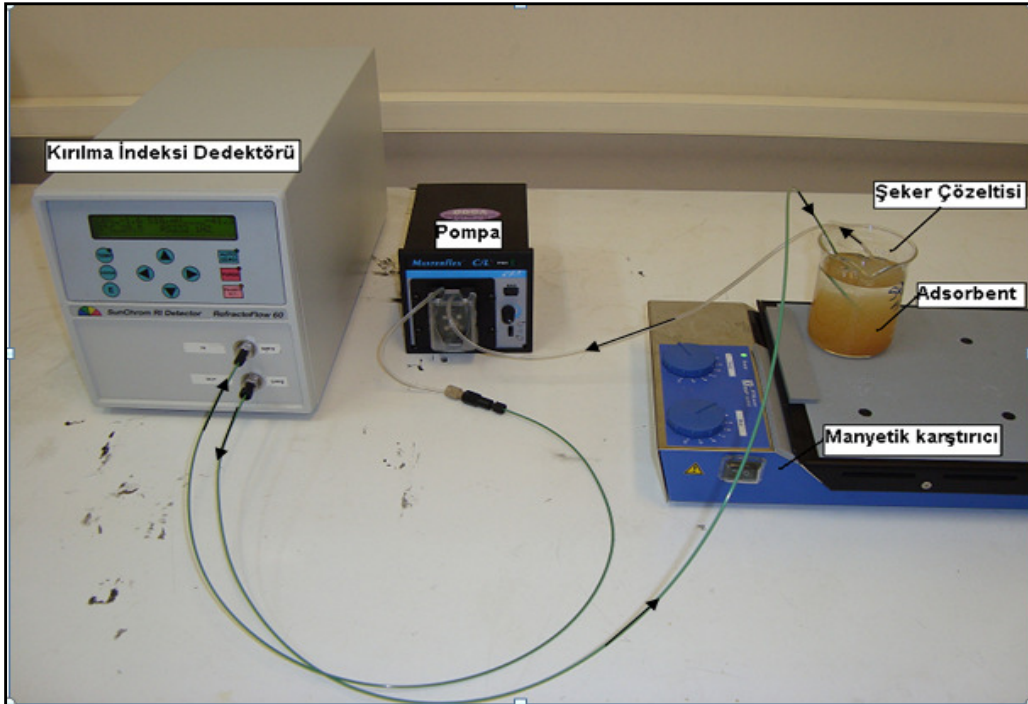
Deneylerde 5 mg/ cm³'lük konsantrasyona sahip stok çözeltisi kullanılarak 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 5.0, 10.0 mg/cm³ başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanan fruktoz ve glukoz çözeltileri için 250 ml hacminde erlenler seçilmiş ve çalışma hacmi 50 ml olarak belirlenmiştir. Dowex Monosphere 99CA/320 reçinesi 297 ve 355 mikron elekler üst üste yerleştirilerek distile su ile yıkanarak elenmiş ve üniform partikül büyüklüğüne sahip 297–355 mikron aralığında adsorbent deneylerde kullanılmıştır. Erlenlere 4 gr (ıslak) elenmiş ve yıkanmış elenmiş ve yıkanmış reçine eklenerek 4 saat boyunca oda sıcaklığında adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Deney süresi boyunca çalkalayıcıda bulunan erlenlerin ağızları tam olarak kapatılarak çözeltinin buharlaşmasının önüne geçilmiştir.

3.1.2.2. Kesikli sistem deneyleriyle k_f ve D_s 'in bulunması

Kesikli sistem deneyleri; glukoz ve fruktoz için seçilen ve k_f 'nin belirleneceği düşük başlangıç konsantrasyonu ile D_s 'in belirleneceği yüksek başlangıç konsantrasyonlarında yürütülmüştür. Düşük konsantrasyon deneyleri, 50 cm³ ve başlangıç konsantrasyonu 0.5 mg/cm³ olan örnek çözeltisine eklenen 2.5 gr ıslak reçine ile sürekli karıştırılan kesikli kaptaki oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yüksek konsantrasyon deneyleri 4 ve 8 mg/cm³ başlangıç konsantrasyonlarında yine aynı hacimde ve 9.5 gr ıslak tartılan reçine ile aynı sıcaklık ve karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Deneyler adsorpsiyonun dengeye ulaştığı zaman olarak belirlenen 3 saat boyunca sürdürülmüştür. Deney düzeneği Şekil 3.1 de şematik olarak gösterilmiştir. Karıştırılmalı kaptaki şeker çözeltisi, peristaltik bir pompa yardımıyla (Cole-Parmer, ABD) kırılma indeksi dedektörüne (Refractive Index Dedector (RID), SunChrome RefractoFlow 60) sürekli olarak gönderilmekte, dedektör çıkışındaki çözelti ise karıştırılmalı kaba geri döndürülmektedir. Adsorbent olarak kullanılan reçinenin dedektörü tıkkama ihtimalini engellemek için dedektör girişine kartuş filtre takılmıştır.



Şekil 3.2. Kesikli sistem deneylerinin şematik görünümü



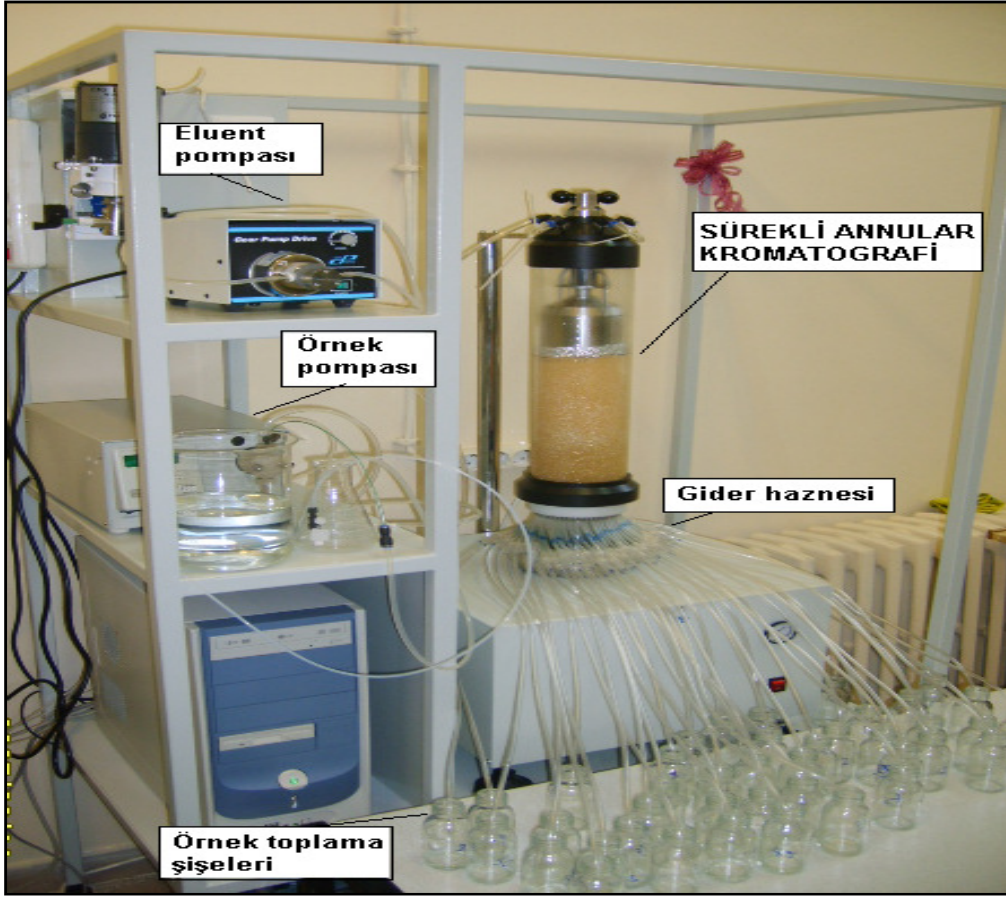
Şekil 3.3. Kesikli sistem deney düzeneği

3.1. Sürekli Sistem Deneyleri

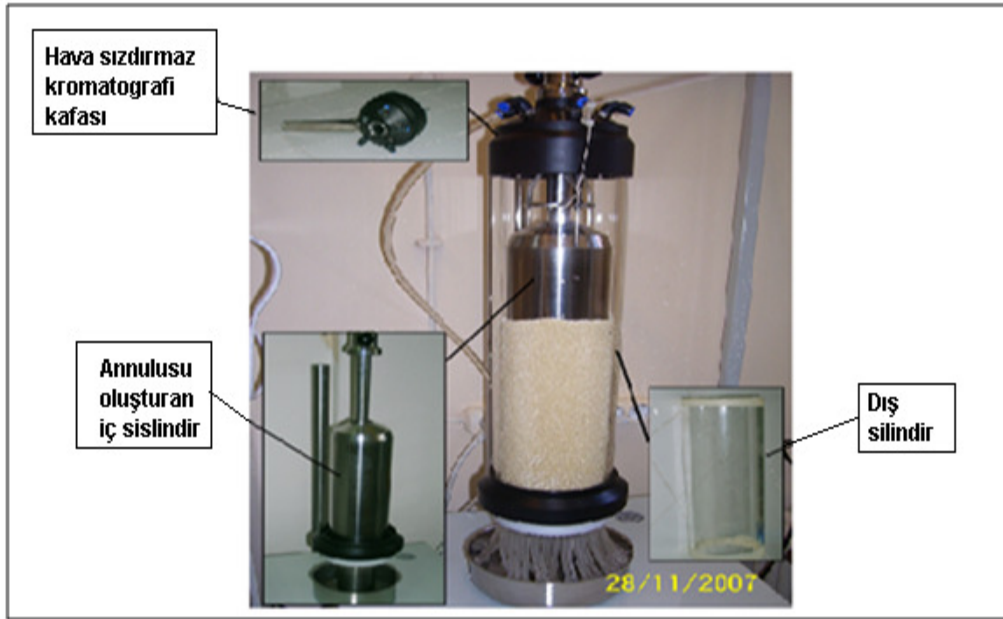
3.1.1. Sürekli Annular Kromatografi cihazı

Prof. Dr. Ahmet R. Özdural ve grubu tarafından tasarlanıp imalatı (Tırnalı, 2005; Koyuncu, 2006; Didem, 2007) gerçekleştirilen Sürekli Annular Kromatografi cihazının fotoğrafı Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'de verilmiştir. Bu cihaz bildiğimiz kadarıyla ülkemizdeki ilk Annular Kromatografi cihazı olup, halen laboratuvarımız dışında Annular Kromatografi ile ayırma ve saflaştırma çalışmaları yapılmamaktadır.

Cihazın devir hızı 0.1–9.0 devir/sa arasında bilgisayar kontrollü olarak ayarlanabilmektedir. Cihazda 48 adet örnek çıkış deliği bulunmaktadır. Reçinenin yataktan kaçmasını önlemek üzere, dönen alt tabakanın (gliding ring) her delik çıkışına 10 µm lik sinter metal filtre yerleştirilmiştir. Annulusu oluşturan iç silindir AISI 316 paslanmaz çelikten, dış silindir ise 7 mm kalınlıkta borosilikat camdan yapılmıştır. Annulus genişliği 6 mm olup cam silindirin dış çapı 12 cm'dir. Kolon yüksekliği 30 cm olup, reçinenin doldurulduğu annulus faydalı yatak yüksekliği 25.5 cm'dir. Annular kromatografi kafası çalışma şartlarında hava sızdırmamaktadır. Cihazda numune pompası olarak hacimsel akış hızı 1–10 ml/dak aralığında ayarlanabilen bir HPLC pompası (Chrom Tech Series I, A.B.D.) kullanılmaktadır. Eluent pompası amacıyla, peristaltik pompa kullanılmıştır. Sistemde tasarlanan gider haznesi, sürekli kromatografi uygulamasında, yatağı terk eden eluentin hangi açıda olanların toplanacağı, hangilerinin gidere verileceği ile ilgili düzenlemenin kolaylıkla yapılmasını sağlamaktadır. Cihazda yatak, saat yönünün tersi istikametinde dönmektedir.



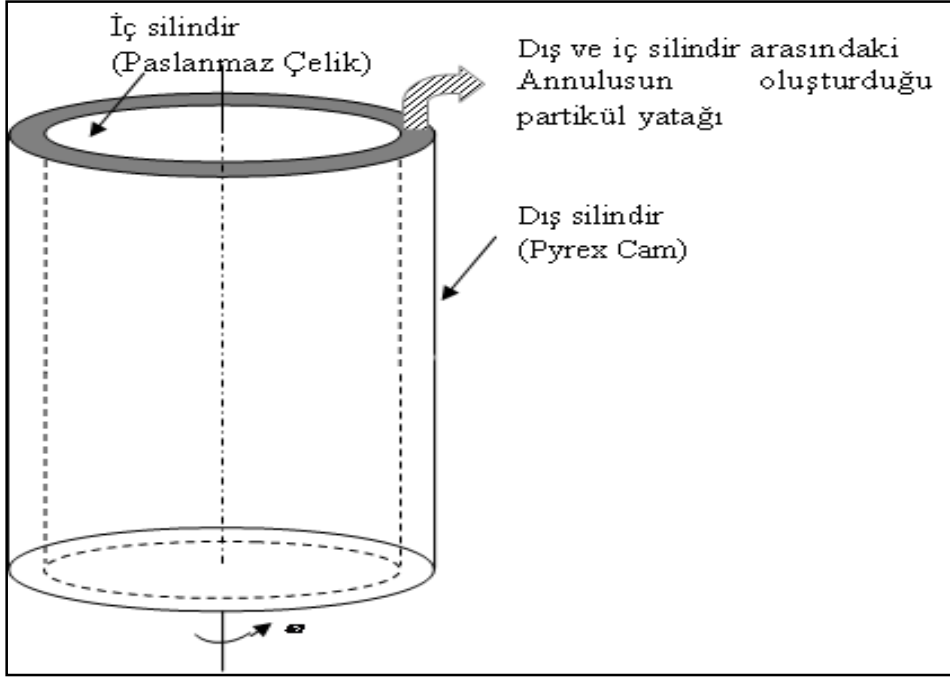
Şekil 3.4. Sürekli Annular Kromatografi cihazı



Şekil 3.5. Sürekli Annular Kromatografi cihazının parçaları

3.1.2. Sürekli Annular Kromatografide yatağın sabit faz ile doldurulması

Sürekli Annular Kromatografide yatak Şekil 3.6'da şematik olarak gösterildiği gibi iç içe geçmiş, eş eksenli iki silindir arasındaki boşluktan oluşur.



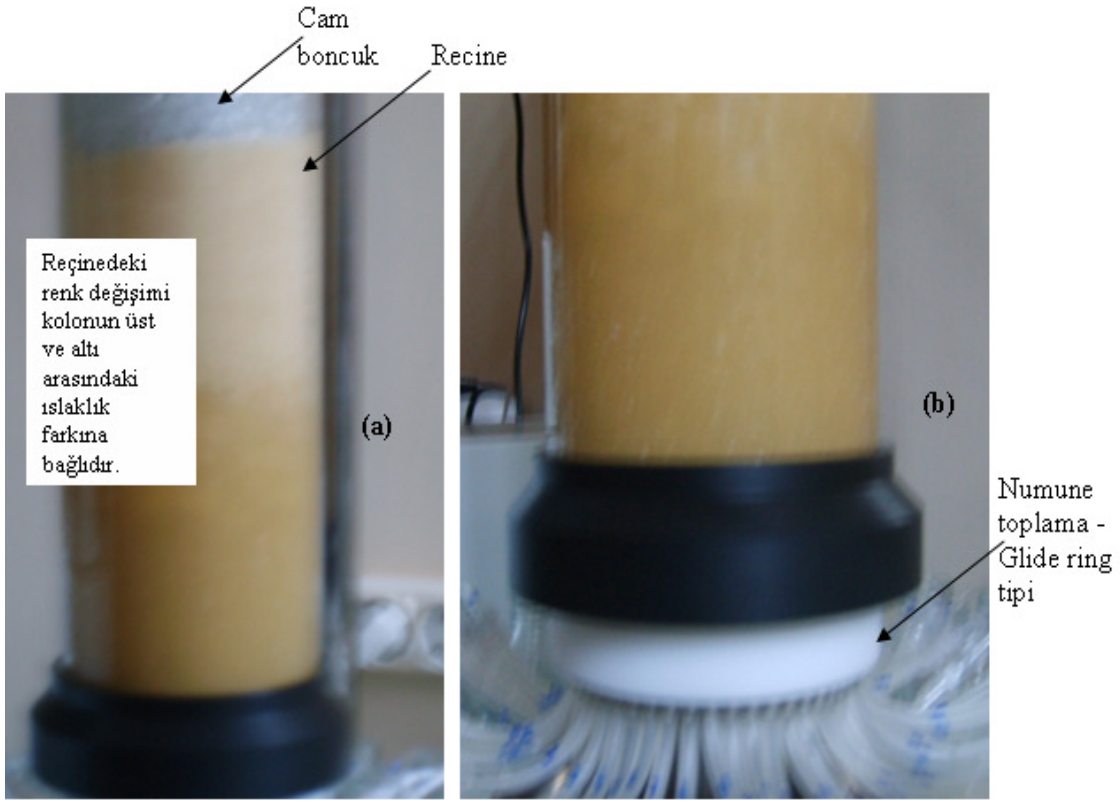
Şekil 3.6. Sürekli Annular Kromatografi yatağının şematik gösterimi

Yatağın kanallaşmaya meydan verilmeden sabit faz ile doldurulması (packing) tüm kromatik kolonlar için olduğu gibi Sürekli Annular Kromatografi için de çok önemlidir. Maksimum etkinlik ve yüksek oranda ayırma yapabilmek için yatak homojen bir şekilde doldurulmalıdır. Literatürde kromatografik kolon doldurulması hakkında alınmış çok sayıda patent bulunmaktadır (Vorarlberger, 1999; Nicola, 2004; Hofmann, 2005; Bernd-Walter, 2007). Yatak doldurulmasında karşılaşılabilecek düzensizlikler ve oluşacak kanalcıklar akış dağılımını bozar, band genişlemesine, zonların birbiri içerisine girmesine, akış hızlarında değişikliklere ve bunların sonucunda ürün veriminde ve kalitesinde kayıplara neden olmaktadır.

Bu çalışmada patentlerde yaygın olarak kullanılan çamur (slurry) doldurmaya benzer bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntemde yatak için belirlenen yüksekliğe slurry

dolum ile ulaştıktan sonra, slurry akışı kesilip bunun yerine sisteme su verilmektedir. Suyun akış hızı o şekilde ayarlanmıştır ki yatak üzerinde her zaman yeterli yükseklikte su sütunu bulunmakta ve bu su basıncılı hava ile sürekli annular kromatograf içerisinde sıkıştırılmaktadır. Bu şekilde yatak homojenitesi sağlanabilmiş ve kanallaşmanın önüne geçilmiştir. İleri sürdüğümüz ve mevcut patentlerden farklılıklar gösteren bu yöntem ile denemeler sırasında başarılı sonuç alınmıştır.

Kolon doldurma (packing) denemeleri sırasında hacimce %40 reçine %60 saf su oranına sahip slurry kullanılmıştır. Slurry peristaltik pompa ile (Cole-Permer, ABD) annulusa üstten beslenmiş ve hızı 200 ml/dak olarak sabit tutulmuştur. Kolon dolunca slurry akımı durdurularak yerine akış hızı 200–700 ml/dak arasında değiştirilen saf su pompalanmıştır. Bu esnada sisteme üstten 0.1 gösterge basıncında 16 L/dak akış hızında hava 5 dak süreyle basılmıştır. Bu şekilde doldurulan yatak dış silindirin cam olmasından yararlanarak önce gözle muayene edilmiş. Kanallaşmanın olmadığı homojen bir dolumun (packing) sağlandığı anlaşılınca, kolonun tepesine reçinenin üzerine cam boncuk serilmiş, eluent çözeltisini temsilen kolana 200–700 ml/dak arasında lineer olarak artan hızla su pompalanmıştır (Cole Parmer). Bu işlemin sonucunda da kolon altındaki glide ring üzerindeki çıkış uçlarının herbirinden akış olduğu anlaşılmıştır. Böylece doldurmanın (packing) başarılı olduğu sonucuna varılmıştır. Sistemde yatak yüksekliği 25.5 cm olarak seçilmiştir. Annulusun reçine ile doldurulmasının ardından, eluentin homojen olarak dağılabilmesi için yatağın üst tarafında 3,5 cm yüksekliğinde bir bant oluşturacak şekilde 2,5 mm çaplı cam boncuklar dizilmiştir. şekil 3.4 de dolum (packing) yapılan Sürekli Annular Kromatografın genel görünüş fotoğrafı görülmektedir. şekil 3.7’de ise yatağın yakın plan fotoğrafı verilmiştir. Özellikle şekil 3.7 (b) dolumun (packing) homojen bir şekilde gerçekleştirildiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 3.7 Sürekli Annular Kromatografide yatağın doludan sonraki yakın plan fotoğrafı.

3.1.3. Sürekli annular kromatografi ile glukoz ve fruktoz ayrılma deneyleri

Sürekli Annular Kromatografi sisteminde deneylere başlanmadan önce nemlilik olarak homojenitesini sağlamak amacıyla kolona basınçlı hava verilmiştir. Eluent girişi ve besleme girişi, besleme ve eluent çıkışacak konumda kolona bağlandıktan sonra yatak döndürülmeye başlanmış ve ardından hemen eluent ve besleme pompaları açılarak belirlenen süre boyunca deneylere devam edilmiştir.

Glukoz ve fruktoz için ayrılma deneyleri, tek bileşen olarak glukozun kullanıldığı ve iki bileşen olarak hacimce %50 glukoz ve fruktoz içeren beslemenin kullanıldığı deneyler olarak iki bölümde incelenmiştir.

Tek bileşen olarak glukozun kullanıldığı sürekli sistem deneylerinde başlangıç konsantrasyonu 5 mg/cm^3 ve eluent akış hızı ise 20 ml/dak olarak belirlenmiştir. Belirlenen başlangıç konsantrasyonu ve eluent akış hızı sabit tutularak kolon devir hızının ve besleme akış hızının sistem performansı üzerine etkileri incelenmiş ve konsantrasyon profillerinin Sürekli Annular Kromatografide tek bileşenli sistem için geliştirilen model ile uyumu tartışılmıştır. Bu incelemelerin yapılması için hazırlanan deney planı Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sürekli sistemde glukoz ayırma deney planı

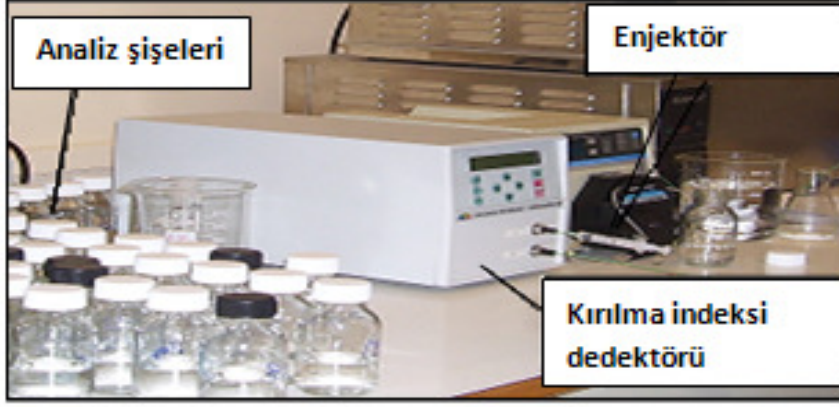
No	C_o (Başlangıç konsantrasyonu) (mg/ cm ³)	v' (Dönüş hızı) (devir/sa)	Q (Besleme akış hızı) (ml/dak)	Q (Eluent akış hızı) (ml/dak)
1	5	0.5	0.5	20
2	5	1	0.5	20
3	5	2	0.5	20
4	5	1	0.25	20
5	5	1	0.5	20
6	5	1	1	20

Sürekli Annular Kromatografi sisteminde iki bileşen olarak glukoz ve fruktoz içeren besleme çözeltisinin kullanıldığı deneylerde yüksek saflıkta ayırmanın gerçekleşeceği işletme parametrelerinin belirlenmesi çalışılmıştır. Besleme konsantrasyonu ve akış hızı sabit tutularak devir hızının ve eluent akış hızının glukoz ve fruktozun ayrılma performanslarına etkisi incelenmiştir. Bu incelemelerin yapılması için hazırlanan deney planı Çizelge 3.2. de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Sürekli sistemde glukoz ve fruktoz karışımını ayırma deney planı

No	C_o (Başlangıç konsantrasyonu) (mg/ cm ³)	v' (Devir hızı) (devir/sa)	Q (Besleme akış hızı) (ml/dak)	Q (Eluent akış hızı) (ml/dak)
1	5	0.5	0.5	20
2	5	2	0.5	20
3	5	1	0.5	20
4	5	0.5	0.5	10
5	5	0.5	0.5	20
6	5	0.5	0.5	30

Belirlenen parametreler ile yapılan deneyler sonucunda kolon çıkışında 48 ayrı noktadan toplanan örnekler sırasıyla 2 ml'lik enjektörle kırılma endeksi dedektörüne verilmiş ve analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.8. Kırılma indeksi dedektörü ile örnek analizi

3.1.4. Dowex Monosphere 99CA/320 reçinesi ile doldurulmuş annular kromatografi yatağının yıkanması

Dowex Monosphere 99/Ca reçinesi ile doldurulmuş Sürekli Annular Kromatografi sistemindeki yatağı yıkama ve temizleme işlemleri eluent olarak kullanılan distile su ile yapılmış ve bu işlem sırasında annular kromatografi 1 ila 2.5 devir/sa gibi düşük hız aralığında döndürülmüştür. Fruktozun reçineye olan yüksek ilgisinden dolayı yıkama işlemi en az 2 gün boyunca devam ettirilmiştir. Kolonun tamamıyla temizlendiğinden emin olabilmek için yıkama sonunda su ile dolan örnek şişeleri tek tek RID dedektör ile analiz edilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Kesikli Sistem Deney Çalışmaları

4.1.1. Glukoz ve fruktoz için adsorpsiyon izotermin belirlenmesi

Glukoz ve fruktoz izoterm deneyleri için sırasıyla 50 ml çözelti ile 4 g (ıslak ağırlık) adsorbent içeren 250 ml `lik erlenler ağızları kapatılarak 25 °C'de çalkalamalı su banyosunda 4 saat tutulmuştur. Tüm glukoz ve fruktoz deneylerinde 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 5.0 ve 10.0 mg/ml'lik başlangıç konsantrasyonlarına sahip çözeltiler kullanılarak katı partikül ile çözelti arasındaki denge değerleri Eşitlik 4.1' e göre hesaplanmıştır.

$$q_{den} = \frac{[V\rho (C_{\circ} - C^*)]}{m} \quad 4.1$$

Burada

q_{den} : dengede adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ($\text{mg}_{\text{adsorplanan}} / \text{cm}^3_{\text{katı}}$)

C^* : dengede adsorplanmadan sonra çözeltide kalan adsorplanan madde konsantrasyonu ($\text{mg}_{\text{adsorplanan}} / \text{cm}^3_{\text{çözelti}}$)

C_{\circ} : başlangıç şeker konsantrasyonu ($\text{mg}_{\text{adsorplanan}} / \text{cm}^3_{\text{çözelti}}$)

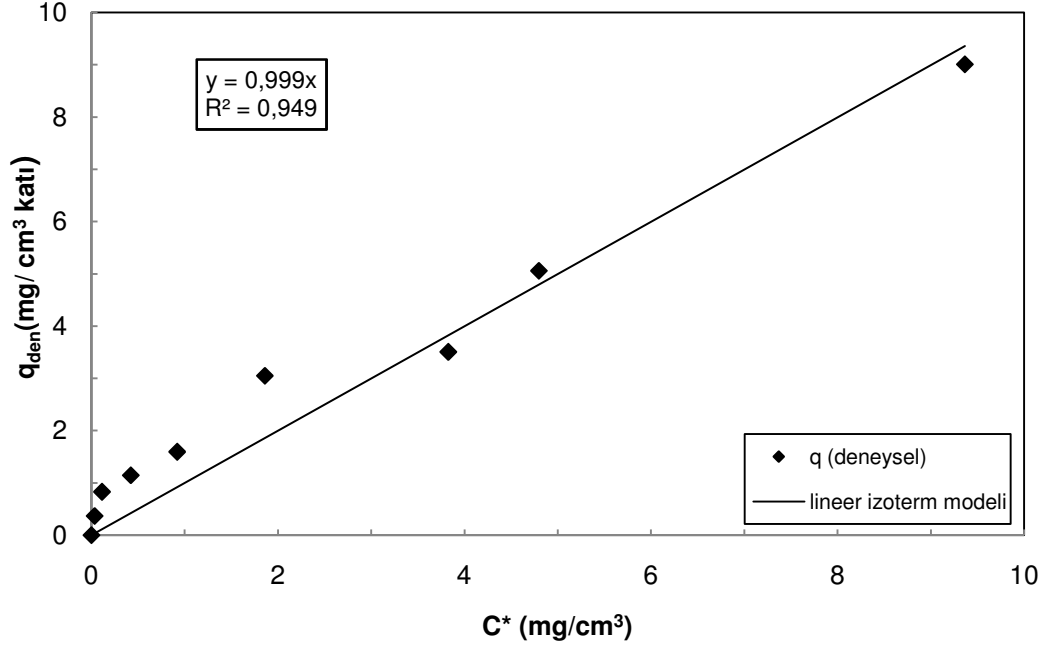
V : çözelti hacmi (ml)

m : adsorbent miktarı (g)

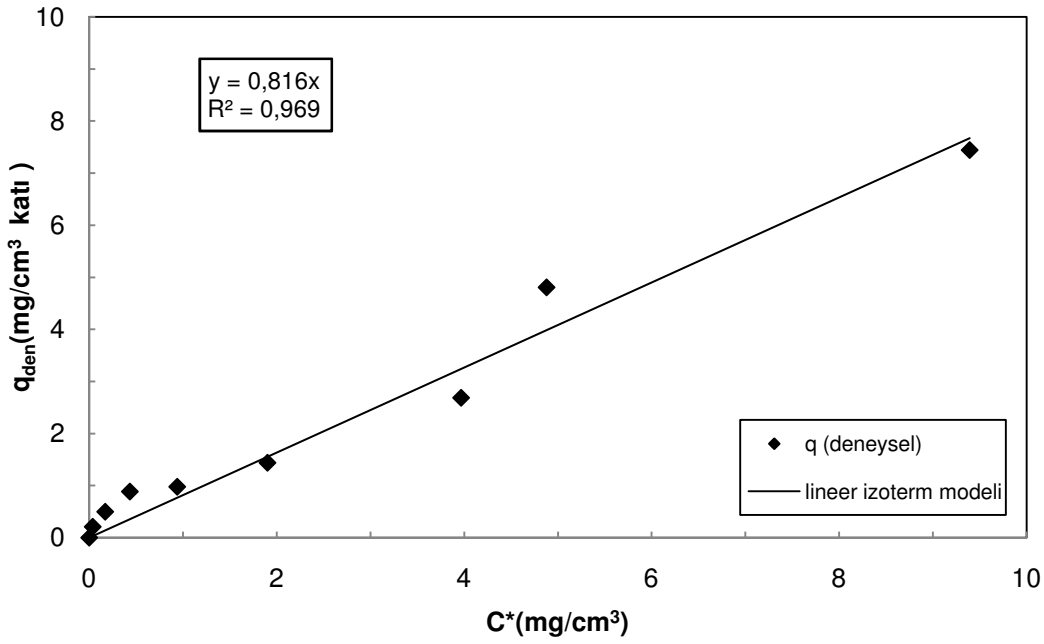
ρ : adsorbent yoğunluğu (g/cm^3)

değerlerini göstermektedir.

Şekil 4.1. ve Şekil 4.2. de, Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanan glukoz ve fruktoz adsorbsiyon denge değerleri ile lineer izoterm modeline uyum görülmektedir.



Şekil 4.1. Fruktoz adsorpsiyonunda deneysel denge değerlerinin lineer adsorpsiyon izoterm modeli ile uyumu



Şekil 4.2. Glukoz adsorpsiyonunda deneysel denge değerlerinin lineer adsorpsiyon izoterm modeli ile uyumu

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de gösterilen deneysel denge değerlerinin, literatürde glukoz ve fruktoz için sıklıkla kullanılan Lineer adsorpsiyon izotermine (Nowak et al, 2007; Gramblicka et al, 2007; Carta, 1988; Azevedo, 2000) uyup uymadığı incelenmiş ve glukoz ile fruktoz için Eşitlik (2.1) ile tanımlanan Lineer izoterm modelindeki ($q_{den} = K . C^*$) adsorpsiyon sabitleri bulunmuştur. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de deneysel değerlerin yüksek kolerasyon katsayısı ile lineer adsorbsiyon modeline uygun olduğu belirlenmiş ve Çizelge 4.1'de her iki adsorblanan madde için bulunan lineer izoterm sabitleri ile korelasyon katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Lineer adsorpsiyon izoterm modeli parametreleri ve korelasyon katsayıları

	K(cm³ çözelti/cm³ katı)	R²
Glukoz	0.816	0.969
Fruktoz	0.999	0.949

Literatürde de iyon değiştirici reçineler kullanılarak yapılan glukoz ve fruktozun ayrılma ve saflaştırma çalışmalarında lineer izoterm modeli kabulü yapılmıştır. (Nowak et al, 2007; Gramblicka et al, 2007; Carta, 1988; Azevedo, 2000). Carta (1988) yüksek konsantrasyondaki glukoz, fruktoz ve sukroz karışımını Ca formunda Dowex 50W-X8 reçinesi ile sürekli annular kromatografi sisteminde ayırma çalışmalarında adsorpsiyon dengesinin lineer izoterm modeline uyduğunu belirtmiştir. (Carta, 1988). Dowex Monosphere 99CA/320 reçinesi kullanılarak konsantrasyon aralığının 0–30 g/l, sıcaklığın 30 °C'de tutulduğu diğer bir çalışma da adsorpsiyon izotermelerinin hem glukoz hemde fruktoz için lineer davranış gösterdiği belirtilmiştir (Azevedo, 2000). Katyon değiştirici reçineler ile yapılan birçok çalışmada glukoz ve fruktozun adsorpsiyon dengesi lineer izoterm modeli ile açıklanmışsa da, literatürde yüksek glukoz ve fruktoz konsantrasyonlarında lineer davranışın geçerli olmadığı (Ching et al, 1987) çalışmalara da yer verilmiştir (Nowak, 2007).

Glukoz ve fruktoz izotermelerinin belirlenmesi için yapılan çalışmaların tümünde yüksek konsantrasyon (0–500 kg/m³) ve yüksek sıcaklık aralıkları (25–70 °C) kullanılmıştır (Nowak et al, 2007; Gramblicka et al, 2007; Carta, 1988; Azevedo, 2000; Azevedo, 2001; Vente, 2005). Bunun nedeni glukoz ve fruktozun

safılaştırma ve ayrılma işlemlerini endüstriyel boyutta gerçekleştirilebilmektedir. Yapılan çalışma ise glukoz ve fruktoz izotermelerinin belirlenmesi için düşük konsantrasyon aralığının kullanıldığı (0–10 mg/cm³) ilk çalışma özelliğine sahiptir.

Çizelge 4.1'de fruktoz için bulunan K değerinin glukozdan daha yüksek olduğu görülmektedir.. Hem statik hemde dinamik metotla yapılan diğer izoterm çalışmalarında da fruktozun adsorbente ilgisinin glukozu göre fazla olmasından ötürü fruktozun K değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir (Vente et al, 2005). Grambicka ve ark. (2007) sıcaklığın 60 °C ve konsantrasyon aralığının 0–450 g/L olduğu kesikli sistem çalışmalarında Dowex Monosphere 99CA/320 reçinesine için glukoz ve fruktozun adsorbsiyonunda izoterm sabitlerini sırasıyla 0.533(cm³ çözelti/cm³ katı) ve 0.87(cm³ çözelti/cm³ katı) olarak hesaplamışlardır. Bu çalışmada belirlenen K değerlerinin, literatür değerleri ile uyum içinde olduğu sonucuna varılmıştır.

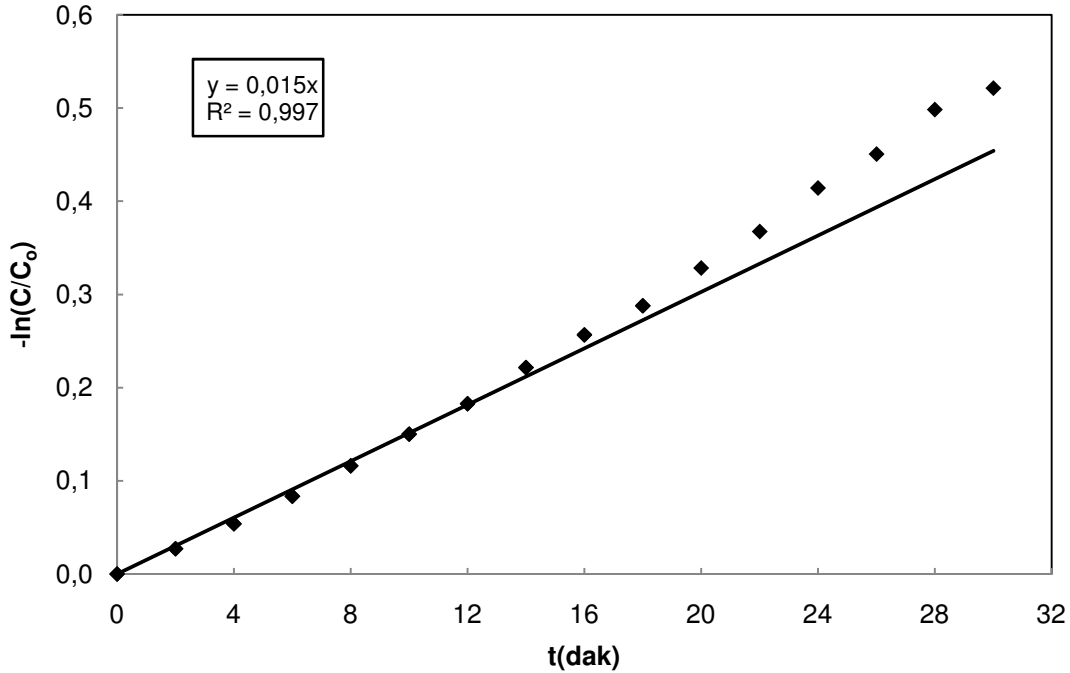
4.1.2. Film kütle aktarım katsayısının bulunması

Film kütle aktarım katsayısının bulunması için yapılan düşük konsantrasyon deneyleri, 50 ml örnek çözeltisi ve 2.5 gr ıslak tartılan Dowex Monosphere 99CA/320 reçinesi ile sürekli karıştırılan kesikli kaptu oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Film kütle aktarım katsayısının deney verilerinden hesaplamasında Bölüm 2.6.1. de verilen Eşitlik (2.8)'den yararlanılmıştır. Aynı bölümde açıklanan ve Eşitlik (2.8)' in türetilmesi sırasında yapılan $C_s^* \approx 0$ varsayımının geçerli olması amacıyla, düşük konsantrasyon olarak 0.5 mg/ml başlangıç konsantrasyonunda çalışılmıştır. Kullanılan adsorbent miktarının az olması yanında glukoz ve fruktoz için seçilen başlangıç konsantrasyonunun düşük olması, karıştırmalı kaptu zamanla azalan çözelti konsantrasyonunun takibinde sorunların yaşanmasına yol açmış ve kütle transferinin gerçekleşmesi için gerekli olan sürücü gücün az olması sebebiyle de reçineye adsorblanan glukoz veya fruktoz konsantrasyonları düşük değerlerde kalmıştır. Bu sebepten gözlemlenebilir, en uygun düşük başlangıç konsantrasyonu 0.5 mg/ml olarak belirlenmiştir.

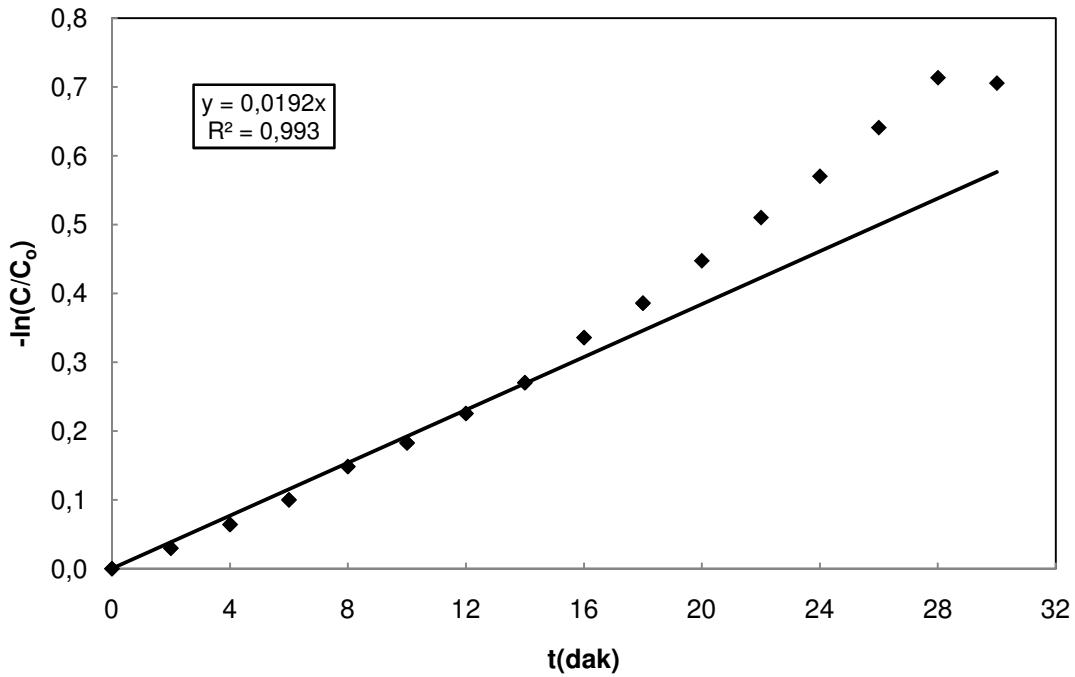
Çalışmada karıştırmalı kaptaki şeker çözeltisi, peristaltik bir pompa kullanılarak geliştirdiğimiz sistem ile kırılma indeksi dedektörüne sürekli olarak gönderilmiş ve zamanla karıştırmalı kaptu azalan çözelti konsantrasyonu çok kısa zaman

aralıklarında ölçülmeye çalışılmıştır. Literatürde ise karıştırmalı kap deneylerinde zamanla azalan şeker konsantrasyonları analizleri HPLC sistemi veya ince tabaka kromatografisi kullanılarak oldukça uzun bir zaman süresinde belirlenmiştir. (Moon et al, 2003; Yoo et al, 2005).

Şekil 2.10 da Eşitlik (2.8)' de gerek duyulan $-\ln(C/C_0)$ 'a karşı t grafiği deneyin ilk 32 dakikası için verilmiştir. k_f değerlerinin hesaplanabilmesi için ilk 16 dakika için alınan veriler kullanılmıştır. k_f değerleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de gösterilen linear bölge için elde edilen eğim (glukoz ve fruktoz için sırasıyla 0.015 dak^{-1} ve 0.0192 dak^{-1}) yardımıyla Eşitlik (2.8)'den bulunmuştur.



Şekil 4.3. Glukoz için kesikli karıştırmalı kapta $-\ln(C/C_0)$ 'a karşı t grafiği.



Şekil 4.4. Fruktoz için kesikli karıştırılmalı kaptaki $-\ln(C/C_0)$ 'a karşı t grafiği.

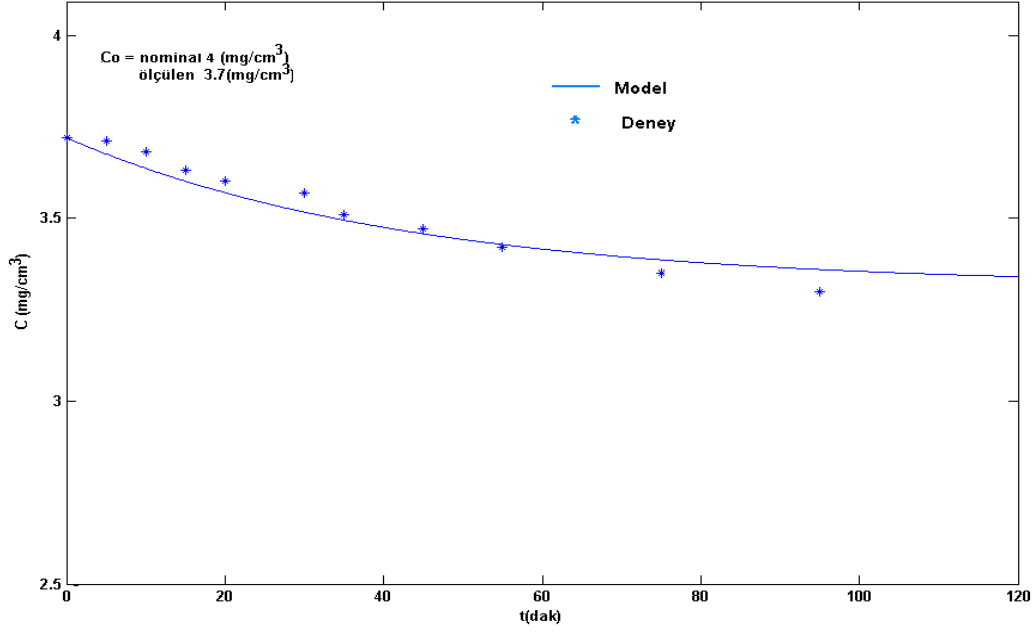
İyon değiştirici adsorbent kullanılarak glukoz ve fruktozun adsorpsiyon kinetiğinin incelendiği literatür çalışmalarında, glukoz ve fruktoz için belirlenmiş film kütle aktarım katsayılarına rastlanılmamıştır. Yoo ve ark. (2004) çalışmalarında glukoz ve maltooligosakkaritlerin(maltopentoz ve maltohegzoz) F400 ve SLS103 granüler aktif karbon üzerine adsorbsiyonunu inceledikleri çalışmalarında film kütle aktarım katsayılarını belirlemişler ve glukozun SLS103 aktif karbonuna adsorbsiyonunda k_f değerini 6.6223×10^{-5} cm/s, F400 aktif karbonu için ise 6.6223×10^{-6} cm/s olarak bulmuşlardır. F400 ve SLS103 granüler aktif karbonları hemen hemen aynı yüzey alanlarına ($1610 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $1610 \text{ m}^2/\text{g}$) sahipken, F400 aktif karbonun ortalama por boyut dağılımı ($32\text{--}550 \text{ \AA}$) SLS103' in ortalama por boyut dağılımından ($32\text{--}47 \text{ \AA}$) daha büyüktür. Bu sebepten maltopentoz ve maltohegzoz gibi büyük moleküllerin F400 aktif karbonuna adsorpsiyonu glukoz, maltoz gibi küçük moleküllere göre daha hızlı olmuştur. SLS103 aktif karbonunda por dağılımının dar aralıkta olması ise küçük moleküler yapıya sahip glukoz ve maltozun adsorpsiyonunu kolaylaştırmış ve adsorpsiyon hızını arttırmıştır. Çalışmada SLS103 için glukozun film kütle aktarım katsayısının F400 dekinden daha büyük olduğu bulunmuştur.

Lee ve ark. (2004) 1400–595 mikron partikül büyüklüğüne, 904 m²/g yüzey alanına ve 35 Å ortalama por çapına sahip aktif karbon ile yaptıkları çalışmada fruktoz ve glukoz için film kütle aktarım katsayılarını sırasıyla 5.35 x 10⁻⁴ cm/s ve 5.37x 10⁻⁴ cm/s olarak bulmuşlardır. Literatür çalışmaları da göz önüne alındığında glukoz ve fruktoz için bulunan film kütle aktarım sayılarının kullanılan adsorbentin yapısal özelliklerine ve karışımındaki diğer moleküllerin bulunmasına bağlı olarak 10⁻⁴ - 10⁻⁶ cm/s aralığında farklı değerler alabileceği sonucuna varılabilir.

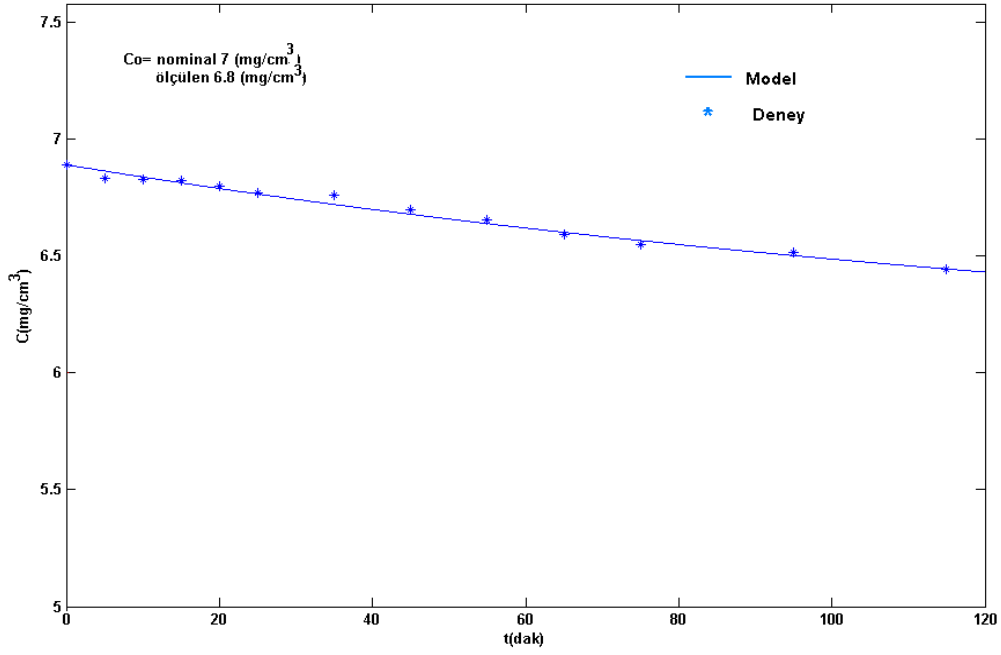
4.1.3. Homojen katı difüzyon katsayısının bulunması

Homojen katı difüzyon katsayısı, katı partikül yüzeyinde bulunan maddenin katı partikül içerisindeki porlardan partikül merkezine doğru taşınabilirliğini gösteren bir katsayıdır (Koyuncu, 2007). Bu katsayının yüksek olması ile daha fazla miktarda madde katı merkezine doğru aktarılır, aktarım arttıkça katı yüzeyindeki konsantrasyon değeri azalır dolayısıyla yığın sıvıdan katı yüzeyine madde aktarımı artar.

Bölüm 2.6.2. de açıklanan homojen difüzyon katsayısının, D_s bulunması sırasında, anılan bölümde belirtildiği gibi karıştırmalı kap için hesaplanan k_f değerine ihtiyaç vardır. Her ne kadar Bölüm 2.6.2. de açıklanan yöntemle bulunan D_s değeri kesikli karıştırmalı kap sisteminde elde edildiyse de, bilindiği gibi partikül iç dirençleri ve bunun göstergesi olan D_s değeri çok büyük oranda hidrodinamik şartlardan bağımsızdır. Dolayısıyla kesikli sistemde bulunan D_s değerleri film kütle aktarım katsayılarının aksine kolon sistemlerinde kullanılabilir. Bu amaçla farklı D_s değerleri için, Eşitlik 2.15 sayısal olarak çözülmüş ve elde edilen karıştırmalı kap konsantrasyonunun zamanla değişimini veren model çıktıları, deneysel olarak ölçülen değerlerle karşılaştırılmıştır. İç kütle aktarım dirençleri, partikülün doygunluğu arttıkça adsorpsiyonu kontrol edici basamak haline geleceğinden, deneyler yüksek konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir. Çalışmada glukoz için belirlenen yüksek başlangıç konsantrasyonu 4 mg/ml ve fruktoz için belirlenen yüksek başlangıç konsantrasyonu ise 7 mg/ml 'dir. Çalışmada deneysel ölçümlerle en iyi uyumun gözlendiği model çıktı profilinde kullanılan D_s değerleri homojen difüzyon katsayısı olarak belirlenmiştir. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de glukoz ve fruktoz için bulunacak homojen difüzyon katsayıları için belirlenen model çıktıları ile deneysel verilerin karşılaştırılmaları yer almaktadır.



Şekil 4.5. Glukoz için homojen difüzyon katsayısı hesaplanmasında model çıktısı ve deneysel verilerin karşılaştırılması



Şekil 4.6. Fruktoz için homojen difüzyon katsayısı hesaplanmasında model çıktısı ve deneysel verilerin karşılaştırılması

Lee ve ark. (2004) aktif karbon kullanarak yaptıkları çalışmalarında glukoz ve fruktozun yüzey difüzyon katsayılarını tayin etmişler ve sırasıyla $9.844 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$

ve $9.793 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak belirlemiştir. Glukoz ve fruktozun NaX ve KX zeolit kristalleri üzerine adsorpsiyonu incelenen başka bir çalışmada ise interkristalin difüzyon katsayıları yaklaşık $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ büyüklüğünde tayin edilmiştir. Bu çalışmada homojen difüzyon katsayıları glukoz ve fruktoz için sırasıyla $6.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulunmuştur ve değerlerin merteye olarak literatür ile uyum içerisinde olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2. Sürekli Annular Kromatografi ile Ayırma Çalışmaları

Bu çalışmada, ilk olarak Sürekli Annular Kromatografi sistemi için Koyuncu (2007)'nin Yüksek Lisans Tezinde, Özdural ve ark. (2004) tarafından sabit yataklı adsorpsiyon kolonları için ileri sürülen denge dışı modelleme tekniği kullanılarak tek bileşenli sistemler için geliştirilen matematiksel modelin gerçekliğini ve performansını test etmek amacıyla deneysel verilerle model sonuçları karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Bu amaçla tasarım parametreleri kullanılarak imalatı gerçekleştirilen Sürekli Annular Kromatografi sisteminde dolgu maddesi olarak annulus boşluğuna doldurulan Dowex Monosphere 99CA/320 reçinesinin Ca formu kullanılmıştır. Tek bileşen olarak glukoz içeren besleme çözeltisi ile yapılan deneylerde, eluent akış hızı ve besleme konsantrasyonu sabit tutularak, kolon dönüş hızının ve besleme akış hızının sistem performansı üzerine etkileri araştırılmış ve konsantrasyon profillerinin model ile uyumu incelenmiştir. İkinci olarak ise; iki bileşenli (glukoz ve fruktoz) besleme çözeltilerinin kullanıldığı deneylerde en iyi ayırmanın gerçekleştiği işletme parametrelerinin belirlenmesine çalışılmıştır. En iyi ayırmanın gerçekleştirildiği deney sonucunda, ayrılan bileşen piklerinin maksimum değerlerine yaklaşık olarak karşılık gelen örneklerdeki glukoz ve fruktoz yüzdeleri HPLC ile tespit edilmiştir.

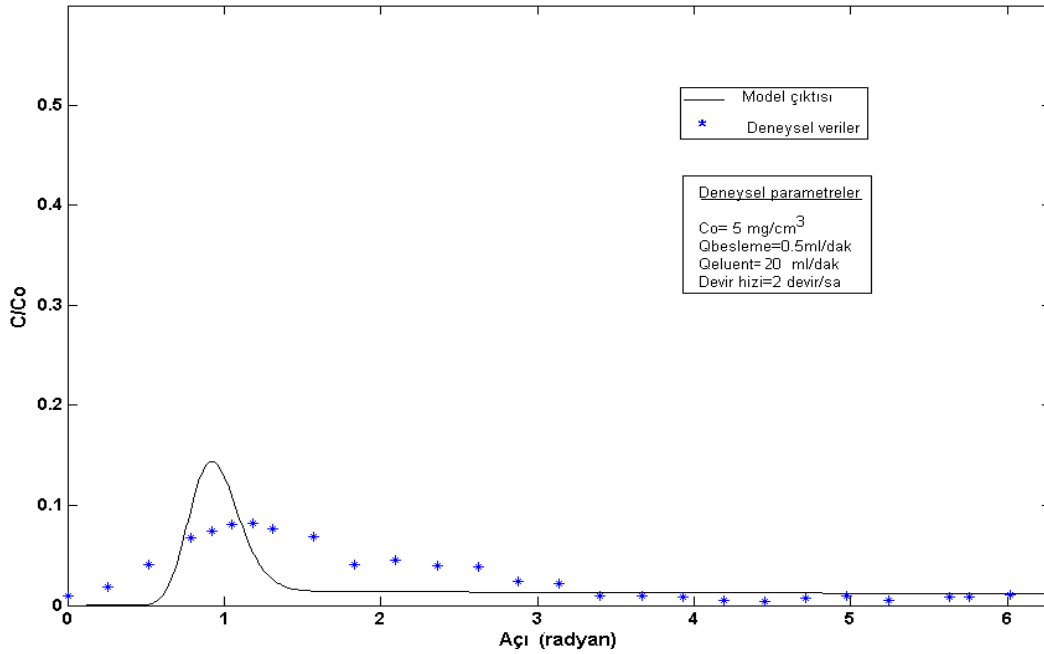
4.2.1. Sürekli annular kromatografide glukoz için elde edilen deneysel verilerin tek bileşenli sistem için geliştirilen matematiksel model ile karşılaştırılması

Sürekli Annular Kromatografide tek bileşen olarak glukozun kullanıldığı deneylerde elde edilen ve C/C_0 konsantrasyon profillerinin matematiksel model ile karşılaştırmalı olarak incelenmesi yapılarak model ile uyumu araştırılmıştır. Sürekli Annular Kromatografi sistemi için oluşturulan matematiksel model (EK-4) ile modelde kullanılan film kütle aktarım direnci katsayısının hesaplanma yöntemi

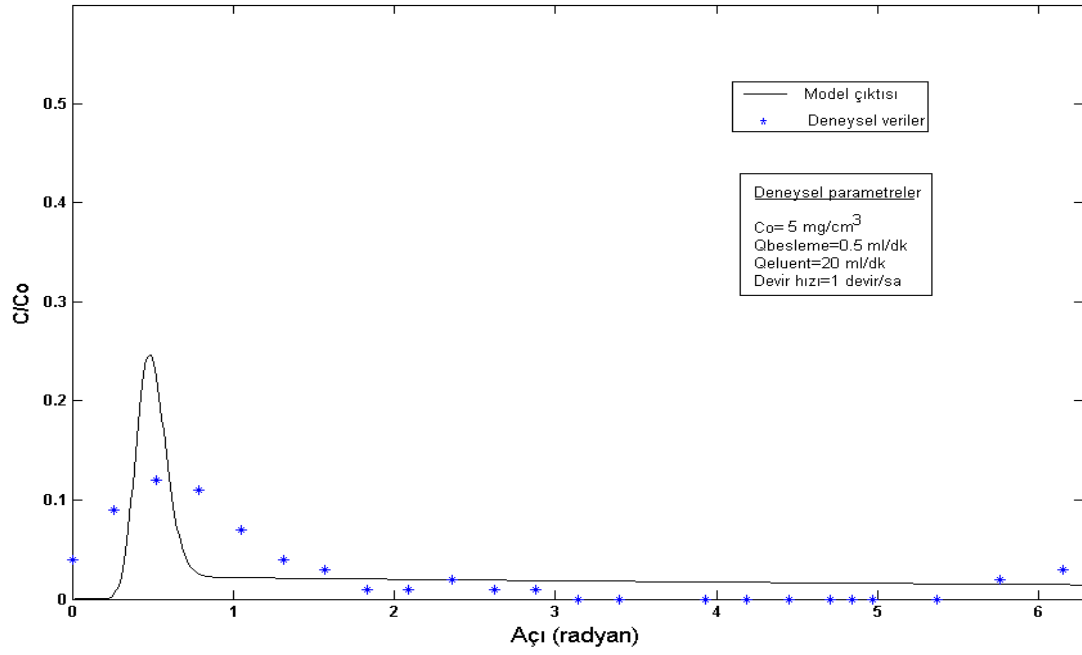
(EK-2) de verilmiştir. Bölüm 4.1.2 de açıklandığı üzere kesikli karıştırmalı kap sistemi için hesaplanan k_f değerleri Sürekli Annular Kromatografi simülasyonunda kullanılmamıştır.

4.2.1.1. Kolon dönüş hızının konsantrasyon profillerine etkileri

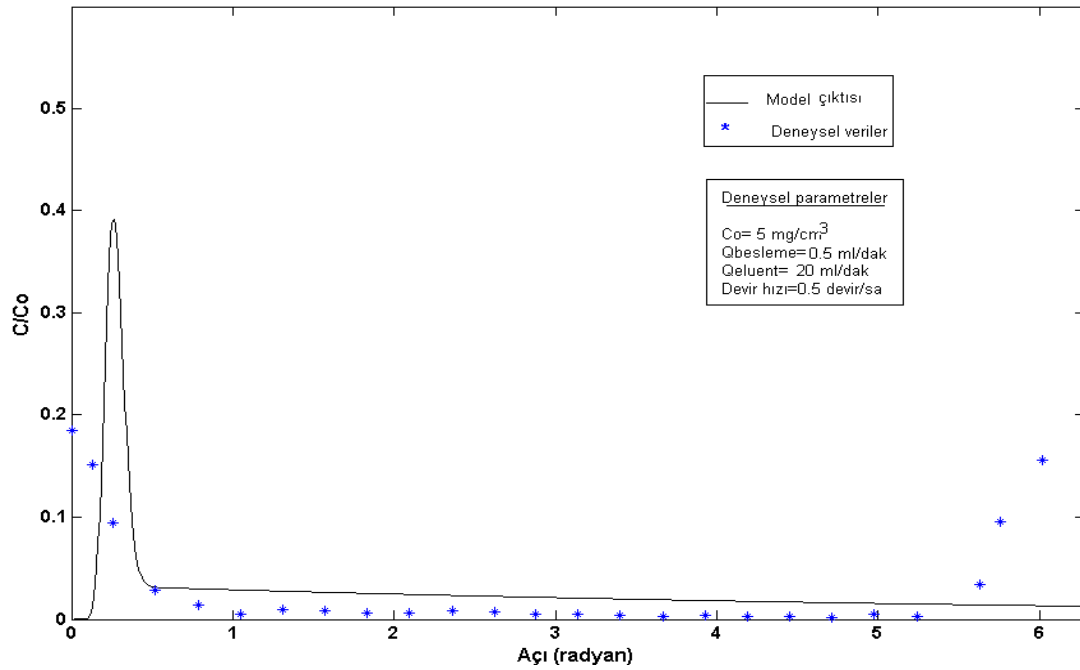
Kolon dönüş hızının konsantrasyon profillerine etkilerinin incelendiği deneylerde besleme konsantrasyonu 5 mg/cm^3 , eluent akış hızı 20 ml/dak ; besleme akış hızı 0.5 ml/dak olarak sabit tutulmuş dönüş hızları ise $0.5, 1, 2 \text{ devir/sa}$ olarak değiştirilmiştir.



Şekil 4.7. Kolon dönüş hızı 2 devir/sa iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun değerlerinin (C/C_0) model çıktısı ile karşılaştırılması



Şekil 4.8. Kolon dönüş hızı 1 devir/sa iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun değerlerinin (C/C_0) model çıktısı ile karşılaştırılması



Şekil 4.9. Kolon dönüş hızı 0.5 devir/sa iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun değerlerinin (C/C_0) model çıktısı ile karşılaştırılması

Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da üç ayrı kolon dönüş hızında açıyla değişimini veren piklerin model çıktısı ile karşılaştırılmaları görülmektedir. Kolon dönüş hızının artırılması, bileşenin daha ilerideki açısal koordinatlarda bulunan adsorbent partikülleri tarafından tutulmasına neden olmuştur. Bu sebeple bileşen kolon çıkışında daha geniş bir aralıktan kolonu terk etmiş ve aynı zamanda kolonu terk ediş koordinatları da yer değiştirmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü üzere hem deneysel veriler hem de model çıktısında yüksek dönüş hızında glukozun kolonu terk ediş koordinatı ileri açısal koordinatlara doğru bir kayma sergilemiştir. Kolon dönüş hızının artırılmasıyla adsorbent partikülleri ve glukoz bileşeni daha kısa süre etkileşimde bulunmak durumunda kalmış ve düşük dönüş hızlarına göre partikül içerisine difüzlenme daha kısa sürdüğü için sıvı konsantrasyon değerleri düşük dönüş hızlarındaki yüksek değerlere ulaşamamıştır. Şekil 4.7 ve Şekil 4.9 de görüldüğü üzere 2 devir/sa kolon dönüş hızında ulaşılan pik maksimumu daha düşükken, 0.5 devir/sa kolon dönüş hızında ulaşılan pik maksimumu yüksektir. Bileşenin kolon çıkışında daha geniş bir aralıktan kolonu terk etmesi, örneğin bilinen daha fazla sayıda noktadan daha rahat bir şekilde toplanabilmesi açısından avantaj sağlamıştır.

Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da deneysel veriler ile model çıktısı karşılaştırıldığında, deney sıvı konsantrasyonlarının pik maksimum değerlerinin model çıktısı piklerine göre daha düşük olduğu ve daha fazla yayılma gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu durum oluşturulan modelde açısal yöndeki difüzyon teriminin aksel difüzyon teriminin yanında ihmal edilebilir kabul edilmesi ile açıklanabilir. Sürekli Annular Kromatografi sisteminde tek bileşen için denge dışı modelleme tekniği kullanılarak geliştirilen matematiksel modelde kullanılan difüzyon terimi aslında gerçek anlamdaki difüzyon terimi ile dispersiyon terimlerinin toplamı olarak modelde yer almış ve bu iki toplamın yerine modelde tek bir değer kullanılmıştır. Bu terimlerin anlamlarını daha açıkça belirtecek olursak, difüzyon terimi ile maddenin moleküler anlamda taşınımı ifade edilirken, dispersiyon terimi ile maddenin başka bir madde veya faz içerisinde aksel yöndeki konvektif akışı nedeniyle sıvıyı hızlı bir şekilde aşağı ittiği ve açısal yönde dispersiyona müsaade etmediği ifade edilmektedir. Yani açısal yöndeki difüzyon terimi dispersif etkileri içermemektedir.

Eşitlik 4.2’de, oluşturulan modelde eksenel dispersiyon katsayısının, D_x , kullanıp açıl dispersiyon katsayısının, D_e , da bunun bir fonksiyonu olarak türetildiği ifade gösterilmektedir. Annular kromatografi temel denklemi bu yaklaşımla türetilmiştir Annular kromatografi temel denklemi ve Eşitlik 4.2’nin türetilmesi ile ilgili açıklama EK-4’de verilmiştir.

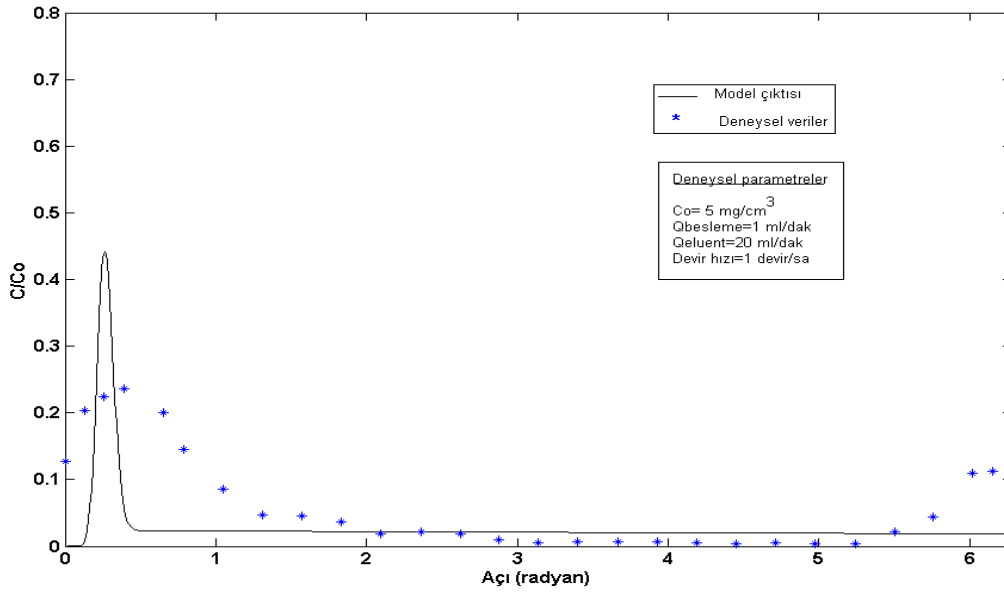
$$D_e = D_x / R^2 \quad 4.2$$

Eşitlik 4.2’de, D_x eksenel dispersiyon katsayısını (cm^2/s), D_e açıl dispersiyon katsayısını (rad^2/s), R kolon yarıçapını (cm) göstermektedir.

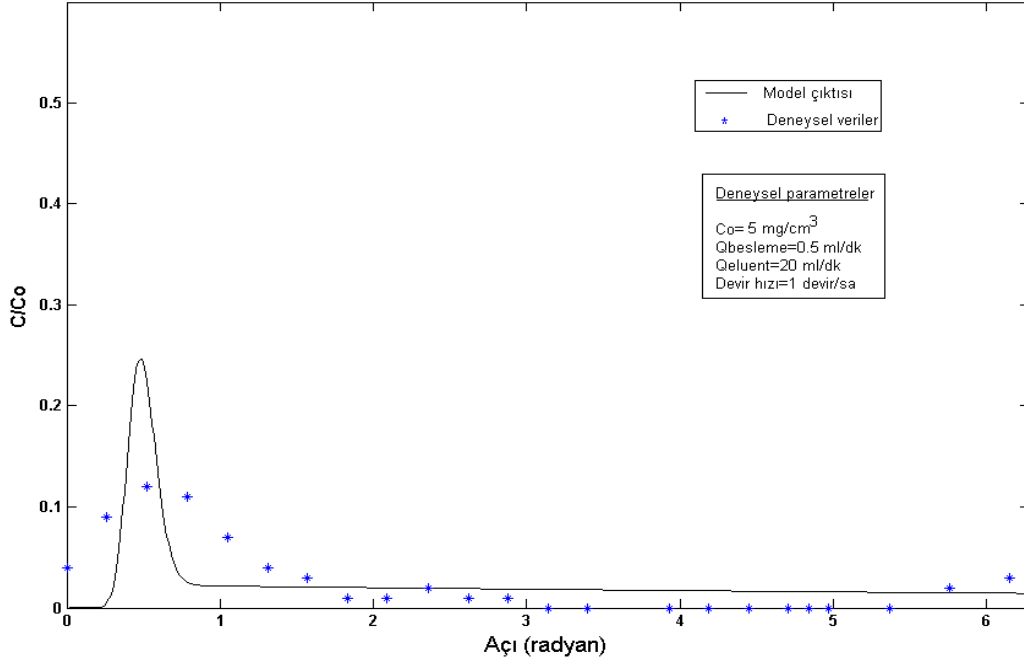
Açıl yöndeki difüzyon teriminin, D_e , $1/R^2$ ile orantılı olması açıl difüzyon katsayısının, eksenel difüzyon katsayısı yanında oldukça ihmal edilebilir olduğu anlamına gelmektedir (Koyuncu, 2007).

4.2.1.2. Besleme akış hızının konsantrasyon profillerine etkileri

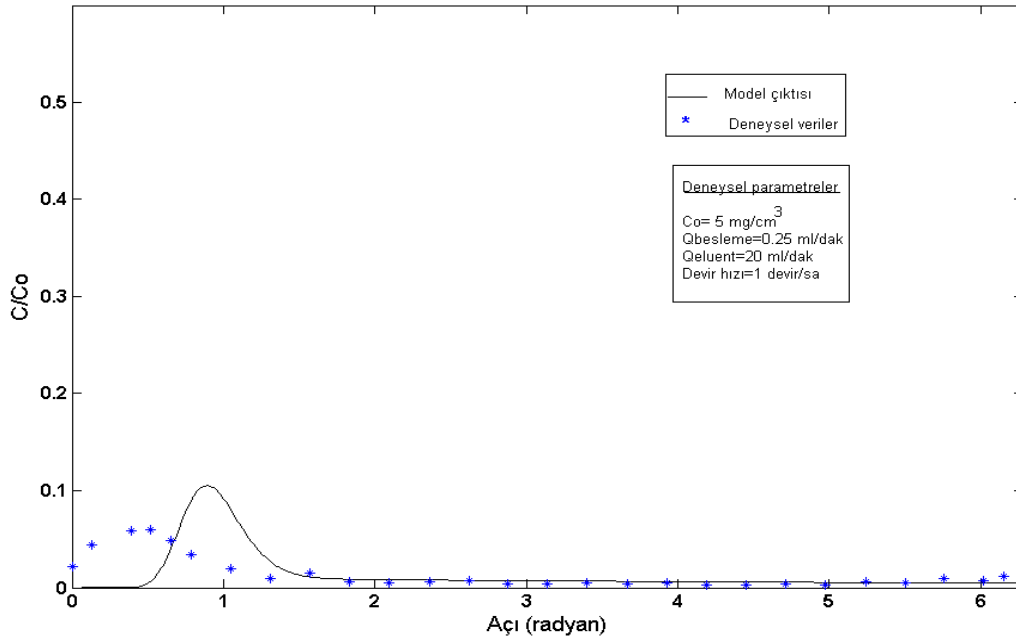
Besleme akış hızının konsantrasyon profillerine etkilerinin incelendiği deneylerde, besleme konsantrasyonu $5 \text{ mg}/\text{cm}^3$, eluent akış hızı $20 \text{ ml}/\text{dak}$, kolon dönüş hızı $1 \text{ devir}/\text{sa}$ olarak sabit tutulmuş, besleme akış hızı ise $0.25, 0.5, 2 \text{ ml}/\text{dak}$ olarak değiştirilmiştir.



Şekil 4.10. Besleme akış hızı $1 \text{ ml}/\text{dak}$ iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonu değerlerinin (C/C_0) model çıktısı ile karşılaştırılması



Şekil 4.11. Besleme akış hızı 0.5 ml/dak iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonu değerlerinin (C/C_0) model çıktısı ile karşılaştırılması



Şekil 4.12. Besleme akış hızı 0.25 ml/dak iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonu değerlerinin (C/C_0) model çıktısı ile karşılaştırılması

Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de üç ayrı besleme akış hızında eluent çıkış sıvı konsantrasyonunun açı ile değişimini veren piklerin model çıktısı ile

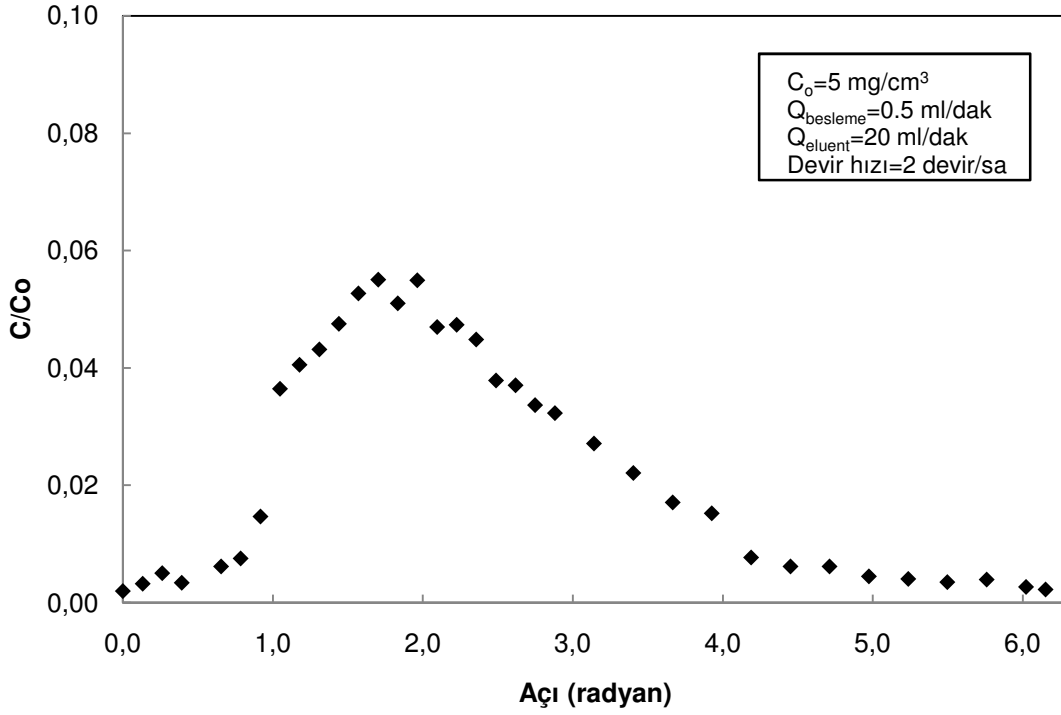
karşılaştırılmaları görülmektedir. Besleme akış hızının artırılması, glukoz bileşenin adsorbent partikülleri ile etkileşim süresini kısaltmış ve bileşenin daha öndeki açısıl koordinatlarda dar bir aralıktan kolonu terk etmesine neden olmuştur. Şekillerde besleme akış hızının artırılmasıyla glukoz bileşenin kolonu terk ediş koordinatlarının öndeki açısıl koordinatlara doğru kaydığı görülmektedir. Yüksek besleme akış hızından düşük besleme akış hızına doğru gidildikçe pik maksimumlarının hem model çıktılarında hem de deneysel olarak elde edilen konsantrasyon profillerinde düştüğü gözlemlenmiştir. Düşük besleme hızında glukoz bileşeni adsorbent partikülleri ile daha uzun süre etkileşimde kalacağından partikül içerisine difüzyon süresi artmış ve böylece kolon çıkışında ölçülen örnek konsantrasyon değerleri düşmüştür. Eluent çıkış sıvı konsantrasyonunun açığa göre değişimini veren piklerin, model çıktısı piklerine göre daha fazla yayılma göstermesinin ve daha düşük pik maksimumları vermesinin sebebi Bölüm 4.2.1.1 de belirtildiği üzere modelde açısıl dispersiyonun etkilerinin ihmal edilmiş olmasıdır.

4.2.2. Sürekli annular kromatografide glukoz ve fruktozun ayrılma çalışmaları

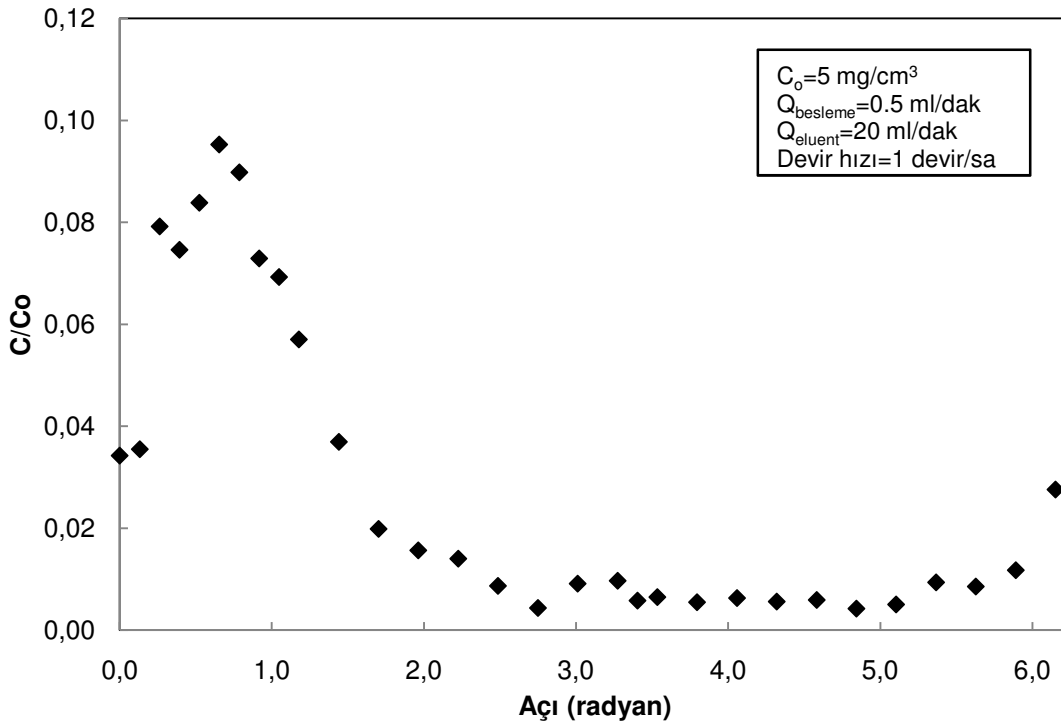
Sürekli Annular Kromatografi sisteminde iki bileşen olarak hacimce %50 glukoz ve fruktoz içeren besleme çözeltisinin kullanıldığı deneylerde en iyi ayırmanın gerçekleşeceği işletme parametrelerinin belirlenmesi amacıyla kolon dönüş hızı ile ve eluent akış hızının glukoz ve fruktozun ayrılma performanslarına etkileri incelenmiştir. En iyi ayrılmanın gözlemlendiği çalışmada ayrılan bileşen piklerinin yaklaşık maksimum değerlerine karşılık gelen örneklerde HPLC sistemi ile glukoz ve fruktozun miktarları tespit edilmiştir.

4.2.2.1. Kolon dönüş hızının glukoz ve fruktozun ayrılma performansına etkileri

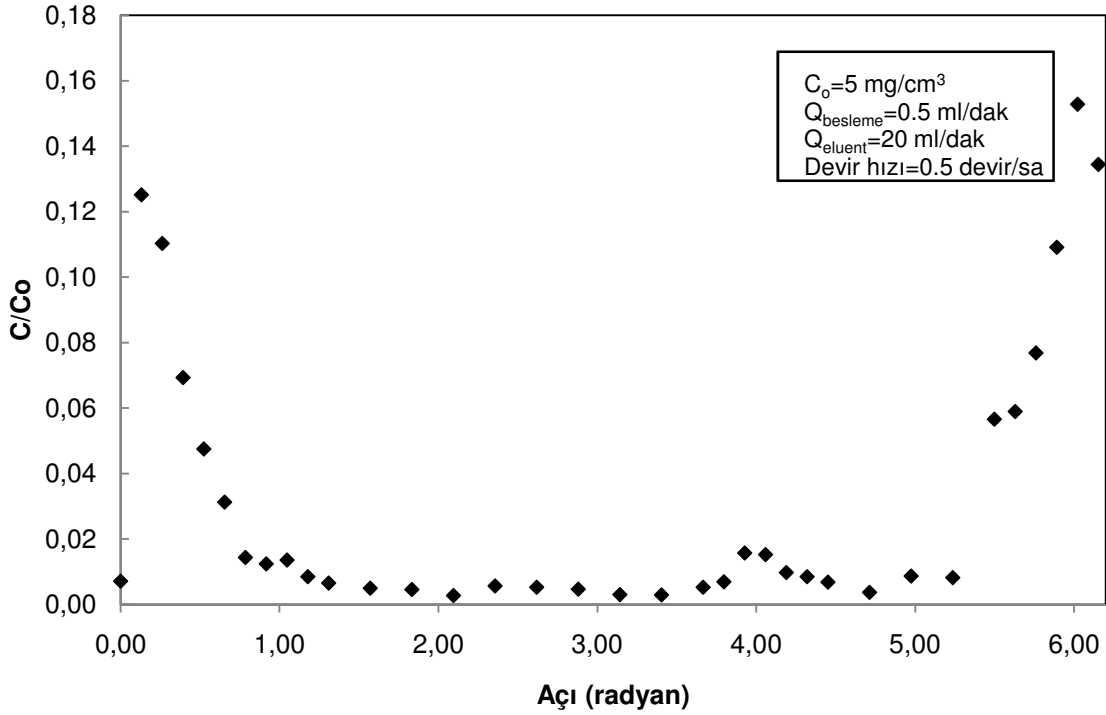
Kolon dönüş hızının glukoz ve fruktozun ayrılma performansına etkilerinin incelendiği deneylerde, besleme konsantrasyonu 5 mg/cm^3 , eluent akış hızı 20 ml/dak ve besleme akış hızı 0.5 ml/dak olarak sabit tutulurken, dönüş hızı 0.5, 1, 2 devir/sa olarak değiştirilmiştir.



Şekil 4.13. Kolon devir hızı 2 devir/sa iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun açı ile değişimi



Şekil 4.14. Kolon devir hızı 1 devir/sa iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun açı ile değişimi



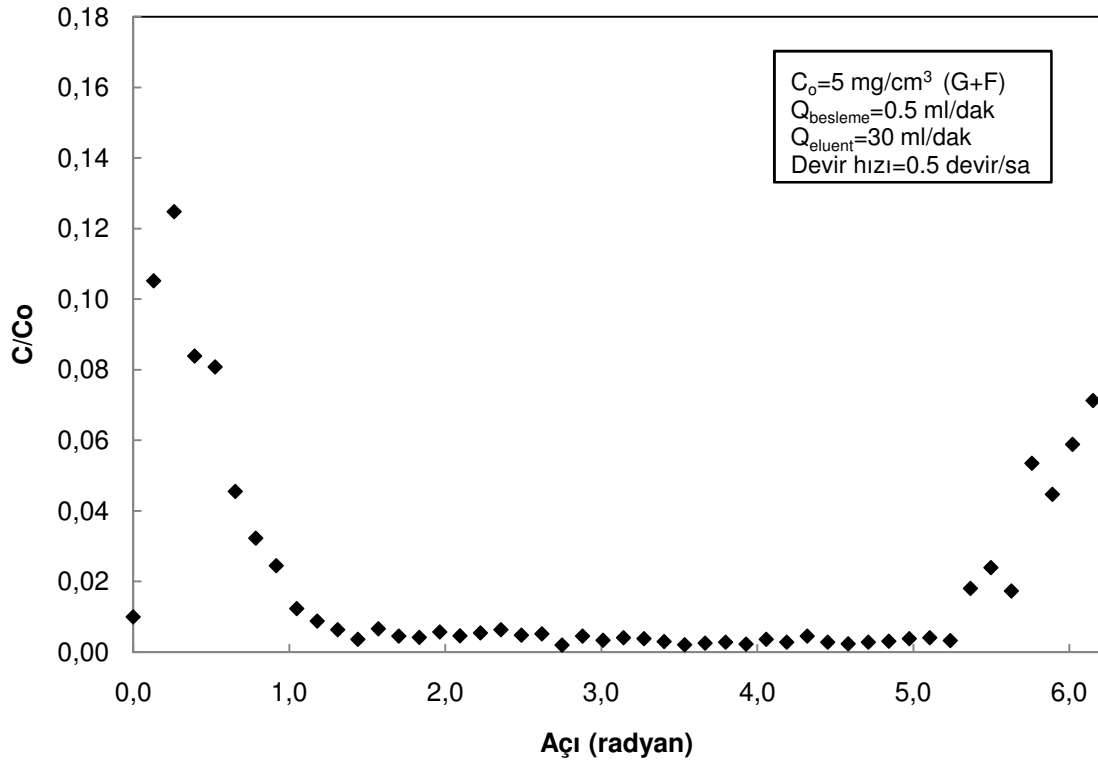
Şekil 4.15. Kolon devir hızı 0.5 devir/sa iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun açı ile değişimi

Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de üç ayrı kolon dönüş hızının glukoz ve fruktozun ayrılma performansına etkisi incelenmiştir. Bölüm 4.2.1.2. de bahsedildiği üzere kolon dönüş hızının artırılması bileşenlerin daha ilerdeki adsorbent partikülleri ile etkileşimine yol açmıştır. Şekil 4.13'de 2 devir/sa kolon dönüş hızında glukoz ve fruktoz bileşenlerinin yayılan bir pik verdiği görülmektedir. Glukoz ve fruktoz bileşenleri kolonun yüksek hızla döndürülmesiyle geniş bir açı aralığından ilerlemişler, her iki bileşen pikleri de birbirleriyle çakışarak kolonu terk etmiştir. Tek bileşenli sistemde kolon dönüş hızını artırarak bileşeni çıkış noktasından toplamak avantaj sağlamış olsa da çok bileşenli sistemde bu durum bileşenlerin kolon çıkış noktalarının çakışmasına neden olmuş ve ayırım sağlanamamıştır. Şekil 4.14'de kolon dönüş hızı 1 devir/sa'e düşürüldüğünde yayılan pik daralarak öndeki açısız koordinatlara doğru ilerlemiş ve böylece glukoz ve fruktoza ait bileşen piklerin az da olsa birbirinden ayrılmaya başladığı gözlenmiştir. Şekil 4.15'de 0.5 devir/sa düşük kolon dönüş hızında, ise her iki bileşenin adsorbent partikülleri ile etkileşimlerinin artmasıyla birbirinden ayrılan bileşen pikleri daha net olarak gözlemlenebilmektedir. Bu durum kolon dönüş hızının azatılmasının karışımdaki bileşenlerin ayrılma performansını arttırdığı

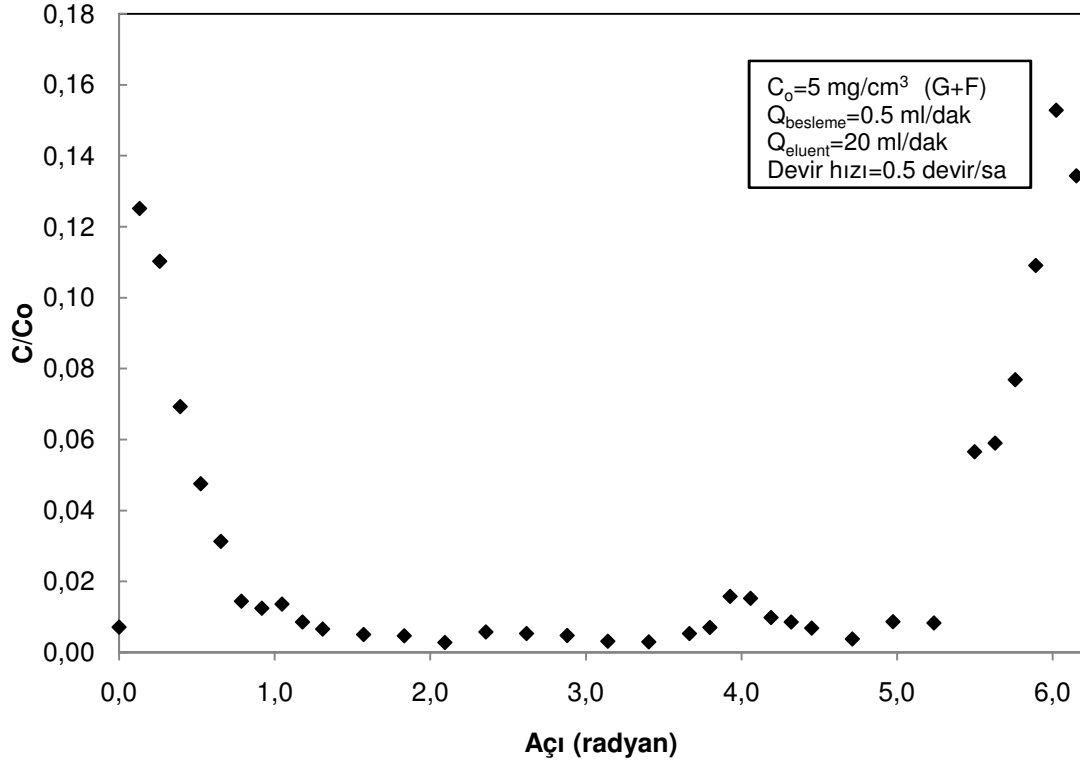
şeklinde yorumlanabilir. Ancak Sürekli Annular Kromatografi cihazının dönüş hızı 0.1–9.0 devir/sa arasında bilgisayar kontrollü olarak ayarlanabilmesine rağmen, kolon 0.5 devir/sa dönüş hızının altındaki hızlarda çalıştırılmamış bu nedenle de bu devir hızı her iki bileşen için en iyi ayrılmanın gözlemlendiği en düşük kolon dönüş hızı olarak belirlenmiştir.

4.2.2.2. Eluent akış hızının glukoz ve fruktozun ayrılma performansına etkileri

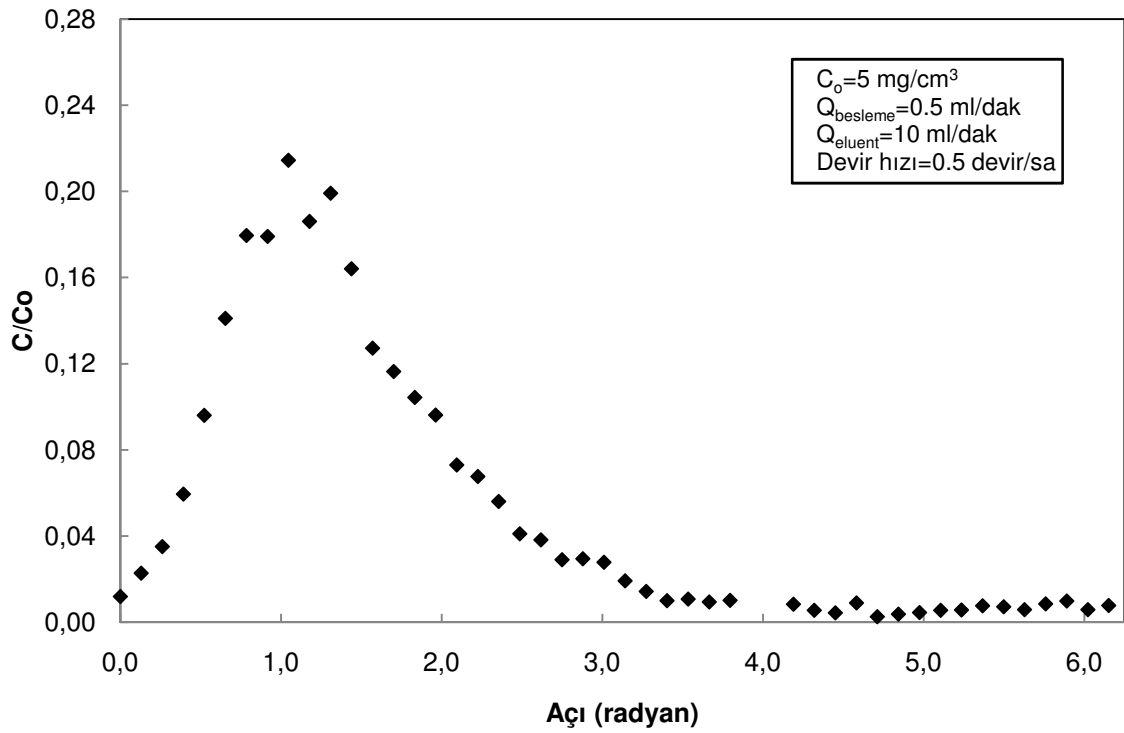
Eluent akış hızının glukoz ve fruktozun ayrılma performansına etkilerinin incelendiği deneylerde, besleme konsantrasyonu 5 mg/cm^3 , kolon devir hızı 0.5 devir/sa, besleme ve akış hızı 0.5 ml/dak olarak sabit tutulmuş, eluent akış hızı ise 10, 20, 30 ml/dak olarak değiştirilmiştir.



Şekil 4.16. Eluent akış hızı 30 ml/dak iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun açı ile değişimi



Şekil 4.17. Eluent akış hızı 20 ml/dak iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun açı ile değişimi

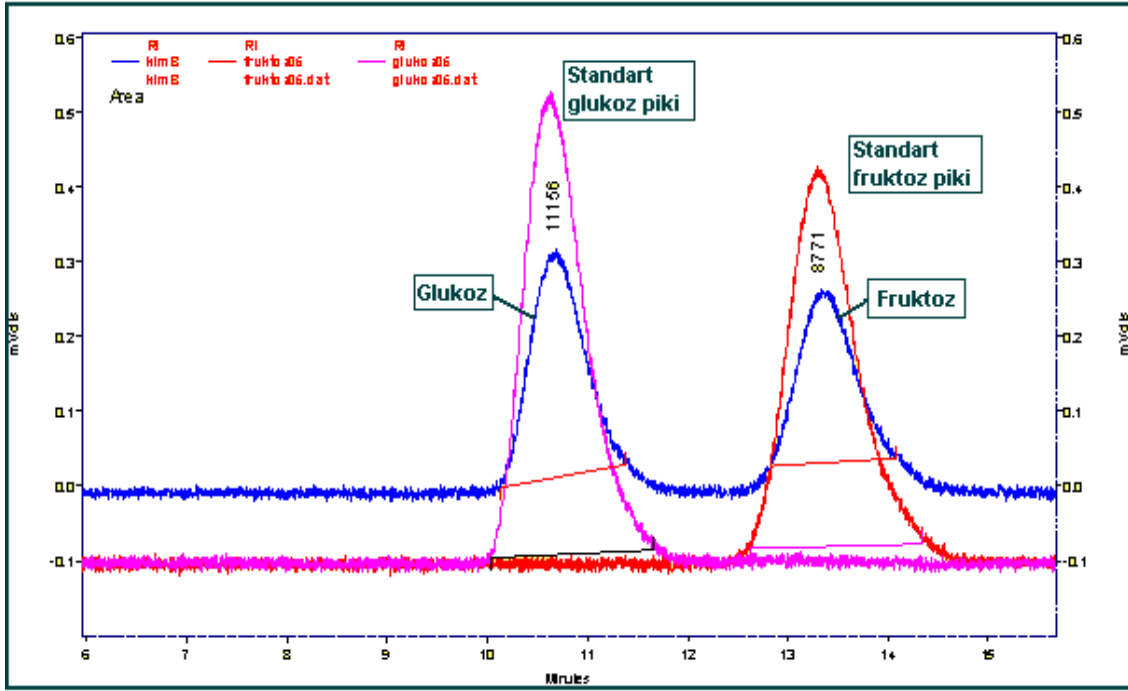


Şekil 4.18. Eluent akış hızı 10 ml/dak iken deneysel olarak elde edilen eluent çıkış konsantrasyonunun açı ile değişimi

Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de üç ayrı eluent akış hızının glukoz ve fruktoz karışımının ayrılma performansına etkileri incelenmiştir. Yüksek eluent akış hızlarında, eluentin kolon yatağının üstüne taşması nedeniyle kolonda maksimum eluent akış hızı 30 ml/dak olarak tutulmuştur. 30 ml/dak eluent akış hızı ile yapılan çalışmada eluentin yatak üzerine taşmasını önlemek amacıyla kolona hava verilerek eluent akış hızı sabitlenmiştir. Deney sonunda analiz için 48 ayrı noktadan yeterli miktarda örnek toplayabilmek için de çalışmada en düşük eluent akış hızı 10 ml/dak olarak belirlenmiştir. Şekil 4.18'de gösterildiği üzere 10 ml/dak düşük eluent akış hızı glukoz ve fruktoz bileşenlerinin ayrılması için yeterli bir akış hızı olmamıştır. 10 ml/dak akış hızında eluentin adsorbent partikülleri içine difüzleneren bileşenleri kolondan sıyırma hızı düşük olduğu için glukoz ve fruktoz pikleri çakışmış ve yayılan bir pik gözlemlenmiştir. Eluent akış hızının arttırılmasıyla adsorbente ilgisi az olan glukoz bileşenince zengin karışımın kısa sürede kolondan sökülerek öndeki açısai koordinatlarda kolonu terk ettiği, adsorbente ilgisi fazla olan fruktoz bileşenince zengin olan karışımın da kolondan sökülmesinin geciktiği ve ilerdeki açısai koordinatlarda kolonu terk ettiği düşünülebilir.

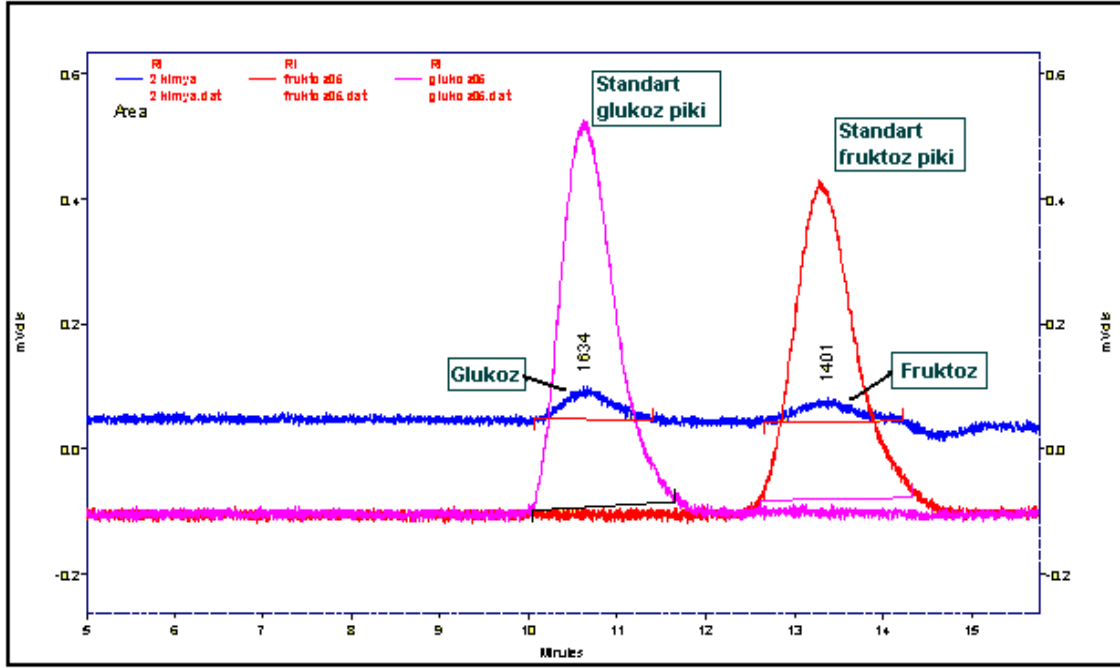
4.2.2.3. HPLC analiz sonuçları ile sistemin ayırma performansının değerlendirilmesi

Kolon dönüş hızının 0.5 devir/sa ve eluent akış hızının 30 ml/dak olduğu deney şartlarında gözlenen iki ayrı bileşen pikinin yaklaşık maksimum değerlerine karşılık gelen örneklerdeki glukoz ve fruktoz tayini için HPLC sisteminde analizler yapılmıştır.

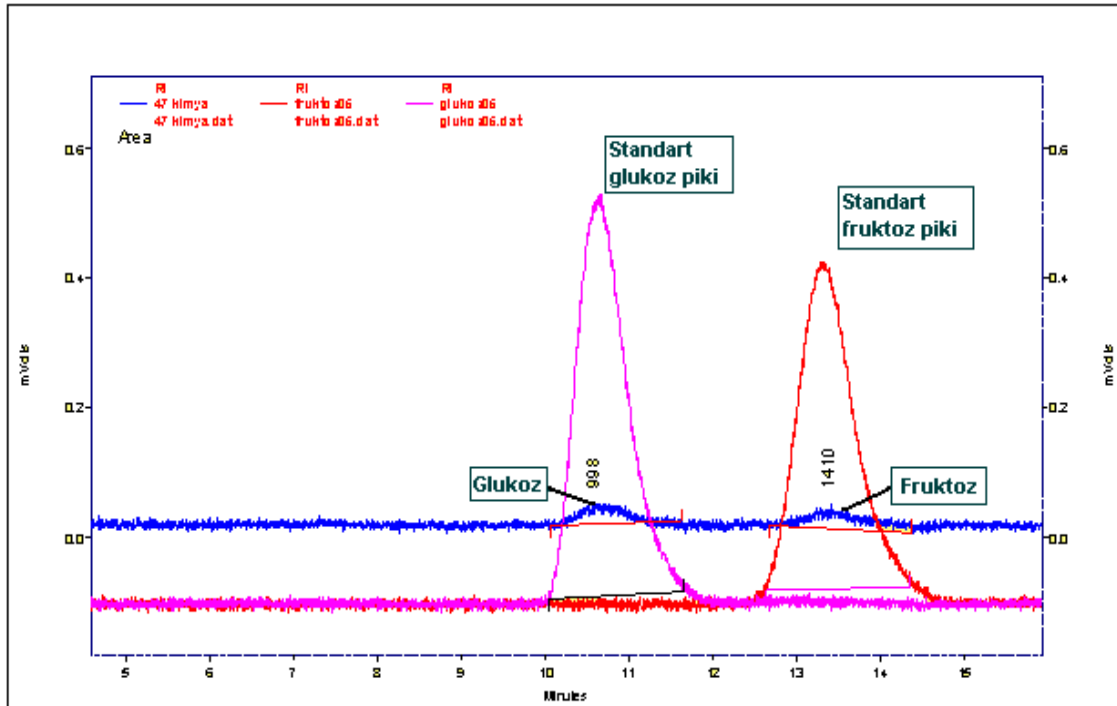


Şekil 4.19. HPLC sisteminde besleme çözeltisinin glukoz, fruktoz kromatogramları

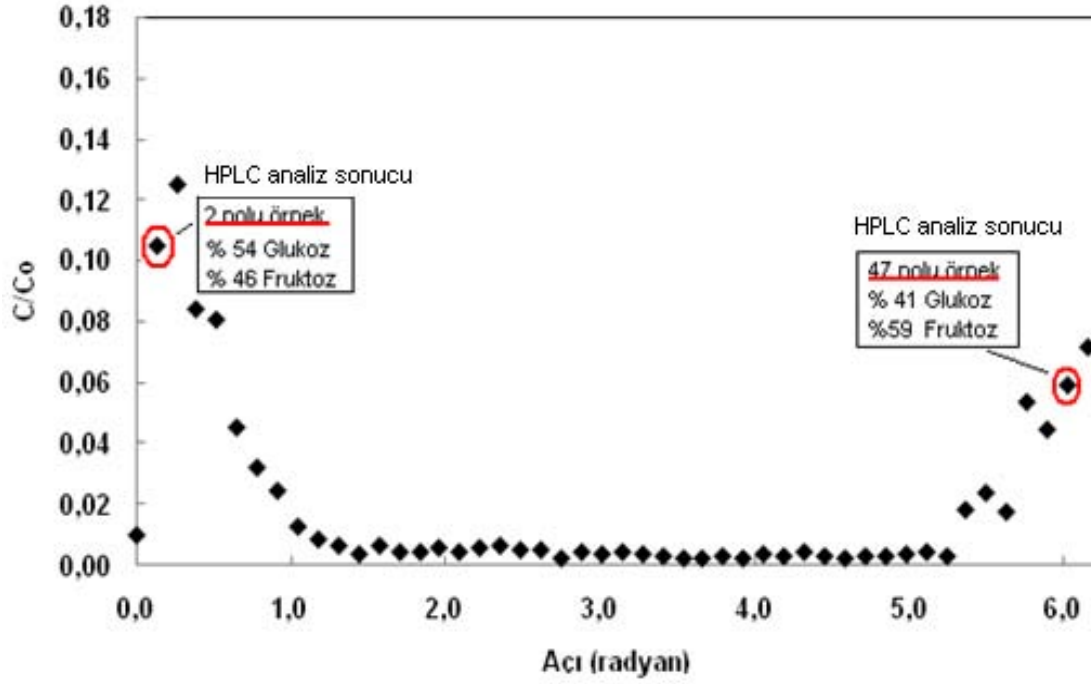
Şekil 4.19'da HPLC sisteminde besleme çözeltisinin glukoz, fruktoz konsantrasyon analiz sonuçları gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre kolona verilen besleme çözeltisi %56 glukoz ve %44 fruktoz içermektedir.



Şekil 4.20. Eluent akış hızı 30 ml/dak ve kolon devir hızı 0.5 devir/sa iken Şekil 4.22 de gösterilen 2 nolu örnek için alınan kromatogram sonucu



Şekil 4.21. Eluent akış hızı 30 ml/dak ve kolon devir hızı 0.5 devir/sa iken Şekil 4.22'de gösterilen 47 nolu örnek için alınan kromatogram sonucu



Şekil 4.22. Eluent akış hızı 30 ml/dak ve kolon devir hızı 0.5 devir/sa iken 2 ve 47 nolu örneklerin glukoz ve fruktoza ait HPLC analiz sonuçları

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de eluent akış hızının 30 ml/dak ve kolon dönüş hızının 0.5 devir/sa olduğu deneyde, 2 ve 47 nolu örneklerin glukoz, fruktoz konsantrasyonunun HPLC analiz sonuçları görülmektedir. Şekil 4.22’de gösterildiği üzere 2 nolu örnekte %54 glukoz ve %46 fruktoz; 47 nolu örnekte ise %59 fruktoz ve %41 glukoz oranı tespit edilmiştir. 2 nolu örnekte glukoz oranının fruktoza göre fazla olması kolonun ilk açısıl koordinatlarında glukozun karışımdan ayrılmaya başladığını göstermektedir. 47 nolu örnekte ise fruktoz oranının glukozdan fazla olması kolon sonuna doğru fruktozun karışımdan ayrılmaya başladığını göstermektedir. Bu sonuçlar glukozun reçineye ilgisinin fruktoza göre az olduğu doğrulamaktadır. Başlangıçta %44 fruktoz, %56 glukoz içeren besleme çözeltisi kolonun ileri açısıl koordinatlarında fruktozca zengin (%56 fruktoz, %41 glukoz) olarak kolonu terk etmiştir. Analiz sonuçları glukoz ve fruktoz karışımının %100 olarak birbirinden ayrılma işleminin gerçekleştirilemediğini göstermiş olsa da, varolan sistemde glukoz ve fruktozun ayırma işlemi fruktoz oranının %44’den %59’a çıkarılabilirliğiyle beklenen düzeyde tamamlanmıştır. Tasarımı yapılan cihazda, kullanılan kolon boyunun kısa olması, kolonun 0.5 devir/sa altında çalıştırılmaması, glukoz ve fruktoz bileşenlerinin adsorbent partikülleri ile

etkileşiminin kısa süreli olmasına sebep olmuştur. Kolon yatağına doldurulan reçine miktarının az olması da yüksek konsantrasyona sahip besleme çözeltisi ile deneylerin yürütülmesini engellemiştir. Yüksek konsantrasyon deneyleri yapılamadığı için kolonda sürücü gücün azalmasıyla verimli bir ayırma gerçekleştirilememiştir. Dowex Monosphere 99CA/320 reçinesinin büyük çapa sahip olması ile de partikül çevresindeki film direnci artmış ve böylece bileşenlerin reçine içine difüzyon hızı azalmıştır. Tüm bu kısıtlayıcı faktörler nedeniyle kullanılan Sürekli Annular Kromatografi cihazında daha yüksek ayırma verimi sağlanamamıştır.

SONUÇLAR

1- Çalışmada, Sürekli Annular Kromatografi sistemi kullanılarak glukoz ve fruktoz ayırma çalışmaları yürütülmüştür. Bu cihaz bildiğimiz kadarıyla ülkemizdeki ilk Annular Kromatografi cihazı olup, halen laboratuvarımız dışında Annular Kromatografi ile ayırma ve saflaştırma çalışmaları yapılmamaktadır.

2-Çalışmalarda bileşen olarak %99 saflıktaki D-(-)-Fruktoz, D-(+)- Glukoz ve adsorbent olarak ise kalsiyum formunda kuvvetli bir katyon değiştirici olan Dowex Monosphere 99Ca/320 kullanılmıştır. Tek bileşenli besleme çözeltileri kullanılarak yürütülen kesikli kap çalışmalarında, glukoz ve fruktozun adsorpsiyon dengeleri için en uygun izotermin lineer adsorpsiyon izoterm modeli olduğu tespit edilmiş ve model sabitleri hesaplanmıştır. Fruktozun reçineye ilgisinin glukozdan fazla olması sebebiyle, fruktozun izoterm sabiti daha büyük değere sahiptir. Bu çalışmada belirlenen K değerlerinin, literatür değerleri ile uyum içinde olduğu sonucuna varılmıştır.

3- Kesikli sistemin denge dışı modellenmesi gerçekleştirilerek, oluşturulan yeni bir yöntemle de glukoz ve fruktoz için homojen katı difüzyon katsayıları belirlenmiştir. Kesikli sistem deneyleri; glukoz ve fruktoz için seçilen ve k_f 'in belirleneceği düşük başlangıç konsantrasyonu ile D_s 'in belirleneceği yüksek başlangıç konsantrasyonlarında yürütülmüştür. Deney düzeneğinde karıştırmalı kaptaki şeker çözeltisi kırılma indeksi dedektörü ile ölçülmüştür. Literatür çalışmaları da göz önüne alındığında glukoz ve fruktoz için bulunan film kütle aktarım sayılarının kullanılan adsorbentin yapısal özelliklerine ve karşıdaki diğer moleküllerin bulunmasına bağlı olarak 10^{-4} - 10^{-6} cm/s aralığında farklı değerler alabileceği sonucuna varılmıştır.

4-Çalışmada deneysel ölçümlerle en iyi uyumun gözlemlendiği model çıktı profilinde kullanılan D_s değerleri homojen difüzyon katsayısı olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada homojen difüzyon katsayıları glukoz ve fruktoz için sırasıyla 6.1×10^{-9} cm²/s ve 1.5×10^{-9} cm²/s olarak bulunmuştur ve değerlerin merteye olarak literatür ile uyum içerisinde olduğu sonucuna varılmıştır.

5- Sürekli Annular Kromatografi cihazının doldurulması için tarafımızca yeni bir yöntem uygulanmıştır. Yatağın kanallaşmaya meydan verilmeden sabit faz ile

doldurulması tüm kromatografik kolonlar için olduğu gibi annular kromatograf için de çok önemlidir. Maksimum etkinlik ve yüksek oranda ayırabilme için, yatak homojen bir şekilde doldurulmalıdır. Geliştirdiğimiz bu yöntem ile yatak homojenitesi sağlanabilmekte ve kanallaşmanın önüne geçilebilmektedir.

6- Sürekli Annular Kromatografi sisteminde denge dışı modelleme tekniği kullanılarak tek bileşenli sistemler için geliştirilen matematiksel modelin gerçekliğini ve performansını test etmek amacıyla glukoz için elde edilen deneysel verilerle model sonuçları karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Dolgu maddesi olarak Dowex Monosphere 99CA/320 reçinesinin kalsiyum formunun kullanıldığı çalışmalarda akış hızının ve annular kolonun dönüş hızının sistem performansı üzerine etkileri araştırılarak, konsantrasyon profillerinin model ile uyumu karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve oluşturulan modelin deneysel verilerle uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

7- Kolon dönüş hızının artırılması, bileşenin daha ilerideki açısız koordinatlarda bulunan adsorbent partikülleri tarafından tutulmasına neden olmuştur. Bu sebeple bileşen kolon çıkışında daha geniş bir aralıktan kolonu terk etmiş ve aynı zamanda kolonu terk ediş koordinatları da yer değiştirmiştir. Kolon dönüş hızının artırılmasıyla adsorbent partikülleri ve glukoz bileşeni daha kısa süre etkileşimde bulunmak durumunda kalmış ve düşük dönüş hızlarına göre partikül içerisine difüzyon daha kısa sürdüğü için sıvı konsantrasyon değerleri düşük dönüş hızlarındaki yüksek değerlere ulaşamamıştır.

8- Deneysel veriler ile model çıktısı karşılaştırıldığında, deney sıvı konsantrasyonlarının pik maksimum değerlerinin model çıktısı piklerine göre daha düşük olduğu ve daha fazla yayılma gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu durum oluşturulan modelde açısız yöndeki difüzyon teriminin aksel difüzyon teriminin yanında ihmal edilebilir kabul edilmesi ile açıklanabilir.

9- Besleme akış hızının artırılması, glukoz bileşenin adsorbent partikülleri ile etkileşim süresini kısaltmış ve bileşenin daha öndeki açısız koordinatlarda dar bir aralıktan kolonu terk etmesine neden olmuştur. Besleme akış hızının artırılmasıyla glukoz bileşenin kolonu terk ediş koordinatlarının öndeki açısız koordinatlara doğru kaydığı görülmektedir. Düşük besleme hızında glukoz bileşeni adsorbent partikülleri ile daha uzun süre etkileşimde kalacağından partikül

içerisine difüzlenme süresi artmış ve böylece kolon çıkışında ölçülen örnek konsantrasyon değerleri düşmüştür.

10- Sürekli Annular Kromatografi sisteminde iki bileşen olarak hacimce %50 glukoz ve fruktoz içeren besleme çözeltisinin kullanıldığı deneylerde en iyi ayırmanın gerçekleşeceği işletme parametrelerinin belirlenmesi amacıyla kolon dönüş hızı ile ve eluent akış hızının glukoz ve fruktozun ayrılma performanslarına etkileri incelenmiştir. En iyi ayrılmanın gözlemlendiği çalışmada ayrılan bileşen piklerinin yaklaşık maksimum değerlerine karşılık gelen örneklerde HPLC sistemi ile glukoz ve fruktozun miktarları tespit edilmiştir.

11- 0.5 devir/sa düşük kolon dönüş hızında her iki bileşenin adsorbent partikülleri ile etkileşimlerinin artmasıyla birbirinden ayrılan bileşen pikleri daha net olarak gözlemlenmiştir. Bu durum kolon dönüş hızının azatılmasının karışımdaki bileşenlerin ayrılma performansını arttırdığı şeklinde yorumlanabilir. Ancak Sürekli Annular Kromatografi cihazının dönüş hızı 0.1–9.0 devir/sa arasında bilgisayar kontrollü olarak ayarlanabilmesine rağmen, kolon 0.5 devir/sa dönüş hızının altındaki hızlarda çalıştırılmamış bu nedenle de bu devir hızı her iki bileşen için en iyi ayrılmanın gözlemlendiği en düşük kolon dönüş hızı olarak belirlenmiştir.

12- Kolon dönüş hızının 0.5 devir/sa ve eluent akış hızının 30 ml/dak olduğu deney şartlarında gözlenen iki ayrı bileşen pikinin yaklaşık maksimum değerlerine karşılık gelen örneklerdeki glukoz ve fruktoz tayini için HPLC sisteminde analizler yapılmıştır. Buna göre, başlangıçta %44 fruktoz, %56 glukoz içeren besleme çözeltisi kolonun ileri açılmal koordinatlarında fruktozca zengin (%56 fruktoz, %41 glukoz) olarak kolonu terk etmiştir.

13- Analiz sonuçları glukoz ve fruktoz karışımının %100 olarak birbirinden ayrılma işleminin gerçekleştirilemediğini göstermiş olsa da, varolan sistemde glukoz ve fruktozun ayırma işlemi fruktoz oranının %44'den %59'a çıkarılabilirliğiyle beklenen düzeyde tamamlanmıştır.

14-Sistemde glukoz-fruktoz ayırma performansının artırılabilirliği için çap boyutu daha küçük olan bir partikül seçilerek kütle aktarım dirençleri azaltılabilir. Kolon

boyunun arttırılması ile bileşenlerin kolon içinde daha fazla tutunmaları sağlanabilir. Kolonun daha düşük devirlerdeki hızlarda çalıştırılması ile de bileşen ve adsorbent arasındaki etkileşim daha etkili bir biçimde sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Adachi, S., Matsuno, R., 2000, Apparent distribution coefficients of glucose and fructose onto cation-exchange resins in calcium-ion form with different divinylbenzene contents, *Food & Science Technology Research*, 6 (4), 330–334
- Akkaya, G., Özdural, A.R., A new methodology for the determination of homogeneous diffusion coefficients of biomolecules in adsorbents via non-equilibrium modeling, *The American Institute of Chemical Engineers Annual Spring Meeting, Conference Proceedings*, New Orleans, USA, April 6 - 10, 2008.
- Al Eid, S.M., 2006, Chromatographic separation of fructose from date syrup *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 57 (1/2) , 83-96
- Azevedo, D.C.S., Rodrigues, A.E., 2001, Fructose-glucose separation in a smb pilot unit: modeling, simulation, design, and operation , *The American Institute of Chemical Engineers Journal*, 47(9), 2042-2051
- Azevedo, D.C.S., Rodrigues, 2000, Obtainment of high-fructose solutions from cashew (*anacardium occidentale*) apple juice by simulated moving-bed chromatography, *Separation science and technology*, 35(16), 2561–2581
- Azevedo, D.C.S., 2001, Separation/reaction in simulated moving bed, Ph.D. thesis, Ch. E., University of Porto
- Azevedo, D.C.S., Rodrigues, 2005, Separation of fructose and glucose from cashew apple juice by smb chromatography, *Separation Science and Technology*, 40, 1761–1780
- Barker, P.E., Irlam, G.A., Abusabah, E.K.E, 1984, Continuous chromatographic separation of glucose-fructose mixtures using anion-exchange resins, *Chromatographia*, 18 (10)
- Barker, P.E., Thawait, S., 1986, Separation of fructose by carbohydrate mixtures by batch and semi-continuous chromatographic operation, *Chemical Engineering Research and Design*, 64a, 302-307

- Ben-Shebil, S., Alkan-Sungur, A., Özdural, A.R., 2007, Fixed-bed ion exchange columns operating under non-equilibrium conditions: Estimation of mass transfer properties via non-equilibrium modeling, *Reactive and Functional Polymers*, 67, 1540-1547
- Bernd-Walter, H., Bidlingmeyer, B.A., Broske, A.D, US Patent application no 20070181501, Method and apparatus for packing chromatography column, (09 Aug 2007).
- Beste, Y.A., Lissob, M., Woznyb, G., Arlt, W., 2000, Optimization of simulated moving bed plants with low efficient stationary phases: separation of fructose and glucose, *Journal of Chromatography A*, 868, 169–188
- Byalyi, A. L. and Ganitskii, M. B., USSR Patent 257, 134 (1969).
- Bloomingburg, G. F., Bauer, J. S., Carta, G., Byers, C. H., 1991, Continuous separation of proteins by annular chromatography *Industrial and Engineering Chemical Research*. 30, 1061.
- Bracey, W., Akman, U., Sunol, A.K., 1991, Fractionation of aqueous fructose-glucose mixtures by adsorption and supercritical desorption, *Food and Bioproducts Processing*, 69c, 97-101
- Bubnik, Z., Pour, V., Gruberova, A., Starhova, H., Hinkova, A., Kadlec, P., 2004, Application of continuous chromatographic separation in sugar processing, *Journal of Food Engineering*, 61, 509–513
- Buttersack, C., Wach, W., Buchholz, K., 1993, Specific adsorption of saccharides by dealuminated Y zeolite, *Journal of Physical Chemistry*, 97, 861-864
- Byers, C.H.; Sisson, W. G.; DeCarli, J. P., II; Carta, G., 1990, Sugar separations on a pilot scale by continuous annular chromatography, *Biotechnology Prog.* 6(1), 13-20
- Canon, R. M., Sisson, W. G., 1978, Operation of an improved continuous annular chromatograph, *Journal of Liquid Chromatography* , 1, 427.
- Carta, G., Byers, C. H.; Howard, A., 1988, Separation of sugars by continuous annular chromatography, *Industrial & Engineering Chemical Research*, 27, 1873-1882

- Carta, G., Hunter, A.K., 2000, Protein adsorption on novel acrylamido-based polymeric ion-exchangers: I. Morphology and equilibrium adsorption, *Journal of Chromatography A*, 897, 65–80.
- Carta, G., Weaver, L.E., 1996, Protein adsorption on cation exchangers: Comparison of macroporous and gel-composite media, *Biotechnology Progress*, 12, 342-355.
- Castro, I., Sanz, M.L. 2007, Recent developments in sample preparation for chromatographic analysis of carbohydrates, *Journal of Chromatography A*, 1153, 74–89
- Chang, C., Lenhoff, A.M., 1998, Comparison of protein adsorption isotherms and uptake rates in preparative cation-exchange materials, *Journal of Chromatography A*, 827, 281-293
- Chen, W.D., Dong, X.Y., Sun Y., 2002, Analysis of diffusion models for protein adsorption to porous anion-exchange adsorbent, *Journal of Chromatography A*, 962, 29-40.
- Cheng, Y.L., Lee, T.Y., 1992, Separation of fructose and glucose mixture by zeolite Y, *Biotechnology and Bioengineering*, 40(4), 498-504
- Ching, C.B., Muralidharan, P.K., 1997, Determination of multicomponent adsorption equilibria by liquid chromatography, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 36, 407-413
- Ching C.B., Ruthven D.M., 1987, A liquid phase chromatographic study of sorption and diffusion of glucose and fructose in NaX and KX zeolite crystals, *Zeolites* 8, 68-73
- Dinelli, D., Polezzo, S., Taramasso, M., 1962, *Journal of Chromatography.*, 7, 477
- DeCarli II, J. P., Carta, G., Byers, C. H., 1990, Displacement separations by continuous annular chromatography, *American Institute of Chemical Engineers* 36, 1220.
- Dunnill, P., Lilly, M. D., *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, No. 3, Geden E. L., ed., Wiley, New York (1972).

- Esen, D., 2008, Sürekli annular kromatografi ile saflaştırma :denge dışı modeller simülasyon çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Ferraz , H.C., Duarte, L.T., Alves, L.M., Habert , A.C., Borges, C.P., 2007, Recent achievements in facilitated transport membranes for separation processes, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 24 (01), 101 – 118
- Finke, B., Stahl, B., Pritschet, M., Facius, D., Wolfgang, J., Boehm, G., 2002, Journal of Agricultural Food Chemistry, 50, 4743-4748
- Ganetsos, G, Barker, P., 1993, Preparative and production scale chromatography, New York, Marcel Dekker.
- Ghim, Y.S., Chang, H.N., 1982, Adsorption characteristics of glucose and fructose in ion-exchange resin columns, Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 27, 369-374
- Gramblicka, M., Polakovic , M., 2007, Adsorption equilibria of glucose, fructose, sucrose, and fructooligosaccharides on cation exchange resins, Journal of Chemical Engineering, 52, 345-350
- Goulding, R. W.J., 1975, Journal of Chromatography, 103, 229
- Hashimoto, K., Adachi, S., Noujima, H., Maruyama, H., 1983, Models for the separation of glucose/fructose mixture using, 16(5), 400-406
- Heper, M., Türker, L., Kincal, N.S., 2007, Sodium, ammonium, calcium, and magnesium forms of zeolite Y for the adsorption of glucose and fructose from aqueous solutions, Journal of Colloid and Interface Science, 306, 11– 15
- Hilbrig, F., Freitag, R., 2003, Continuous annular chromatography, Journal of Chromatography B, 790, 1–15
- Hofmann, M.J., US Patent 6966991, Methods and apparatus for packing chromatography columns and chromatography column, (22 Nov 2005).

- Isamu J., Tosyo A., Sabu J., Japanese P.54118488 73.(1979); Ref.Zhur.Khim., 1980, 13R456.
- Jary J., J.Nemec J., Lubes J., Czech.P. 135078 72. (1970); Chem.Abs., 1972, 75, 20903.
- Kalyanasundram V, Surendar J.M., Anthony G.J., 67.US P. 4299677 (1981).
- Kazuo H.,1972, 74, Japanese P. 42591.7018936 (1970); Chemical Abstracts,
- Kim, S.S., Chang, H.N., Ghim, Y.G., 1985, Separation of fructose and glucose by reverse osmosis, Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 24, 409-412
- Koyuncu, T., 2007, Sürekli annular kromatografinin denge dışı modellenmesi: tek bileşen için kütle denklığı denklemlerinin iki-boyutlu formülasyonu ve elusyon profillerine aksenel ve açısız dispersiyon etkilerinin tahmin edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Kubo T., Naito F., Japanese P.7548146 (1975); Chem.Abs., 1976, 82, 149478.
- Kuptsevich, Yu.E., Larionov, O.G., Stal'naya, I.D., Nakhapetyan, L.A., Pronin A.Ya., 1987, Chromatographic separation of glucose and fructose, Russian Chemical Reviews, 56(3)
- Lee, J.W., Kwon T.O., Moon H., 2004, Adsorption of monosaccharides, disaccharides, and maltooligosaccharides on activated carbon for separation of maltopentaose, Carbon 42, 371–380
- Luccio, M., Smith , B.D., Kida, T., Borges , C.P., Alves, T.L.M., 2000, Separation of fructose from a mixture of sugars using supported liquid membranes, Journal of Membrane Science, 174, 217–224
- Matijašević, Lj., Vasić-Racki, D., 2000, Separation of glucose/fructose mixtures: counter-current adsorption system, Biochemical Engineering Journal ,4, 101–106
- Matijašević, Lj., Vasić-Racki, D., Pavlovic, N., 1997, Separation of glucose/fructose mixtures. analysis of elution of profiles, Chemical Engineering Journal, 65, 209-212

- McCue, J.T., Kemp, G., Low, D., Quinones-Garcia, I., 2003, Evaluation of protein-A chromatography media, *Journal of Chromatography A*, 989,139–153
- Majors, R.E., 2004, Advances in HPLC Column Packing Design, *LCGC LC Column Technology Supplement* 9, 8.
- Miiller H.R., Kundig N., Hedinger A., Swiss 68. P.631428 (1982).
- Nicola, J.D., US Patent 6740241, Chromatography column system and method of packing of a chromatography column, (25 May 2004).
- Nitsch E., Austrian P. 40555,1970, *Chemical Abstracts.*, 1971, 72, 113048.
- Nowak, J., Gedicke , K., Antos, D., Piatkowski , W., Seidel-Morgenstern, A., 2007, Synergistic effects in competitive adsorption of carbohydrates on an ion-exchange resin, *Journal of Chromatography A*, 1164, 224–234
- Onaran, Y., Tanyolac, D., Özdural, A.R., Determination of homogeneous diffusion coefficients of glucose and fructose on strongly acidic cation exchange resin , 22nd International Symposium on Preparative and Process Chromatography - PREP 2008, San Jose (CA), USA, June 15-18, 2008.
- Ozaki Y., Hagiwara H., Japanese P.7377039 (1973); *Chemical Abstracts.*, 1974, 80, 122656.
- Özdural, A. R., Alkan, A., Kerkhof, P. J. A. M.,2004, Modeling chromatographic columns: Non-equilibrium packed-bed adsorption with non-linear adsorption isotherms, *Journal of Chromatography A*, 1041, 77-85.
- Paillat, D., Cotillon, M., Théoleyre, M., 2000, Technology of chromatographic separation in glucose syrup processes, *Association AVH-7e Symposium*
- Rodrigues, A.E., Pedruzzi, I., Borges da Silva, E.A., 2008, Selection of resins, equilibrium and sorption kinetics of lactobionic acid,fructose, lactose and sorbitol, *Separation and Purification Technology*
- Ruthven, D.M., Ching, C.B., Ho, C., 1987, A comparative study of zeolite and resin adsorbents for the separation of fructose-glucose mixtures, *Industrial & Engineering Chemical Research*, 26, 1407-1412

- Schöllner, R., Einicke, W., Glaser, B., 1993, Liquid-phase adsorption of monosaccharide–water mixtures on X and Y zeolites, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 89, 1871.
- Scott, C. D., Spence, R. D., Sisson, W. G., 1976, Pressurized annular chromatography for continuous separations. *Journal of Chromatography*, 126, 381-400.
- Singo K., Aity O., Taganory N., Japanese P.5495(1979); Ref.Zhur.Khim.,1980, 13R435.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2003, *Fundamentals of Analytical Chemistry (8th Ed.)*. Brooks Cole, Belmont, 2003.
- Sturm W. , Kittel H., DDR P. 109236 (1974); *Chemical Abstracts*, 1975, 83, 43682.
- Tırnalı, A.T., 2005, Laboratuvar ölçekli sürekli annular kromatografi cihazı: tasarım ve imalatı ve performansının değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Tatuki R., US P.3671316 (1972); *Chemical Abstracts*, 1973, 77, 90364.
- Thiele, A., Falk, T., Tobiska, L., Seidel-Morgenstern, A., Prediction of elution profiles in annular chromatography, *Computers and Chemical Engineering*, 25, 1089–1101, 2001.
- Tscheliessnig, A., Hahn, R., Jungbauer, A., 2005, In situ determination of adsorption kinetics of proteins in a finite bath, *Journal of Chromatography A*, 1069, 23-30.
- Torres, R. J., Chang, C. S., Epstein, H. A., Fundamental studies in continuous annular chromatography, (Oak Ridge National Lab., TN), Report: ORNL/MIT-329, Sept 1981.
- Uretschlager, A., Jungbauer, A., 2002, Preparative continuous annular chromatography (P-CAC), A Review, *Bioprocess Biosystem Engineering*, 25, 129-140.

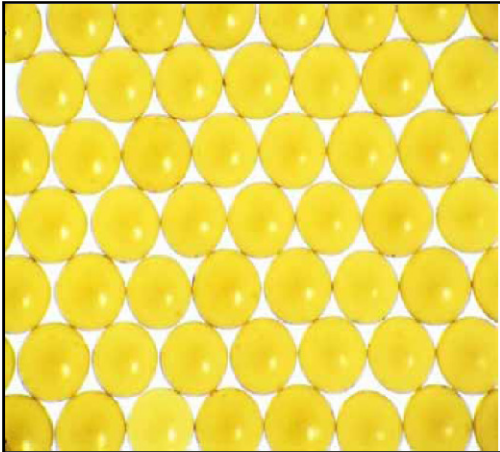
- Vente, J.A., Bosch, H., de Haan, A.B., Bussmann, P.J.T., 2005, Evaluation of sugar sorption isotherm measurement by frontal analysis under industrial processing conditions, *Journal of Chromatography A*, 1066, 71–79
- Vente, J.A., Bosch, H., de Haan, A.B., Bussmann, P.J.T., 2005, Comparison of sorption isotherms of mono- and disaccharides relevant to oligosaccharideseparations for Na, K, and Ca loaded cation exchange resins, *Chemical Engineering Communication*, 192, 23-33.
- Vogel, J.H., Nguyen, H., Pritschet, M., Van Wegen, R., Konstantinov, K., 2005, Continuous annular chromatography: General characterization and application for the isolation of recombinant protein drugs, *Biotechnology and Bioengineering*, 80, 5
- Yeşiltepe, S.B., 2006, Studies on selective adsorption of aqueous glucose or fructose on various cationic forms of zeolite Y, M.S.Thesis, Ch. E., M.E.T.U.
- Yoo, J.W., Kim, T.Y., Cho, S.Y., Rho, S.G., 2005, Adsorption and desorption characteristics of maltooligosaccharide for the surface treated activated carbons, *Adsorption*, 11, 719–723
- Yoo, J.W., Kim, T.Y., Cho, S.Y., Rho, S.G., Kim, S.J., 2004, Separation characteristics of glucose and maltooligosaccharides in granular activated carbon beads, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 10(2), 257-266
- Witcherle, O., Coupek, J., Czech Patent 152, 620 (1974).
- Wolfgang, J., Prior, A., Bart, H.J., Messenböck, R.C., Byers, C.H., 1997, Continuous separation of carbohydrates by ion-exchange chromatography, *Separation science and technology*, 32(1-4), 71-82, 199

EKLER

EK–1 DOWEX MONOSPHERE 99CA/320 REÇİNESİNİN ÖZELLİKLERİ

Reçine tipi	Güçlü asit katyon değiştirici
Aktif grup	$-(SO_3)^-_2Ca^{+2}$
% DVB	6
İyonik grup	Divinilbenzen ile çapraz bağlı jel polisitiren
İyonik form	Kalsiyum
Fiziksel form	Küresel
Asitlik, pH	8.5
Ort. partikül büyüklüğü	317 mikron
Partikül yoğunluğu	1.27 g/cm ³
Dönüşüm	% 100
Islak hacim kapasitesi	1.65 meq/ml
Su tutma kapasitesi	% 58.8

Dowex Monosphere 99CA/320 pürüzsüz, yarı-saydam ve porozsuz bir yapıya sahip jel tipi reçinedir (Şekil EK–1.1)



Şekil EK–1.1. Dowex Monosphere 99CA/320 reçinesi partiküllerinin SEM görüntüsü

EK–2 DOWEX MONOSPHERE 99CA/230 YATAĞI İÇİN SIVI FİLM KÜTLE AKTARIM KATSAYISI k_f (cm/s) VE EKSENEL DİFÜZYON KATSAYISI, D_x (cm/s) DEĞERLERİNİN HESAPLANMASI

Dowex Monosphere 99CA/230 yatağı için sıvı film kütle aktarım katsayısı, k_f (cm/s) ve eksenel difüzyon katsayısı, D_x (cm/s) değerlerinin hesaplanmasında, sırasıyla Wilson ve Geankoplis ile Chung ve Wen tarafından ileri sürülen korelasyonlar kullanılacaktır (Esen, 2008). Eşitlik (EK–2.1) de Wilson ve Geankoplis, Eşitlik (EK–2.2) 'de ise Chung ve Wen korelasyonları gösterilmiştir.

$$Sh = 1.09(1/\varepsilon) Re^{1/3} Sc^{1/3} \quad (EK-2.1)$$

$$\varepsilon Pe = 0.20 + 0.011 Re^{0.48} \quad (EK-2.2)$$

Sh (Sherwood sayısı) , Sc (Schmidt sayısı), Pe (Pecklet sayısı) ve Re (Reynolds sayısı) değerlerinin açılımları aşağıda verildiği gibidir.

$$Sh = \frac{D_p k_f}{D_{ab}} \quad (EK-2.3)$$

$$Re = \frac{D_p u_p}{\mu} \quad (EK-2.4)$$

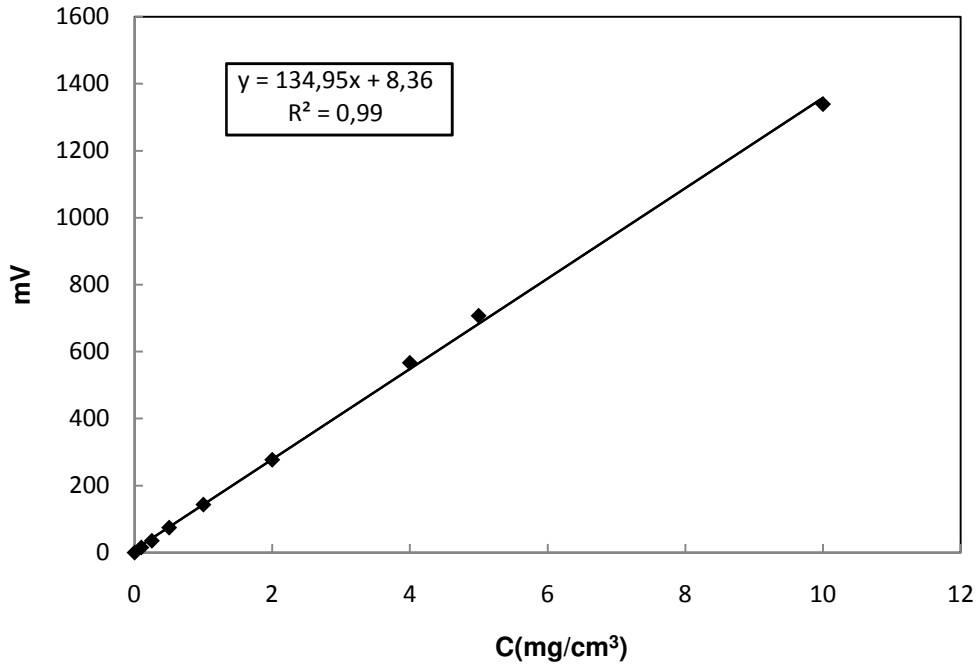
$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{ab}} \quad (EK-2.5)$$

$$Pe = \frac{D_p v}{D_x} \quad (EK-2.6)$$

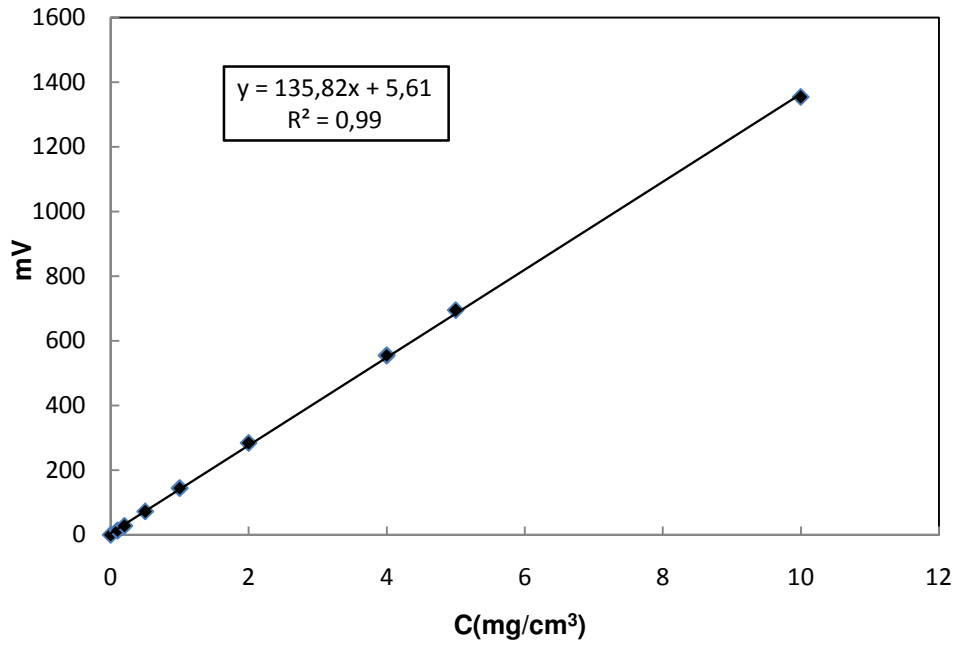
Bu eşitliklerde u (cm/s) superficial lineer hız, v (cm/s) interstial lineer hız ($v = u/\epsilon$), D_p (cm) partikül çapı, ρ (g/cm³) çözeltinin yoğunluğu, μ (g/cm.s) sıvının viskozitesi, D_{ab} (cm²/s) glukozun sudaki difüzivitesini (6.9×10^{-6} cm²/s) göstermektedir. Deneyler seyreltik çözelti ile yapılacağından yoğunluk, viskozite gibi değerlerin suyunkine eşit olduğu varsayılmıştır.

Eşitlik (EK-2.3), (EK-2.4) ve (EK-2.5) Eşitlik (EK-2.1)'de yerine yerleştirildiğinde tek bilinmeyen olarak kalan sıvı film kütle aktarım katsayısı, k_f , 3.272×10^{-3} cm/s olarak bulunmuştur. Eşitlik (EK-2.6), Eşitlik (EK-2.2) ile birlikte çözüldüğünde aksenal dispersiyon katsayısı, D_x , 2.69×10^{-2} cm/s olarak bulunmuştur.

EK-3 GLUKOZ ve FRUKTOZ KALİBRASYON EĞRİLERİ



Şekil EK-3.1 Glukoz kalibrasyon eğrisi



Şekil EK-3.2 Fruktöz kalibrasyon eğrisi

Annular kromatografi kolonu için denklemlerin türetilmesi sırasında birinci durumda döner kolona dışarıdan bakan gözlemcinin, kolon ile aynı açısal hızda döndüğü varsayılmıştır. Gözlemci için iki farklı durum söz konusudur. Birinci durumda döner kolona dışarıdan bakan gözlemcinin, kolon ile aynı açısal hızda döndüğü ve bu sebeple sistemi değişkin durumda çalışıyormuş gibi gördüğü şartlar geçerlidir. İkinci durumda ise kolona dışarıdan bakan gözlemci sabit bir konumda bulunmakta ve her zaman için kolonun sabit bir kesitini görmektedir. Bu durumda gözlemci kolonun aynı kesitinde her zaman için aynı yoğunlaşma profilini görecek dolayısıyla kolon gözlemci için yatışkın şartlarda çalışan bir sistem haline gelecektir.

Şekil EK–4.2 'de gösterilen kontrol hacmi içerisinde iki boyutlu (eksenel yönde, x [cm] ve açısal yönde, θ [rad]) kütle aktarımı gerçekleşmektedir. Kontrol hacminin ekstenel yöndeki adım genişliği Δx (cm) ve açısal yöndeki adım genişliği ($\Delta\theta$ açısına karşılık gelen yayın uzunluğu) $\Delta\eta$ (cm)'dir.

Annular kromatografi cihazlarında, kolonun yarıçapının (R), annulus kalınlığından (m) çok daha büyük olduğu göz önüne alınırsa, açısal yönde $\Delta\theta$ kadar küçük bir artışın yapılması sonucu, bu açığa karşılık gelen iç ve dış yayların uzunlukları arasında ihmal edilebilecek bir farkı olacaktır. Aynı açısal ω hızında dönen gözlemci için, açısal yönde konvektif kütle aktarımı söz konusu değildir ve açısal koordinatlarda gözlenen bant genişlemesinin sebebi bu yöndeki dispersiyon etkileridir.

Eksenel yönde gerçekleşen dispersiyon, kolon boyunca (cm) gerçekleşeceği için uzunluk birimlerini içeren bir dispersiyon katsayısı birimi (cm^2/s) kullanmak gerekmektedir. Açısal yöndeki dispersiyon da $\Delta\theta$ (rad) açısına karşılık gelen yay $\Delta\eta$ boyunca (cm) gerçekleşecek, dolayısıyla açısal yöndeki dispersiyonu ifade etmek için de uzunluk birimlerine sahip bir dispersiyon katsayısına (cm^2/s) ihtiyaç olacaktır.

Şekil EK–4.2 'de A_{C1} ($A_{C1} = m \cdot \Delta\eta$) ekstenel yöndeki kütle aktarımı için kontrol hacminin kesit alanını ve A_{C2} ($A_{C2} = m \cdot \Delta x$) açısal yöndeki kütle aktarımı için

kontrol hacminin kesit alanını göstermektedir. Kolonun herhangi bir bölgesinde seçilen kontrol hacminde ilgili bileşen için sıvı fazda kütle denklği yapılırsa:

Sisteme giren bileşenin kütle hızı (mmol/s):

$$vA_{c1}\varepsilon c(x,\eta,t)\Big|_x - D_x A_{c1} \varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial x}\Big|_x - D_x A_{c2} \varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial \eta}\Big|_\eta \quad (\text{EK-4.2})$$

Sistemden çıkan bileşenin kütle hızı (mmol/s):

$$vA_{c1}\varepsilon c(x,\eta,t)\Big|_{x+\Delta x} - D_x A_{c1} \varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial x}\Big|_{x+\Delta x} - D_x A_{c2} \varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial \eta}\Big|_{\eta+\Delta \eta} \quad (\text{EK-4.3})$$

Sıvı fazda biriken bileşenin birikim hızı (mmol/s):

$$A_{c1}\Delta x \varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial t} \quad (\text{EK-4.4})$$

Katı fazda biriken bileşenin birikim hızı (mmol/s):

$$A_{c1}\Delta x(1-\varepsilon)\rho \frac{\partial W(x,\eta,t)}{\partial t} \quad (\text{EK-4.5})$$

Katı için Eşitlik (EK-4.5) tekrar düzenlenirse,

$$A_{c1}\Delta x(1-\varepsilon)\rho \frac{\partial W(x,\eta,t)}{\partial t} = A_{c1}\Delta x(1-\varepsilon) \frac{\partial \bar{q}(x,\eta,t)}{\partial t} \quad (\text{EK-4.6})$$

Eşitlik (EK-4.6) elde edilir. Eşitlik (EK-4.6) 'da yer alan W (mg/g) ifadesi kolonda, adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarını vermektedir. ρ (g/cm³) ise adsorbentin yoğunluğudur. Buna göre eşitliğin sağ tarafında yer alan \bar{q} (mg/cm³) adsorbentin birim hacmi başına adsorplanan madde miktarını vermektedir.

Giren bileşen miktarı - Çıkan bileşen miktarı = Sıvı fazda biriken bileşen miktarı + Katı tarafından adsorplanan bileşen miktarı

$$\begin{aligned} & \left[vA_{c1}\varepsilon c(x,\eta,t)\Big|_x - D_x A_{c1}\varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial x}\Big|_x - D_x A_{c2}\varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial \eta}\Big|_\eta \right] \\ & - \left[vA_{c1}\varepsilon c(x,\eta,t)\Big|_x - D_x A_{c1}\varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial x}\Big|_x - D_x A_{c2}\varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial \eta}\Big|_\eta \right] \quad (\text{EK-4.7}) \\ & = A_{c1}\Delta x\varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial t} + A_{c1}\Delta x(1-\varepsilon) \frac{\partial \bar{q}(x,\eta,t)}{\partial t} \end{aligned}$$

$$A_{c1} = m\Delta\eta \quad (\text{EK-4.8})$$

$$A_{c2} = m\Delta x \quad (\text{EK-4.9})$$

$$\begin{aligned} & \left[vm\Delta\eta\varepsilon c(x,\eta,t)\Big|_x - D_x m\Delta\eta\varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial x}\Big|_x - D_x m\Delta x\varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial \eta}\Big|_\eta \right] \\ & - \left[vm\Delta\eta\varepsilon c(x,\eta,t)\Big|_x - D_x m\Delta\eta\varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial x}\Big|_x - D_x m\Delta x\varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial \eta}\Big|_\eta \right] \quad (\text{EK-4.10}) \\ & = m\Delta\eta\Delta x\varepsilon \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial t} + m\Delta\eta\Delta x(1-\varepsilon) \frac{\partial \bar{q}(x,\eta,t)}{\partial t} \end{aligned}$$

Eşitlik (EK-4.10) $\varepsilon.m.\Delta x.\Delta\eta$ ile bölünüp tekrar düzenlenir ve $\Delta x \rightarrow 0$ ve $\Delta\eta \rightarrow 0$ için limit alınırsa,

$$\frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial t} + \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left\{ \frac{vc(x,\eta,t)|_{x+\Delta x} - vc(x,\eta,t)|_x}{\Delta x} \right\} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}(x,\eta,t)}{\partial t}$$

$$= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left\{ \frac{D_x \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} - D_x \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial x} \Big|_x}{\Delta x} \right\} + \lim_{\Delta \eta \rightarrow 0} \left\{ \frac{D_x \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial \eta} \Big|_{\eta+\Delta \eta} - D_x \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial \eta} \Big|_{\eta}}{\Delta \eta} \right\}$$

$$\frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial t} + v \frac{\partial c(x,\eta,t)}{\partial x} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}(x,\eta,t)}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c(x,\eta,t)}{\partial x^2} + D_x \frac{\partial^2 c(x,\eta,t)}{\partial \eta^2} \quad (\text{EK-4.11})$$

elde edilir. Eşitlik (EK-4.11) döner annular kolon ile aynı açısal ω hızına sahip hareketli gözlemci için, radyal difüzyonun ihmal edilmesi, aksenal ve açısal dispersiyonun dikkate alınması sonucu ortaya çıkan ve kolon içerisindeki sıvı konsantrasyon profilinin zamanla, kolon boyunca ve açığa bağlı olarak değişimini veren genel ifadeyi oluşturmaktadır. Bu eşitlikte sol taraftaki ilk terim bileşenin sıvı fazdaki birikiminin zamanla değişimini, ikinci terim bileşenin sıvı konsantrasyonunun kolon boyunca değişimini, üçüncü terim katı fazda biriken bileşenin zamanla değişimini, sağ taraftaki ilk terim kolon boyunca görülen aksenal dağılımı ve ikinci terim kolon çevresi boyunca görülen açısal dağılımı göstermektedir. Buradaki η ifadesi sözü edilen açığa karşılık gelen yay uzunluğudur. θ açısı ve karşılığı olan η yay uzunluğu arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$\eta(cm) = R \left(\frac{cm}{rad} \right) \cdot \theta(rad) \quad (\text{EK-4.12})$$

Eşitlik (EK-4.12)'yi Eşitlik (EK-4.11)'de yerine koyarsak,

$$\frac{\partial c(x,\theta,t)}{\partial t} + v \frac{\partial c(x,\theta,t)}{\partial x} + F \frac{\partial \bar{q}(x,\theta,t)}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c(x,\theta,t)}{\partial x^2} + \frac{1}{R^2} D_x \frac{\partial^2 c(x,\theta,t)}{\partial \theta^2} \quad (\text{EK-4.13})$$

elde edilir. Burada $F = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$ değerindedir. Eşitlik (EK–4.14) ve Eşitlik (EK–4.15) ile verilen bağıntıları denklem Eşitlik (EK–4.13)'de yerine koyarsak, Eşitlik (EK–4.16) elde edilir.

$$\omega \left(\frac{rad}{s} \right) = \frac{\theta(rad)}{t(s)} \quad (EK-4.14)$$

$$t = \frac{\theta}{\omega} \quad (EK-4.15)$$

$$\omega \frac{\partial c}{\partial \theta} + v \frac{\partial c}{\partial x} + F\omega \frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{R^2} D_x \frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} \quad (EK-4.16)$$

(EK-4.16)'dan görüldüğü gibi yalnızca aksenal dispersiyon katsayısını kullanıp açısal dispersiyon katsayısının da bunun bir fonksiyonu olarak ifade edilebileceği doğrulanmıştır. Bu da annular kromatografin tasarımı sırasında bir eksik parametre kullanılmasını gerektireceği için yapılacak simülasyon çalışmalarında kolaylık sağlayacaktır.

Doğrusal sürücü kuvvet (LDF) kabulü ile frontal kromatografi kolonları için aşağıdaki denklem yazılabilir (Hilbrig et.al., 2003).

$$\frac{\partial \bar{q}(x,t)}{\partial t} = k_f \frac{3}{r_p} [c(x,t) - c_s^*(x,t)] \quad (EK-4.17)$$

Ayrıca $\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta}$ ve $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$ arasında Eşitlik (EK–4.15)'de verilen ilişkiden yararlanarak Eşitlik (EK–4.18) elde edilir.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = \frac{1}{\omega} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (\text{EK-4.18})$$

Eşitlik (EK-4.16,17,18) ile gösterilen kısmi türevli diferansiyel denklemler, adsorpsiyon izoterm ifadesi ile birlikte (coupled) çözüldüğü takdirde eluent konsantrasyonunun yol, x ve θ dönüş açısı ile değişimi bulunur. Denge dağılımı (equilibrium dispersive) modelinde Eşitlik (EK-4.16) nın daha kolay çözülebilmesi için katı ve sıvı arasında kütle aktarım dirençleri ihmal edilir. Eşitlik (EK-4.16) eliptik bir kısmi türevli diferansiyel denklem olup analitik çözümü yoktur. Sayısal çözümlene yöntemleri kullanılarak oluşturulacak çözüm algoritmaları için ise açık (explicit) yöntemlerde karşılaşılan kararlılık (stability) ve sönüm (convergence) problemlerinin önüne geçmek amacıyla kapalı (implicit) teknikler tercih edilmiştir. Eşitlik (EK-4.16) da iki adet bağımlı değişken (c ve \bar{q}) olması nedeniyle aşağıda sayısal çözümlene sırasında son açıda \bar{q} değerini bir önceki açıda \bar{q} değerinden hesaplama imkanı veren aşağıdaki ifade türetilmiştir.

$$\bar{q}_{(j,i)} = \bar{q}_{(j-1,i)} + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{\Delta t}{2\Delta x A_{e1}} \left[\begin{array}{l} vA_{e1} [c_{(j,i-1)} - c_{(j,i+1)}] - D_x A_{e1} \left(\left[\frac{c_{(j,i)} - c_{(j,i-2)}}{2\Delta x} \right] - \left[\frac{c_{(j,i+2)} - c_{(j,i)}}{2\Delta x} \right] \right) \\ - D_\theta A_{e2} \left(\left. \frac{\partial c}{\partial \theta} \right|_{j-1} - \left. \frac{\partial c}{\partial \theta} \right|_j \right) - m\Delta\eta 2\Delta x \frac{c_{(j,i)} - c_{(j-1,i)}}{\Delta t} \end{array} \right] \quad (\text{EK-4.19})$$

Eşitlik (EK-4.19)'a bakıldığında açılal koordinatlardaki difüzyon teriminin içerdiği türevlerde, türev ifadelerinin açılması ile $j+1$ 'li terimlerin ortaya çıkacağı görülmektedir. Bunun önüne geçebilmek amacıyla herhangi bir noktadaki türev ile o noktanın yarım aralık gerisinde kalan noktadaki türevler birbirine eşit kabul edilmiştir. Bu yaklaşım, çok küçük adım aralığına sahip olunması ve bu kadar küçük adımlar arasında konsantrasyondaki değişim miktarının hemen aynı olması sebebiyle çok makul bir yaklaşım olarak ortaya çıkmaktadır. Açılal yöndeki difüzyon teriminin içerdiği türev ifadelerini yeniden düzenlersek;

$$\left. \frac{\partial c}{\partial \theta} \right|_{j-1} - \left. \frac{\partial c}{\partial \theta} \right|_j \cong \left. \frac{\partial c}{\partial \theta} \right|_{j-3/2} - \left. \frac{\partial c}{\partial \theta} \right|_{j-1/2} \quad (\text{EK-4.20})$$

Eşitlik (EK–4.20) ve Eşitlik (EK–4.21) aynı fiziksel anlama sahiptirler.

$$\left. \frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} \right|_{j-1/2} = \left. \frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} \right|_{j-1} \quad (\text{EK–4.21})$$

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : YASEMİN ONARAN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 1981

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise 1993-1999 : Mehmet Emin Resulzade Anadolu Lisesi, Ankara.

Lisans 2002-2006 : Kimya Mühendisliği Bölümü,
Hacettepe Üniversitesi, Ankara

Yabancı Dil : İngilizce

İş deneyimi : Araştırma Görevlisi (2007 -)

Hacettepe Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Kimya Mühendisliği Bölümü