KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

PERVAPORASYON BİYOKATALİTİK VE KATALİTİK MEMBRAN REAKTÖR İLE ETİL LAKTAT ÜRETİMİ

FİLİZ UĞUR NİGİZ

KOCAELİ 2016

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

PERVAPORASYON BİYOKATALİTİK VE KATALİTİK MEMBRAN REAKTÖR İLE ETİL LAKTAT ÜRETİMİ

FİLİZ UĞUR NİGİZ

Doç. Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU Danışman,	Kocaeli Üniv.	.....
Prof. Dr. Sevil VELİ Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniv.	.....
Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniv.	.....
Doç. Dr. A. Evren TUĞTAŞ KARNABAT Jüri Üyesi,	Marmara Üniv.	.....
Doç. Dr. Didem SALOĞLU Jüri Üyesi,	Yalova Üniv.	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 01.02.2016

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜRLER

Teknolojinin hızla geliştiği, enerji maliyetinin sürekli arttığı günümüzde, özellikle kimyasal süreçlerin maliyeti, verimi ve enerji sarfiyatının planlanması araştırmacıların odaklandığı bir konu haline gelmiştir. Bu çalışmayla beraber, kimya sanayinde çok fazla kullanılan esterlerin, tek basamkta, etkin, verimli ve nispeten daha düşük maliyetli üretilebileceği kanıtlanmıştır.

Bu tez çalışması boyunca bilgisini, desteğini benden esirgemeyen, yol gösteren, her fikrimi saygıyla dinleyip beni daha iyilerini yapmaya teşvik eden, güvenen, cesaretlendiren değerli hocam Doç. Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU'na çok teşekkür ederim. Doktora tezim süresince karşılaştığım tüm sorunlara, çalışma alanında olsun olmasın içtenlikle cevap veren, bilgisine güvendiğim sayın Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN'e ayrıca teşekkür ederim. Hem malzeme hem de karakterizasyon konusunda destek olan Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a, biyokatalizörler konusunda desteğini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Nurcan KAPUCU'ya çok teşekkür ederim. Bu süreçte karşılaştığım tüm zorluklarda, güler yüzleriyle bana moral ve destek veren Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ ve Doç. Dr. Meltem KARAMAN'a ayrıca minnetlerimi sunuyorum. Ve başta Bölüm Başkanımız Prof. Dr. A. Nilgün AKIN olmak üzere, bu aşamaya gelmemde emeği geçen tüm hocalarıma emeklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Manevi desteklerini bonkörce sunan, sevgili arkadaşların Derya ÜNLÜ, Emel ÖZER ÇAKIRCA, Gülşen KURT DEMİR ve N. Gamze KARSLI YILMAZ, her zaman yanımda olduğunuz için size minnettarım ve sizi çok seviyorum.

Ve oğlum, canım yavrum Kerem, bu süreçte önce benim misafirim oldun, sonra doğdun. Bu tez en çok sana hatıra olsun. Ve bitince bu senin ödülün olsun. Çünkü en çok senden çaldı, sana ait olan zamanı. Canım eşim Murat, dünyada bir benzerin olduğunu zannetmiyorum. Aldığım herbir takdirin yarısı senindir. O yüzden, eğer bir başarı varsa ortada senin bana kolaylaştırdığın bu hayatta, sebebi sensin. İkinizi de çok seviyorum.

Sevgili annem, babam ve canım kardeşlerim Duygu ve Ahmet, beni güçlendirdiğiniz için çok teşekkür ederim.

Şubat - 2016 Filiz UĞUR NİGİZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ xiii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR xiv
ÖZET xvi
ABSTRACT xvii
GİRİŞ 1
1. ETİL LAKTAT SENTEZİ 3
1.1. Kimyasal Katalizli Etil Laktat Sentezi 4
1.2. Enzim Katalizli Etil Laktat Sentezi 4
1.3. Etil Laktat Üretiminde Hammaddeler 5
1.3.1. Etanol 5
1.3.2. Laktik asit 6
2. REAKTİF AYIRMA SİSTEMLERİ 8
2.1. Membran Reaktörler 8
2.2. Pervaporasyon Membran Reaktörler 10
2.3. Pervaporasyon 11
2.3.1. Pervaporasyonun temeli 11
2.3.2. Pervaporasyon performans ölçütleri 13
2.3.3. Pervaporasyon tekniğinin üstünlük ve sakıncaları 15
2.3.4. Malzeme seçimi ve karakterizasyon 15
2.3.5. Pervaporasyon performansına etki eden genel faktörler 17
2.3.6. Polimerik membranlarda madde geçişini etkileyen faktörler 18
2.4. İnert Membranlı Pervaporasyon Membran Reaktör 19
2.5. Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör 19
2.5.1. Katalitik membranlar 20
2.5.2. Katalitik polimerik membran hazırlama 22
2.5.3. Reaktif polimerler 23
2.6. Pervaporasyon Biyokatalitik Membran Reaktör 24
2.6.1. Enzimler 26
2.6.2. Lipazlar 27
2.6.3. Kimyasal kataliz ve lipaz karşılaştırma 27
2.6.4. Lipazlarınmembrana tutuklanması 28
2.6.5. Lipazların membrana tutuklanmasında farklı teknikler 29
2.6.5.1. Membrana fiziksel adsorpsiyon 29
2.6.5.2. Kimyasal kovalent etkileşim 30
2.6.5.3. Hapsetme 31
2.6.6. Membrana enzim tutuklamayı etkileyen faktörler 31
2.7. Pervaporasyon Reaktörde Etanol-Laktik Asit Esterleşme Kinetiği 32
3. MALZEME VE YÖNTEM 37
3.1. Kullanılan Malzemeler 37
3.2. Yöntem 38

3.2.1. Biyokatalitik membran hazırlanması 38
3.2.2. PSSA-CMS membranların hazırlanması 39
3.2.3. PSMA-CMS membranların hazırlanması 41
3.2.4. Borik asit kaplı CMS membranların hazırlanması 42
3.2.5. Biyokatalitik membran kullanılarak pervaporasyon biyokatalitik membran reaktörde reaksiyonun gerçekleştirilmesi 43
3.2.6. Katalitik membran reaktörde reaktif polimerlerle reaksiyonun gerçekleştirilmesi 46
3.2.7. Katalitik membran reaktörde katalitik membranla reaksiyonun gerçekleştirilmesi 47
3.2.8. Membranların kesikli reaktörde kullanılması 47
3.2.9. Saf alginat membran ile ikili bileşenlerin pervaporasyonu 48
3.2.10. Saf karboksi metil selüloz membran ile pervaporasyon ayırma deneyleri 48
3.3. Analiz 49
3.3.1. Membranların SEM analizleri 49
3.3.2. Katalitik membranlarınFTIR analizleri 50
3.3.3. Biyokatalitik membranların AFM analizleri 50
3.3.4. Katalitik membranların TGA analizleri 50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 51
4.1. PVBCMR Sistemi İle Yapılan Deney Sonuçları 51
4.1.1. SEM analiz sonuçları 51
4.1.2. Saf sodyum aljinat membranın ayırma performansı 54
4.1.3. Lipozyme Calb L ile yapılan deneyler 58
4.1.3.1. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne ve ayırma performansına etkisi 58
4.1.3.2. Molar besleme oranının laktik asit dönüşümüne ve ayırma performansına etkisi 65
4.1.3.3. Enzim yükleme oranının membran performansına etkisi 71
4.1.4. Lipozyme TL 100 L ile yapılan deneyler 73
4.1.4.1. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne ve ayırma performansına 73
4.1.4.2. Molar besleme oranının laktik asit dönüşümüne ve ayırma performansına etkisi 79
4.1.4.3. Enzim yükleme oranının membran performansına etkisi 85
4.1.5. Palatase 20000 L ile yapılan deneyler 87
4.1.5.1. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne ve ayırma performansına etkisi 87
4.1.5.2. Molar besleme oranının laktik asit dönüşümüne ve ayırma performansına etkisi 93
4.1.5.3. Enzim yükleme oranının membran performansına etkisi 98
4.1.6. Enzim türlerinin karşılaştırılması 100
4.1.7. Biyokatalitik membranın tekrar kullanılabilirliği 102
4.2. PVCMR Sisteminde Reaktif Polimer Harmanları İle Yapılan Deney Sonuçları 103
4.2.1. Analiz sonuçları 104

4.2.1.1. SEM analiz sonuçları 104
4.2.1.2. Saf ve katalitik membranların TGA test sonuçları 106
4.2.1.3. Katalitik membranların FTIR test sonuçları 107
4.2.2. PSSA-CMS karma membran ile yapılan deneyler 109
4.2.2.1. Saf CMS membranın ayırma performansı 109
4.2.2.2. Reaksiyon süresinin belirlenmesi 111
4.2.2.3. CMS konsantrasyonunun reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 112
4.2.2.4. PSSA oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 116
4.2.2.5. Reaksiyon sıcaklığının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 120
4.2.2.6. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 127
4.2.2.7. PSSA membranının kararlılığı 130
4.2.2.8. PSSA membranının teorik deneysel model karşılaştırması 131
4.2.2.9. Klasik kesikli reaktör, membran kesikli reaktör ve PVCMR sonuçlarının karşılaştırılması 137
4.2.3. PSMA-CMS karma membranı ile yapılan deneyler 138
4.2.3.1. CMS yoğunluğunun reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 139
4.2.3.2. PSMA oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 142
4.2.3.3. SSA oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 145
4.2.3.4. Reaksiyon sıcaklığının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 149
4.2.3.5. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 153
4.2.3.6. Klasik kesikli reaktör, membran kesikli reaktör ve PVCMR sonuçlarının karşılaştırılması 156
4.2.4. PSSA ve PSMA membranlarla elde edilen genel sonuçlar 157
4.3. PVCMR Sisteminde borik asit kaplı membran ile yapılan deney 158
4.3.1. SEM analiz sonuçları 159
4.3.2. FTIR analiz sonuçları 160
4.3.3. TGA analiz sonuçları 162
4.3.4. Reaksiyon süresinin belirlenmesi 163
4.3.5. Membran konsantrasyonunun performansa etkisi 163
4.3.6. Katalizör konsantrasyonunun reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 166
4.3.7. Reaksiyon sıcaklığının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 169
4.3.8. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi 173
4.3.9. Membran kararlılığı 177
4.3.10. Borik asit yüklü CMS membranının deneysel ve model dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması 177

4.3.11. Klasik kesikli reaktör, membran kesikli reaktör ve PVCMR sonuçlarının karşılaştırılması 183
4.3.12. Borik asit kaplı membranla elde edilen genel sonuçlar 185
4.4 Literatür ile Karşılaştırma 185
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 188
KAYNAKLAR 190
EKLER 200
KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER 213
ÖZGEÇMİŞ 214

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Etil laktat reaksiyonu 3
Şekil 1.2. Etanol üretim şeması 6
Şekil 1.3. Laktik asit izomerleri 6
Şekil 1.4. Kimyasal ve mikrobiyal laktik asit sentezleme yöntemleri 7
Şekil 2.1. Membrandan geçiş 8
Şekil 2.2. Membran reaktördeki membran yapılanmaları 10
Şekil 2.3. Harici (a) ve dahili (b) PVMR sistemi 10
Şekil 2.4. Pervaporasyon sistemi 11
Şekil 2.5. Membrandan geçiş mekanizması 14
Şekil 2.6. Katalizör kaplı katalitik membran yapısı 21
Şekil 2.7. Membranın biyokatalitik özelliğine ve enzim tutuklama şekline göremembran reaktörler 25
Şekil 2.8. Lipazların üç boyutlu yapısı 27
Şekil 2.9. Fiziksel adsorpsiyon 29
Şekil 2.10. Kovalent bağlama 30
Şekil 2.11. Hapsetme yöntemi 31
Şekil 3.1. Membran üretim aşamaları 39
Şekil 3.2. Membran deformasyonları 40
Şekil 3.3. Membran haline gelen PSSA-CMS polimerleri 40
Şekil 3.4. PSMA membran deformasyonu 41
Şekil 3.5. PSMA-CMS membranı 42
Şekil 3.6. Aşırı borik asit yüklenen membran 43
Şekil 3.7. Pervaporasyon biyokatalitik membran reaktör 44
Şekil 3.8. Deneysel PVBCMR sistemi 45
Şekil 4.1. (a) Calb1,25 kesit görüntüsü (b) Calb1 yüzey görüntüsü (c) Calb1 kesit görüntüsü 51
Şekil 4.2. (a) TL1 yüzey görüntüsü X200 ve (b) TL1 yüzey görüntüsü (c)TL1,25 yüzey görüntüsü (d) TL1,25 kesit görüntüsü 52
Şekil 4.3. (a) RM1 yüzey görüntüsü X500 ve (b) RM1 yüzey görüntüsüX1200 53
Şekil 4.4. Etanol-su ve etil laktat-su karışımlarının sabit konsantrasyonda sıcaklığa bağlı akı değişimi 54
Şekil 4.5. Etanol-su karışımlarının sabit sıcaklıkta konsantrasyona bağlı akı değişimi 55
Şekil 4.6. Etil laktat-su karışımlarının sabit sıcaklıkta konsantrasyona bağlı akı değişimi 56
Şekil 4.7. Etanol-su çözeltisinin sabit konsantrasyonda sıcaklığa bağlı seçicilik değişimi 56
Şekil 4.8. Etanol-su çözeltisinin sabit sıcaklıkta konsantrasyona bağlı seçicilik değişimi 57
Şekil 4.9. Etillaktat-su çözeltisinin sabit sıcaklıkta konsantrasyona bağlı seçicilik değişimi 58

Şekil 4.10. Calb 0,5 sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1) 59
Şekil 4.11. Calb 1 sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1) 59
Şekil 4.12. Calb 1,25 sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1) 60
Şekil 4.13. Sıcaklığa bağlı tüm yüklemelerde akı değişimi (M=1) 61
Şekil 4.14. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (323 K, M=1, Calb1) 62
Şekil 4.15. Sıcaklığa bağlı tüm yüklemelerde seçicilik değişimi (M=1)..... 63
Şekil 4.16. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (323 K, M=1, Calb1)..... 64
Şekil 4.17. Sıcaklığa bağlı akı-seçicilik değişimi (M=1, Calb1)..... 65
Şekil 4.18. Calb 0,5 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi(T=303K)..... 66
Şekil 4.19. Calb 1 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303K)..... 67
Şekil 4.20. Calb 1,25 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303K)..... 67
Şekil 4.21. Molar besleme oranının toplam akıya etkisi (T=303K) 71 68
Şekil 4.22. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (303 K, M=3, Calb1) 72 69
Şekil 4.23. Molar besleme oranının su seçiciliğine etkisi (Calb1, T=303K)..... 70
Şekil 4.24. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (303K, M=3, Calb1)..... 70
Şekil 4.25. Molar besleme oranına bağlı akı-seçicilik değişimi (303K, M=3, Calb1) 71
Şekil 4.26. Eş molar beslemede enzim yükleme oranının dönüşüme etkisi..... 72
Şekil 4.27. 303 K'de enzim yükleme oranının dönüşüme etkisi 72
Şekil 4.28. TL0,5 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1) 73
Şekil 4.29. TL1 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1) 74
Şekil 4.30. TL1,25 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1) 75
Şekil 4.31. Sıcaklığa bağlı toplam akı değerleri (M=1)..... 76
Şekil 4.32. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (323 K, M=1, TL1)..... 76
Şekil 4.33. Sıcaklığa bağlı su seçicilik değerleri (M=1) 77
Şekil 4.34. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (323 K, M=1, TL1)..... 78
Şekil 4.35. Sıcaklığa bağlı akı-seçicilik değişimi (323 K, M=1, TL1)..... 79
Şekil 4.36. TL0,5 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303 K)..... 80
Şekil 4.37. TL1 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303 K)..... 80
Şekil 4.38. TL1,25 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303 K)..... 81
Şekil 4.39. Molar besleme oranının toplam akıya etkisi (T=303 K) 82
Şekil 4.40. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (T=303 K, TL1, M=3) 83
Şekil 4.41. Molar besleme oranına bağlı akı-seçicilik değişimi (303 K, TL1) 83
Şekil 4.42. Molar besleme oranının su seçiciliğine etkisi (T=303 K) 84
Şekil 4.43. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (303 K, TL 1, M=3)..... 85
Şekil 4.44. Sıcaklığa bağlı enzim yükleme oranının dönüşüme etkisi (M=1)..... 86
Şekil 4.45. Molar besleme oranına bağlı enzim yükleme oranının dönüşüme etkisi(303 K)..... 86
Şekil 4.46. RM0,5 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1)..... 87
Şekil 4.47. RM1 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1)..... 88
Şekil 4.48. RM1,25 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1)..... 89
Şekil 4.49. Sıcaklığa bağlı bileşenlerin akı değişimi (M=1) 89
Şekil 4.50. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (323 K, M=1, RM1)..... 90
Şekil 4.51. Sıcaklığa bağlı bileşenlerin seçicilik değişimi (M=1)..... 91
Şekil 4.52. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (323 K, M=1, RM1) 92
Şekil 4.53. Sıcaklığa bağlı akı-seçicilik değişimi(M=1) 93
Şekil 4.54. RM0,5 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303 K) 93
Şekil 4.55. RM1 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303 K) 94
Şekil 4.56. RM1,25 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303 K) 95

Şekil 4.57. Molar besleme oranının toplam akıya etkisi (T=303 K) 95
Şekil 4.58. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (T=303 K) 96
Şekil 4.59. Molar besleme oranının su seçiciliğine etkisi (T=303 K) 96
Şekil 4.60. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (303K, M=3, RM1) 98
Şekil 4.61. Molar besleme oranına bağlı akı-seçicilik değişimi (303 K, RM1) 98
Şekil 4.62. M=1 besleme oranında enzim yükleme oranının dönüşüme etkisi 99
Şekil 4.63. 303 K sıcaklıkta enzim yükleme oranının dönüşüme etkisi 100
Şekil 4.64. Enzim türlerinin laktik asit dönüşümüne etkisi 100
Şekil 4.65. Enzim türlerinin toplam akıya etkisi 101
Şekil 4.66. Enzim türlerinin su seçiciliğine etkisi 102
Şekil 4.67. Calb1 enziminin tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi 103
Şekil 4.68. (a)CMS-1,5PSSA yüzey görüntüsü X250 (b) CMS-1,5 PSSA yüzey görüntüsüX1200 (c) CMS-1,5PSSA kesit görüntüsü X1200 (d) CMS-1,5PSMA yüzey görüntüsü X1200 105
Şekil 4.69. Saf CMS ve CMS-PSSA katalitik membranın TGA analizi 106
Şekil 4.70. Saf CMS ve CMS-PSSA katalitik membranın TGA analizi 107
Şekil 4.71. (a)PSSA membranının FTIR analizi(b)PSMA membranının FTIR analizi 107
Şekil 4.72 PVCMR ve kesikli reaktörde reaksiyon süresinin belirlenmesi (348 K, M=1, %1,5 CMS, 2,5 PSSA) 112
Şekil 4.73 CMS konsantrasyonunun laktik asit dönüşümüne etkisi (348 K, M=1) 113
Şekil 4.74 CMS konsantrasyonunun toplam akıya etkisi (348 K, M=1) 114
Şekil 4.75. CMS konsantrasyonunun bileşen akılarına etkisi (348 K, M=1) 115
Şekil 4.76. CMS konsantrasyonunun su seçiciliğine etkisi (348 K, M=1) 115
Şekil 4.77. CMS konsantrasyonunun bileşen seçiciliklerine etkisi (348 K, M=1) 116
Şekil 4.78. PSSA oranının laktik asit dönüşümüne etkisi (348 K, M=1) 117
Şekil 4.79 PSSA oranının toplam akıya etkisi (348 K, M=1) 118
Şekil 4.80. PSSA oranının bileşen akılarına etkisi (348 K, M=1) 118
Şekil 4.81. PSSA oranının su seçiciliğine etkisi (348 K, M=1) 119
Şekil 4.82. PSSA oranının su seçiciliğine etkisi (348 K, M=1 119
Şekil 4.83. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne etkisi (0,75 g PSSA, %1,5 CMS, M=1 120
Şekil 4.84. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (328 K, 0,75 g PSSA, %1,5 CMS, M=1) 121
Şekil 4.85. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (328 K, 0,75 g PSSA, %1,5 CMS, M=1) 121
Şekil 4.86 Sıcaklığın toplam akıya ve su seçiciliğine etkisi (0,75 g PSSA, %1,5 CMS, M=1) 122
Şekil 4.87. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne etkisi (1,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1) 123
Şekil 4.88. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (1,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1) 123
Şekil 4.89 Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (1,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1) 124

Şekil 4.90. Sıcaklığın akı ve seçiciliğe etkisi (1,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1) 124
Şekil 4.91. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne etkisi (2,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1) 125
Şekil 4.92. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (328 K, 2,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1) 125
Şekil 4.93. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (328K, 2,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1) 126
Şekil 4.94. Sıcaklığın su seçiciliğine ve toplam akıya etkisi(2,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1) 127
Şekil 4.95. Molar besleme oranlarının laktik asit dönüşümüne etkisi (2,5 g PSSA, %1,5 CMS, 348 K) 128
Şekil 4.96. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (2,5 g PSSA, %1,5 CMS, 348 K, M=3) 128
Şekil 4.97. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (2,5 g PSSA, %1,5 CMS, 348 K, M=3) 129
Şekil 4.98 Molar besleme oranlarının toplam akıya ve su seçiciliğine etkisi (2,5 g PSSA, %1,5 CMS, 348 K) 129
Şekil 4.99 PVCMR deneylerinin tekrarlanabilirliği (2,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1, 348 K) 130
Şekil 4.100. Hız sabitini belirleyen zamana karşı P grafiği (M=1, 2,5 g PSSA, 348 K) 132
Şekil 4.101. Hız sabitini belirleyen zamana karşı P grafiği (M=1, 2,5 g PSSA, 338 K) 132
Şekil 4.102. Hız sabitini belirleyen zamana karşı P grafiği (M=1, 2,5 g PSSA, 328 K) 133
Şekil 4.103. Aktivasyon enerjisi (M=1, 2,5 g PSSA) 134
Şekil 4.104. Model ve deneysel dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (2,5 g PSSA-CMS, 348 K, M=1) 136
Şekil 4.105. Model dönüşümüne karşı deneysel dönüşüm grafiği (2,5 g PSSA-CMS, 348 K, M=1) 137
Şekil 4.106. CMS yoğunluğunun laktik asit dönüşümüne etkisi (0,5 g SSA, M=1, 348 K) 139
Şekil 4.107. CMS yoğunluğunun toplam akıya etkisi (0,5g SSA, M=1, 348 K) 140
Şekil 4.108. CMS yoğunluğunun bileşen akılarına etkisi (0,5g SSA, M=1, 348 K) 140
Şekil 4.109. CMS yoğunluğunun su seçiciliğine etkisi (0,5g SSA, M=1, 348 K) 141
Şekil 4.110. CMS yoğunluğunun tüm bileşen seçiciliklerine etkisi (0,5g SSA, M=1, 348 K) 141
Şekil 4.111. PSMA miktarının laktik asit dönüşümüne etkisi (% 1,5 CMS, 0,5g SSA, M=1, 348 K) 142
Şekil 4.112. PSMA oranının bileşen akılarına etkisi (% 1,5 CMS, 0,5g SSA, M=1, 348 K) 143
Şekil 4.113. Toplan akının PSMA oranına bağlı değişimi (% 1,5 CMS, 0,5g SSA, M=1, 348 K) 143
Şekil 4.114. PSMA miktarının su seçiciliğine etkisi (% 1,5 CMS, 0,5g SSA, M=1, 348 K) 144

Şekil 4.115. PSMA miktarının tüm seçiciliklere etkisi (% 1,5 CMS, 0,5g SSA, M=1, 348 K) 145
Şekil 4.116. SSA miktarının laktik asit dönüşümüne etkisi (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, M=1, 348 K) 146
Şekil 4.117. SSA miktarının toplam akıya etkisi (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, M=1, 348 K) 146
Şekil 4.118. SSA miktarının tüm madde akılarına etkisi (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, M=1, 348 K) 147
Şekil 4.119. SSA miktarının su seçiciliğine etkisi (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, M=1, 348 K) 148
Şekil 4.120. SSA miktarının tüm madde seçiciliğine etkisi (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, M=1, 348 K) 148
Şekil 4.121. Reaksiyon sıcaklığının laktik asit dönüşümüne etkisi (% 1,5 CMS, 2,5 g PSMA, 0,5g 149
Şekil 4.122. Reaksiyon sıcaklığının laktik asit dönüşümüne etkisi (% 1,5 CMS, 0,75g PSMA, 0,5g SSA, M=1) 150
Şekil 4.123. Reaksiyon sıcaklığının laktik asit dönüşümüne etkisi (% 1,5 CMS, 1,5 g PSMA, 0,5g SSA, M=1) 150
Şekil 4.124. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (328 K, % 1,5 CMS, 0,75 g PSMA, 0,5g SSA, M=1) 151
Şekil 4.125. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (328 K, % 1,5 CMS, 0,75 g PSMA, 0,5g SSA, M=1) 151
Şekil 4.126. Reaksiyon sıcaklığının toplam akıya ve su seçiciliğine etkisi (% 1,5 CMS, 0,75 g PSSA, 0,5g SSA, M=1) 152
Şekil 4.127. Reaksiyon sıcaklığının toplam akıya ve su seçiciliğine etkisi (% 1,5 CMS, 1,5 g PSSA, 0,5g SSA, M=1) 152
Şekil 4.128. Reaksiyon sıcaklığının toplam akıya ve su seçiciliğine etkisi (% 1,5 CMS, 2,5 g PSSA, 0,5g SSA, M=1) 153
Şekil 4.129. Molar besleme konsantrasyonunun laktik asit dönüşümüne etkisi (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, 0,5g SSA, 348 K) 154
Şekil 4.130. Molar besleme konsantrasyonunun toplam akı ve seçiciliğe etkisi (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, 0,5g SSA, 348 K) 155
Şekil 4.131. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, 0,5g SSA, 348 K, M=3) 156
Şekil 4.132. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, 0,5g SSA, 348 K, M=3) 156
Şekil 4.133. Katalitik membranın deneyden önce yüzey (a) ve (b)kesit deneyden sonra kesit (c) görüntüsü 160
Şekil 4.134. Katalitik membranın FTIR analizi 161
Şekil 4.135. Saf CMS membranın FTIR analizi 162
Şekil 4.136. BA-CMS membranının TGA analizi 162
Şekil 4.137. PVCMR'de reaksiyon süresinin belirlenmesi (M=1, 348 K, 5 g cat/L, % 1,5 CMC) 163
Şekil 4.138. Membran yoğunluğunun laktik asit dönüşümüne etkisi (M=1, 348 K, 5 g BA/L reaktan) 164
Şekil 4.139. Membran yoğunluğunun akı ve seçiciliğe etkisi (M=1, 348 K, 5 g BA/L reaktan) 164
Şekil 4.140. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (M=1, 348 K, 5 g BA/L, % 1,5 CMS) 165

Şekil 4.141. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri değişimi (M=1, 348 K, 5 g BA/L, % 1,5 CMS) 166
Şekil 4.142. Katalizör konsantrasyonunun laktik asit dönüşümüne etkisi (M=1, 348 K, % 1,5 CMS) 167
Şekil 4.143. Katalizör konsantrasyonunun akı ve seçiciliğe etkisi (M=1, 348 K, % 1,5 CMS) 167
Şekil 4.144. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (M=1, 348 K, 3,2g BA/L reaktan, % 1,5 CMS) 168
Şekil 4.145. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (M=1, 348 K, 3,2g BA/L reaktan, % 1,5 CMS) 169
Şekil 4.146. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne etkisi (M=1, 5 g BA/L reaktan, 1,5 % CMS) 169
Şekil 4.147. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne etkisi (M=1, 3,2 g BA/L reaktan, 1,5 % CMS) 170
Şekil 4.148. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne etkisi (M=1, 2 g BA/L reaktan, 1,5 % CMS) 170
Şekil 4.149. Sıcaklığın akı ve seçiciliğe etkisi (M=1, 5 g BA/L reaktan, 1,5 % CMS) 171
Şekil 4.150. Sıcaklığın akı ve seçiciliğe etkisi (M=1, 3.2 g BA/L reaktan, 1,5 % CMS) 172
Şekil 4.151. Sıcaklığın akı ve seçiciliğe etkisi (M=1, 2 g BA/L reaktan, 1,5 % CMS) 172
Şekil 4.152. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (328 K, M=1, 5 g BA/L, % 1,5 CMS) 173
Şekil 4.153. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (328 K, M=1, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS) 173
Şekil 4.154. Molar besleme oranının laktik asit dönüşümüne etkisi (348 K, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS) 174
Şekil 4.155. Molar besleme oranının akı ve seçiciliğe etkisi (348 K, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS) 175
Şekil 4.156. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (348 K, M=3, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS) 176
Şekil 4.157. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (348 K, M=3, 5 g BA/L, 1,5 % CMS) 176
Şekil 4.158. Katalitik membranın tekrar kullanılabilirliği (348 K, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS, M=1) 177
Şekil 4.159. Hız sabitini belirleyen zamana karşı P grafiği (M=1, 5 g BA/L reaktan, 348 K) 179
Şekil 4.160. Hız sabitini belirleyen zamana karşı P grafiği (M=1, 5 g BA/L reaktan, 338 K) 179
Şekil 4.161. Hız sabitini belirleyen zamana karşı P grafiği (M=1, 5 g BA/L reaktan, 328 K) 180
Şekil 4.162. Reaksiyon aktivasyon enerjisi grafiği (M=1, 5 g BA/L reaktan) 181
Şekil 4.163. Model ve deneysel dönüşüm karşılaştırması (M=1, 5 g BA/L reaktan, 348 K) 182
Şekil 4.164. Model dönüşümüne karşı deneysel dönüşüm grafiği (M=1, 5 g BA/L reaktan, 348 K) 183
Şekil A.1. Gluteraldehit-Sodyum Aljinat arasındaki çapraz bağ reaksiyonu 201

Şekil A.2. CMS-GA arasındaki çapraz bağ reaksiyonu 201
Şekil A.3. PSSA-GA arasındaki çapraz bağ reaksiyonu 202
Şekil B.1. Calb Enzim AFM analizleri..... 203
Şekil B.2. TL Enzim AFM analizleri 204
Şekil B.3. RM Enzim AFM analizleri..... 205

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Stokiometrik tablo 35
Tablo 3.1. Biyokatalitik membranda esterleşme reaksiyon koşulları 43
Tablo 3.2. Harman membranlarda esterleşme reaksiyon koşulları 46
Tablo 3.3. Borik asit kaplı membranda esterleşme reaksiyon koşulları 47
Tablo 4.1. PSSA FTIR analiz sonuçları 109
Tablo 4.2. Saf CMS membranın ayırma performansı 110
Tablo 4.3. Hesaplanan ampirik k obs değerleri 133
Tablo 4.4. Başlangıç reaktan konsantrasyonları 135
Tablo 4.5. PSSA-CMS membranı için reaktörlerin dönüşüm kıyaslaması 138
Tablo 4.6. PSMA-CMS membranı için reaktörlerin dönüşüm kıyaslaması 157
Tablo 4.7. Farklı sıcaklıklarda hız sabiti 180
Tablo 4.8. Başlangıç konsantrasyonları tablosu 182
Tablo 4.9. Reaktör türlerinin reaksiyon sonunda laktik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması 184
Tablo 4.10 Literatür karşılaştırması 186

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

α	:Seçicilik
β	:Ayırma faktörü
γ	:Aktivite katsayısı
μi	:Kimyasal potansiyel, (joule/mol)
A	:Membranın kullanılan aktif alanı, (m^2)
c	:Konsantrasyon, (Joule/mol)
D_i	:Difüzyon katsayısı, (m^2/s)
E_A	:Aktivasyon enerjisi, (Joule/mol)
F	:Kütlece serbest asit miktarı, (%)
J	:Akı, ($kg/m^2.h$)
K	:Denge sabiti
k_1	:İleri yönlü hız katsayısı, (L/mol.zaman)
k_2	:Geri yönlü hız katsayısı, (L/mol.zaman)
k_{obs}	:Sıcaklık ve katalizör konsantrasyonuna bağlı bir sabit
$k_{PV1,2}$	:Pervaporasyon sabiti,
m_k	:Kuru membranın kütlesi, (g)
m_s	:Şişen membranın kütlesi, (g)
MW_{LA}	:Laktik asitin moleküler kütlesi, (g/mol)
n_A	:Sınırlayıcı bileşenin mol sayısı
N_{KOH}	:Kullanılan titrantın normalitesi, (mol/L)
P	:Basınç, (atm)
PSI	:Pervaporasyon ayırma faktörü, ($kg/m^2.h$)
Pv	:Buhar basıncı, (atm)
R	:Gaz sabiti, (Joule.atm/mol.K)
R	:Zenginleşme faktörü
r_H	:Suya göre toplam reaksiyon hızı, (mol/L.zaman)
S	:Entropi, (Joule/mol)
S_d	:Şişme derecesi, (%)
t	:Birim zaman, (s,h,dk)
T	:Sıcaklık, (Kelvin)
V_{KOH}	:Kullanılan titrantın hacmi, (L)
W	:Titrasyonda kullanılan numune kütlesi, (g)
X	:Dönüşüm

Kısaltmalar

AFM	:Atomik Güç Mikroskobu
BCMR	:Biyokatalitik Membran Reaktör
Calb	:*Candida antarctica* Lipazı
CMS	:Karboksimetil Selüloz
EMR	:Enzimatik Membran Reaktör
FTIR	:Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

GA	:Glutaraldehit
GC	:Gaz Kromatografi
H_2SO_4	:Sülfürik Asit
HCl	:Hidroklorik Asit
MBR	:Membran Biyoreaktör
MR	:Membran Reaktör
PSMA	:Poly(Stiren Sülfonik Asit Ko Maleik Asit)
PSSA	:Poly(Stiren Sülfonik Asit)
PV	:Pervaporasyon
PVBCMR	:Pervaporasyon Biyokatalitik Membran Reaktör
PVCMR	:Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör
PVMR	:Pervaporasyon Membran Reaktörler
RM	:*Rhizomucor miehei* Lipazı
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskopu
SSA	:Sülfo Süksinik Asit
TL	:*Thermomyces lanuginosus* Lipazı

PERVAPORASYON BİYOKATALİTİK VE KATALİTİK MEMBRAN REAKTÖR İLE ETİL LAKTAT ÜRETİMİ

ÖZET

Gelişen teknoloji ile birlikte kimyasal süreçlerde ürün verimi kadar enerji yönetimi ve kullanılan kimyasal niteliği de önem taşımaya başlamıştır. Özellikle çevresel sebeplerin önem kazandığı günümüzde, süreçlerin, üretilen ürünlerin ve kullanılan hammaddelerin ”yeşil kimyasal ve yeşil süreç” özelliği taşıması gerekmektedir. Bu nedenle araştırmalar daha güvenli ve yeşil süreç tasarımı ile birlikte, daha yeşil ürün üretimi konularında yoğunlaşmıştır. Bu amaç doğrultusunda, bu tez çalışmasında birçok zararlı kimyasal yerine kullanılabilen etil laktatın, yeşil süreç olarak nitelendiren, pervaporasyon biyokatalitik membran reaktör ve pervaporasyon katalitik membran reaktörler ile üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Pervaporasyon biyokatalitik membran reaktör sisteminde etil laktat üretimi için, *Candida antarctica, rhizomucor miehei* ve *thermomyces lanuginosus* mikroorganizmalarından elde edilmiş enzimlerinin sodyum aljinat membranına tutuklandığı üç farklı biyokatalitik membran hazırlanmıştır. Pervaporasyon katalitik membran reaktörde ise, borik asit kaplı karboksimetil selüloz katalitik membranlar ve kendiliğinden reaktif poli (stiren sulfonik asit) ve poli(stiren sulfonik asit ko maleik asit) fonksiyonel gruplu membranları üretilmiştir. Tez süresince, enzim ve katalizör yükleme oranları, reaksiyon çalışma sıcaklıkları, alkol:asit besleme oranları gibi operasyon parametrelerinin reaksiyon dönüşümüne, akı ve seçiciliğe etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler benzer şartlarda gerçekleştirilen kesikli reaktörlerde alınan sonuçlarla karşılaştırılarak sistemin etkinliği belirlenmiştir. Buna göre hem lipaz tutuklu, hem borik asit kaplı hem de fonksiyonel gruplu membranlar ile klasik kesikli reaktörlerde elde edilen laktik asit dönüşümünün iki katına, çok daha kısa sürede ulaşılmıştır. Ayrıca katalitik membranlarla elde edilen sonuçlar ile kinetik model çalışması yapılmıştır ve deneysel sonuçlarla model sonuçlarının uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokatalitik Membran, Pervaporasyon Membran Reaktör, Reaktif Membran.

ETHYL LACTATE PRODUCTION BY USING PERVAPORATION BIOCATALYTIC AND CATALYTIC MEMBRANE REACTOR

ABSTRACT

Recently, energy management in chemical process and the quality of the consumed chemicals have become important as well as the efficiency of the product. Especially, in the world where the environmental problems came up to light, production process, final product, raw materials should have "green" properties. Therefore the academic investigations have focused on the more safety, green and efficient process design. In accordance with this purpose ethyl lactate used instead of many hazardous chemicals was produced by using a green pervaporation biocatalytic membrane reactor and pervaporation catalytic membrane reactorLipases synthesised from *Candida antarctica, rhizomucor miehei* and *thermomyces lanuginosus* microorganism were loaded a sodium alginate membrane and three different biocatalytic membrane were prepared to be used in pervaporation biocatalytic membrane reactor. Boric acid loaded carboxymethyl cellulose catalytic membrane, reactive poly(styrene sulfonic acid) and poly(styrene sulfonic acid co-maleic acid) membranes were prepared for using in pervaporation catalytic membrane reactor. During the thesis period, effects of catalyst loading, temperature, initial feed molar ratio on reaction conversion, flux and selectivity were investigated. The conversion results of these systems were compared to the results that were obtained from batch reactor. It was evaluated that the almost double lactic acid conversion results were obtained in pervaporation aided reactors compared to batch reactor.Morever, a kinetic study was performed in catalytic membrane and it was observed thar the model results and experimental results were in good agreement.

Keywords: Biocatalytic Membrane, Pervaporation Membrane Reactor, Reactive Membrane.

GİRİŞ

Alkol ve karboksil asit arasında oluşan ve esterleşme reaksiyonu olarak adlandırılan reaksiyon sonucu oluşan organik esterler kimya endüstrisinde önemli yer tutan kimyasallardır. Çözücü, koku maddesi, tat verici, ilaç katkı maddesi ve plastikleştirici olarak kullanılırlar. Etil laktat da hammaddesi tamamen biyokütleden elde edilebilen, biyobozunur malzemelerden oluşan, ilaç ve gıda endüstrisinde de kullanılan önemli bir kimyasaldır. (Asthana ve diğ., 2005). Yüksek kaynama noktası, düşük buhar basıncı gibi özelliklerinden dolayı kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Etil laktatın yeşil olmasının yanında toluen, n-metil prolidin ve ksilen gibi malzemelere alternatif olarak kullanılabildiği için son yıllarda üretim ve kullanımına önem verilmektedir (Tanaka ve diğ., 2002; Reisch 2008; Muse ve Colvin 2005; Huang ve diğ., 2008).

Etil laktat bahsedildiği gibi yeşil kimya olgusunun birçok özelliğini taşımaktadır (URL1). Ancak son ürün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra üretim süreçlerinin de ekonomik, çevreci, minimum enerji sarfiyatı ile gerçekleştirilen, yan ürün üretiminin minimize edildiği sistemler olması gerekmektedir. Bu nedenle günümüzde etil laktatın tamamen yeşil kimya ile üretildiği prosesler geliştirilmeye başlanmıştır. Argonne National Laboratory Energy Systems Division (ANL) grubu 1998 yılında "Yeşil kimya fırsatları ve alternatif çözücü ve reaksiyonlar" dalında, etil laktatı bir membran teknolojisiyle etkin bir biçimde üreterek ayırdığı çalışmalarıyla ödül almışlardır. Günümüzde ise bu amaçla reaktif distilasyon ve membran reaktör sistemleri gibi reaktif ayırma sistemleri ile etil laktat üretimi hem akademik hem de ticari olarak araştırılmaktadır (Warner ve diğ., 2004; Gao ve diğ., 2007).

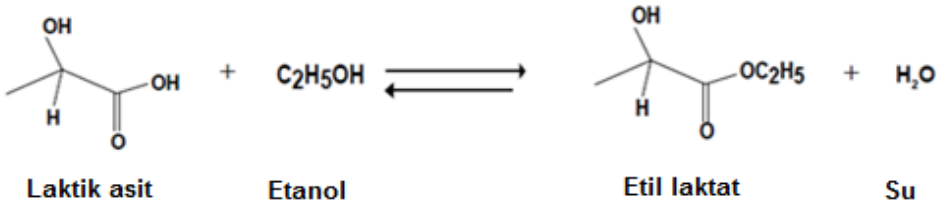
Bu tez çalışmasında etil laktat, reaktif bir reaksiyon ayırma sistemi olarak tasarlanan pervaporasyon destekli membran reaktör sistemleri ile üretilmiştir. Bu amaçla genel bir pervaporasyon destekli membran reaktör sistemi tasarlanmış ve farklı membranlarla sistem biyokatalitik ve katalitik olarak çalıştırılmıştır. İlk aşamada membranlar saf, enzim katmanlı, katalizör harmanlı ve katalizör katkılı

olarak hazırlanmış, operasyon koşulları ve değişkenleri belirlenmiş ve sistem çalıştırılmıştır. İlk yapılan sistem pervaporasyon biyokatalitik membran reaktör sistemidir ve bunun için genel sistemde membran olarak enzim kaplı membranlar kullanılmıştır. Enzim reaksiyonları bittikten sonra katalitik aktif gruplara sahip olan polimerlerin kullanıldığı pervaporasyon katalitik membran reaktör deneyleri operasyon koşulları belirlenerek gerçekleştirilmiştir. Son olarak da saf membrana katalizör kaplanarak yine katalitik özelliği kazandırılan membranlar belirlenen koşullarda pervaporasyon katalitik membran reaktörde etil laktat üretmek üzere çalıştırılmıştır. Sistemlerin performansını değerlendirmek amacı ile aynı koşullardaki deneyler membranların kesilerek katalizör gibi kullanıldığı kesikli reaktörlerde de yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Bu tezle amaçlanan, yeşil ve çevreci bir sistem olan pervaporasyon destekli membran reaktör ile etil laktatı daha yüksek dönüşüm değerleri ile üretmektir. Yapılacak işlem ve izlenecek yol birçok açıdan literatürde ilk defa yapılmıştır.

1. ETİL LAKTAT SENTEZİ

Etil laktat sentezi Şekil 1.1'deki dibi tersinir kimyasal reaksiyonla asit katalizörü eşliğinde veya kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyondur.



Şekil 1.1. Etil laktat reaksiyonu

Etil laktat geleneksel ve ticari olarak katalizör eşliğinde sentezlenmesine karşın reaksiyon kendiliğinden de gerçekleşebilmektedir. Ancak kendiliğinden gerçekleşen bu reaksiyon çok yavaştır. Reaksiyonun asitlik derecesi laktik asitten dolayı çok yüksek, pH'ı da çok düşüktür.

Etil laktat, laktat ester grubuna dahil olan, özellikle petrol türevli bazı çözücülerle aynı amaçlarla ancak daha etkili kullanılabilen, biyolojik kaynaklı, zehirli olmayan bir çözücüdür. Kaynaklar ve raporlar etil laktat ve petrokimya kökenli birçok çözücünün (ksilen, toluen) moleküler olarak farklı yapıda ancak kimyasal etkinliğinin aynı olduğunu ortaya koymaktadır (Asthana ve diğ., 2005). Etil laktat, potansiyel sağlık riskleri taşımayan, teratojenik(doğumsal anomali) olmayan, insan vucüdunda da alkol ve laktik asitin enzimatik esterleşmesi ile oluşabilen biyobozunur bir kimyasaldır. Düşük zehirlilik özelliğinden dolayı ABD gıda enstitüsü tarafından gıda ürünlerinde kullanılabilir olarak ilan edilmiştir. Buharlaştığı durumda ozon tabakasına zarar vermeyen özelliktedir. Karbonhidrat kaynaklarından üretilebildiği için düşük maliyetli hammaddeye sahiptir. Ham maddesinin doğal kaynaklara dayanması hem ürününün sürdürebilirliğini arttırmakta hem de yenilenebilir bir kaynak olduğunu kanıtlamaktadır. Sadece gıda temelli karbonhidratlar değil tarımsal atıklardan bile üretilebilen etil laktat bu açıdan oldukça ekonomik çözücüdür. Ayrıca kullanılacağı endüstriye göre yüksek saflık gerektirmeyen durumlarda ayırma ve

saflaştırma maliyetleri de düşüktür. İlaçtan gıdaya, elektronikten manyetiğe birçok alanda kullanılmaktadır (Pereira, 2009, 2010; Clary ve diğ., 1998; Bowmer ve diğ., 1998; Aparicio ve Alcalde, 2009).

1.1. Kimyasal Katalizli Etil Laktat Sentezi

Genellikle asit katalizörü tercih edilmesinin yanında iyonik reçineler, zeolitler ve killer gibi heterojen katalizörlerle de reaksiyon gerçekleşebilmektedir. Heterojen katalizörün kullanılması reaksiyon ortamından ayrılma kolaylığı, tekrar tekrar kullanımına olanak sağlaması açısından avantajlıdır. Ancak heterojen katalizörlerle elde edilen dönüşümler asidiklere göre daha düşüktür.

Diğer esterleşme reaksiyonları gibi etil laktat verimini arttırmak için aşağıdaki yöntemler önerilmektedir ve bunların birçoğu hem enerji gereksinimi ve maliyetini arttırmakta hem de son ürün kalitesini düşürmektedir. Aşağıda yöntem ve etkileri belirtilmiştir:

- ✓ Asit veya alkolden biri fazla beslenerek dönüşümü arttırmak: Hammadde maliyeti artar, daha büyük reaktör hacmi gerekir, saflaştırma maliyeti artar.
- ✓ Katalizör oranını arttırmak: Saflaştırma ve katalizör geri kazanım maliyeti artar.
- ✓ Reaksiyon operasyon koşullarını yükseltmek: Enerji sarfiyatı artar, reaksiyon daha tehlikeli koşullarda gerçekleştirilmiş olur.
- ✓ Ürünlerden birini sürekli olarak sistemden çekmek: Denge reaksiyonlarında reaksiyon verimini arttırmanın en düşük maliyetli yoludur. Ürünlerden biri çekilerek reaksiyonun ürünler yönüne kayması sağlanır (Pereira, 2009).

1.2. Enzim Katalizli Etil Laktat Sentezi

Enzimatik etil laktat esterleşmesi daha ılımlı koşullar altında gerçekleşebilmektedir. Esterleşme reaksiyonunu gerçekleştiren lipazlar etil laktat esterleşmesinde de etkindir. Ancak enzimlerin düşük operasyon koşullarında ve yavaş çalışmasından dolayı elde edilen dönüşümler genellikle düşüktür. Buna rağmen, enerjinin etkin kullanılması, istenilen ürüne doğrudan olarak dönüşüm sağlanması, kullanılan katalizörün zehirli özellik taşımaması gibi faktörlerden dolayı enzimle etil laktat üretim prosesinin tamamına yakını "yeşil" olarak adlandırılabilmektedir.

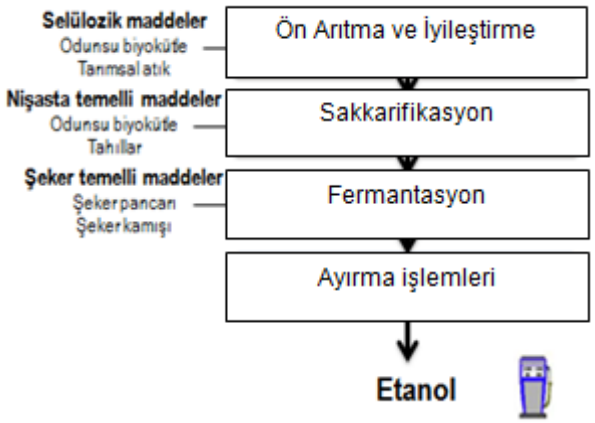
Hem laktik asit hem de etanolün yenilenebilir kaynaklardan veya atıklardan üretilebilir olması etil laktat kullanımının önemini hem çevresel hem de ekonomik açıdan arttırmaktadır.

1.3. Etil laktat Üretiminde Hammaddeler

1.3.1. Etanol

Etanol, diğer adı ile etil alkol kimyasal ve biyoteknolojik yöntemlerle üretilebilen önemli bir bileşendir. İlaçtan tekstile, elektronikten gıdaya birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Petrokimya kökenli etilenin katalitik olarak hidrasyonu ve şeker içeren (glikoz, sakaroz) madde veya atıklardan fermentasyon yöntemi ile üretilmektedir. Özellikle petrol kaynaklarının tükenmesi ve üretim proseslerinin enerji tüketiminden dolayı etanolün biyolojik kaynaklardan üretilmesi birçok yönden daha avantajlı görülmektedir. Birçok tarımsal ürün ve atıktan üretilebilen etanol her ülkede üretilebilir olduğu için dışa bağımlılığı azaltarak küresel bir ekonomi sağlamaktadır. Son yıllarda benzin ile karıştırılarak yakıt olarak kullanılan biyoetanol alanında gelişen teknolojiler ile daha etkin ve verimli etanol üretim tesisleri de kurulmaya başlamıştır (Santosh ve diğ., 2010; Hamelinck ve diğ., 2005).

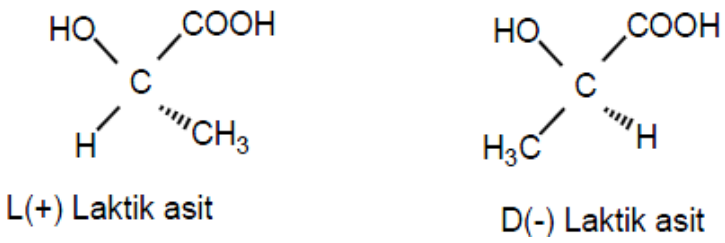
Etanol çoğunlukla Brezilya ve Hindistan'da yetişen şeker kamışından elde edilmektedir. Fransa gibi bazı Avrupa ülkelerinde pancardan, ABD'de ise mısır nişastasından elde edilmektedir. Önemli olan bunların etanol üretimine oldukça elverişli olmasıdır. Eldeki hammadde kaynaklarına göre etanol üretim şeması da değişmektedir. Örneğin lignoselülozik malzemelerden etil alkol üretilecekse bu durumda bir dizi ön işlem ve selüloz parçalama gerekmektedir. Eğer nişastalı ürünlerden üretilecekse bu durumda ön işlemler uygulanmadan sakkarifikasyon işlemi uygulanır. Eğer etil alkol melas gibi parçalanmış şekerden oluşan bir hammaddeden üretilecekse o zaman hammadde doğrudan fermentasyona alınır. Şekil 1.2'de bu işlemler kısaca özetlenmektedir (Lipnizki, 2010; Nigam ve Singh, 2011)



Şekil 1.2. Etanol üretim şeması

1.3.2. Laktik asit

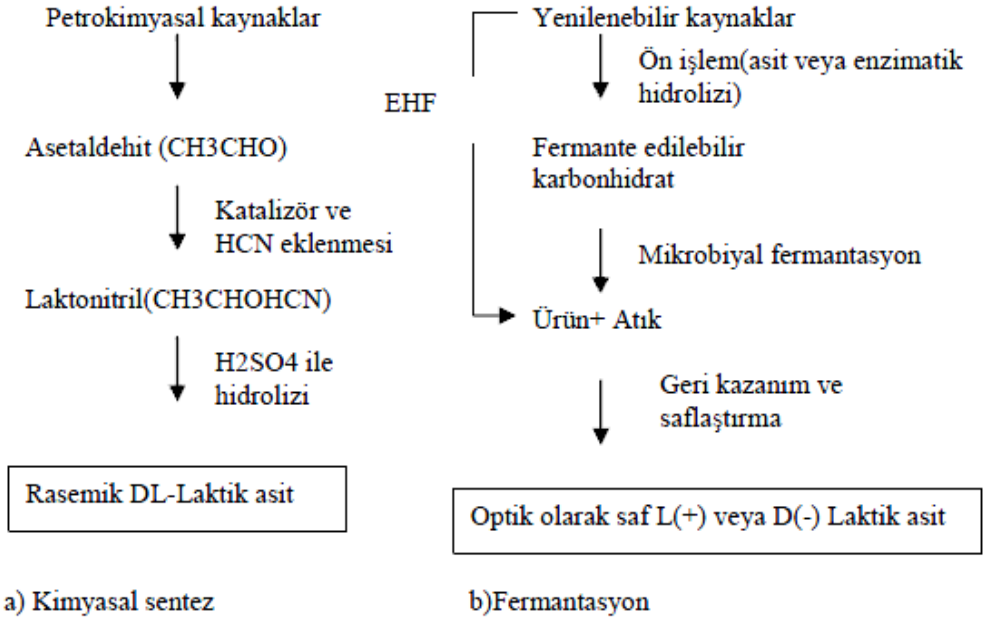
Laktik asit (2-hydroksi propanoik asit) ($CH_3CHOHCOOH$), kimyasal sentez veya fermentasyon yolu ile üretilen, yenilenebilir kaynaklardan sentezlenebilen önemli bir son ve yan ürün olarak bilinmektedir. Gıda sanayinde; koruyucu, asit düzenleyici, tat verici madde olarak, tekstil ve ilaç sanayinde; laktat esteri, propilen glikol, 2,3-pentadien, propanolik asit, akrilik asit, asetaldehit ve dilaktid üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda biyoplastik olarak kullanılan poli(laktik asit) (PLA) üretiminde de monomer olarak kullanılması laktik asit üretimine yönelik araştırmaların artmasına neden olmuştur. Şekil 1.3'de görüldüğü gibi L(+)-laktik asit ve D(–)-laktik asit olmak üzere iki tür izomeri bulunmaktadır (Wee ve diğ., 2004 ve 2006).



Şekil 1.3. Laktik asit izomerleri

L(+)-laktik asit formu insan vücudunda da üretilen bir tür olup, D(–)-laktik asit formu metabolik açıdan zararlı olarak bilinmektedir. Petrokimyasal hammaddelerden sentezlenen laktik asit DL-laktik asit formunda üretilirken, yenilenebilir kaynaklardan mikrobiyal olarak üretilen laktik asit saf D(–) ve L(+) şeklinde ayrı

ayrı üretilebilmektedir. Son ürün olarak üretilmesinin yanı sıra bazı fermentasyon proseslerinde yan ürün olarak da çıkmaktadır. Şekil 1.4'te kimyasal ve mikrobiyal laktik asit sentezleme yöntemleri görülmektedir.



Şekil 1.4. Kimyasal ve mikrobiyal laktik asit sentezleme yöntemleri (Wee ve diğ., 2006)

Laktik asit peynir altı sularından, melastan, nişastadan, çavdar, mısır, buğday gibi selülozik maddelerden kısacası glikoz, galaktoz, maltoz, laktoz, fruktoz, sakkaroz, gibi sakkaritlerden biyolojik yöntemlerle üretilebilmektedir (Wee ve diğ.,2006, 2004; Hofvendahl ve diğ.,1997; Oh ve diğ.,2005). Ancak etanol üretiminin aksine laktik asit üretiminde verim daha düşük olduğu için son yıllarda, üretimi ve ürün kalitesini geliştirmek için üretim proseslerini geliştirmeye yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

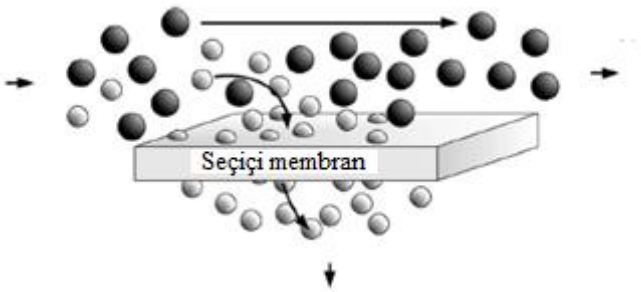
Ham maddelerinin biyo temelli olması, etil laktatın önemini çevresel açıdan arttırmaktadır. Geleneksel yöntemlerle sentezlenen etil laktat üretim verimini arttırmak için yapılması gereken işlemler yukarıda bahsedilmişti. Önerilen diğer bir yöntem ise üretim sisteminin "reaktif ayırma" sistemlerinden oluşmasıdır.

2. REAKTİF AYIRMA SİSTEMLERİ

Reaksiyon ve ayırma işleminin tek basamakta gerçekleştiği sistemler reaktif ayırma sistemleridir. İki adımın tek ünitede olması, kurulum, işletim maliyetinin azalmasına, enerji gereksiniminin düşmesine ve tek adımda yüksek seçiciliğe sahip son ürünün elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca reaksiyon süresinin kısalması, dönüşümün yükselmesi ve katalizör kullanımının sınırlandırılması da diğer avantajlarıdır. Ancak sistemin iyi tasarlanması gerekmektedir. Reaktif distilasyon, reaktif adsorpsiyon, reaktif ekstraksiyon ve reaktif membran ayırma (membran reaktör) sistemleri bilinen reaktif ayırma sistemleridir (Pereira, 2009).

2.1. Membran Reaktörler

Membran reaktörler (MR); kimya, biyoteknoloji, çevre ve petrokimya endüstrisinde ticari olarak kullanılan, reaksiyon ve ayırmanın eş zamanlı yürütüldüğü reaktör sistemidir. Endüstriyel olarak ürünlerin ayrılması, derişikleştirilmesi ve saflaştırılması, reaksiyonu katalizlemek veya engellemek, ya da dengeyi istenen yöne çevirmek için kullanılmaktadır. Özellikle denge reaksiyonlarında, reaksiyon ortamında üretilen bir ya da birkaç ürünün seçici geçirgen membran yardımıyla ortamdan ayrılmasını sağlayarak reaksiyon dönüşümü reaktan besleme oranı veya operasyon koşullarını değiştirmeden arttırmaktadır. Şekil 2.1'de membrandan geçiş görülmektedir.

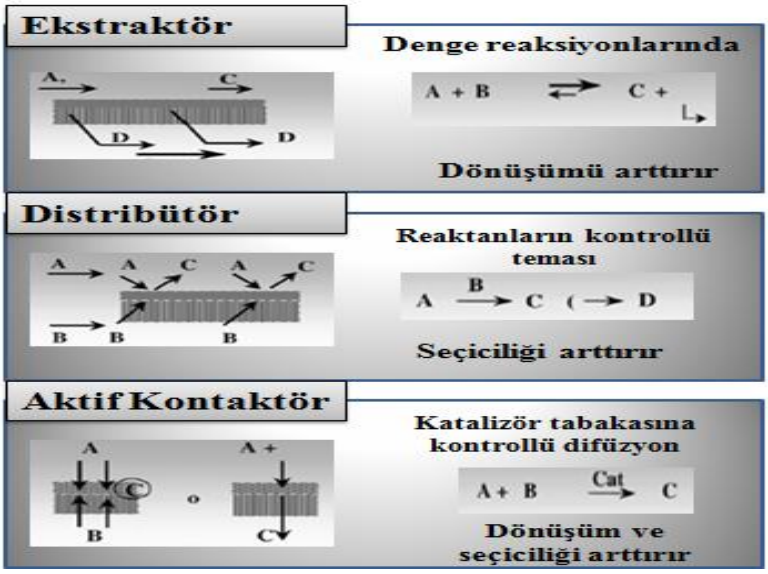


Şekil 2.1. Membrandan geçiş

Kullanılan membranlar; inert, katalitik, polimerik, inorganik, iyonik, noniyonik ve farklı fiziksel/kimyasal özelliklere sahip olabilmektedir. İnert membran reaktörlerde reaktörde membran reaksiyonda görev almaz, daha çok reaktanlara ya da oluşan ürünlere seçici ayırma görevi görür. Katalitik membran reaktörde ise membran reaksiyonda görev almaktadır ve membran katalizör içeren bir madde ile kaplanmış ya da katalizör içeren bir maddeden yapılmıştır.

Membran reaktörlerle yüksek dönüşüm ve seçicilik elde edilmektedir. Geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında düşük enerji tüketmektedirler. Membran reaktörler ile yan ürünler azalmaktadır. Özellikle reaktif distilasyon gibi diğer reaktif ayırma yöntemleri ile kıyaslandığında çok daha düşük enerji gereksinimi duyar. Özellikle homojen katalizörlerin kullanılması gerektiği durumlarda katalizörün membran malzemesi içine gömülmesiyle hetorojen bir sistem oluşturulup maliyet düşürülebilmektedir. Klasik hetorojen katalizli reaksiyonlarda reaksiyon dönüşümü reaktanların katalizörlerin aktif alanlarına ulaşabilmesiyle bağıntılıdır. Oysa membran reaktörlerde sürekli ayırma ile dönüşüm değerleri hiçbir operasyon koşulunu değiştirmeden arttırılabilmektedir. Reaktanların temas alanını ve temas süresini kontrol etmek de MR ile mümkündür. Bunun yanında uygun membran üretiminin zorluğu membran kararlılığının düşük olması, özellikle gözeneksiz membranlarda akının düşük olması gibi etkenler de MR kullanım alanını sınırlı tutmaktadır (Nunes ve Peinemann, 2006; Drioli ve Fontananova, 2010).

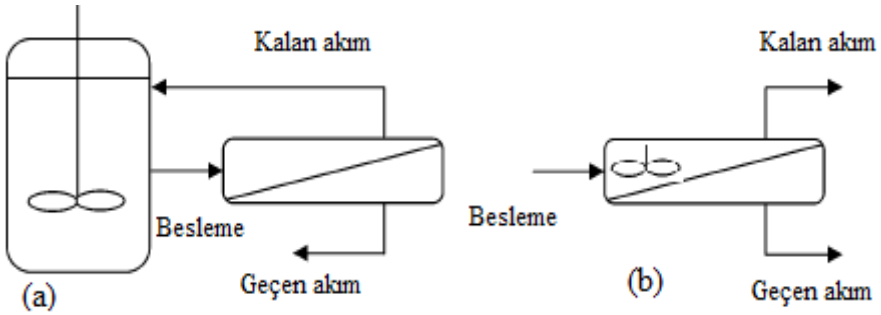
Membran reaktörler kullanılan membranın proseste aldığı görevlere göre farklı yapılanmalara ayrılmaktadır (Julbe ve Ayral, 2007). Şekil 2.2'de bu yapılanmaları görmek mümkündür.



Şekil 2.2. Membran reaktördeki membran yapılanmaları

2.2. Pervaporasyon Membran Reaktörler

Pervaporasyon membran reaktörler (PVMR) kimyasal reaksiyon ve pervaporatif ayırmanın eş zamanlı gerçekleştiği bir çeşit membran reaktör sistemidir. Ürünlerden birinin sürekli ayrılmasıyla sistem dönüşümünü arttırır. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi pervaporasyon sisteminin reaktörden ayrı olduğu harici PVMR ve pervaporasyon membranının reaktör içine konulduğu dahili PVMR olmak üzere iki tür yarı kesikli PVMR sistemi mevcuttur (Sanz ve Gmehling, 2006; Peters ve diğ., 2005a, 2005b).



Şekil 2.3. Harici (a) ve dahili (b) PVMR sistemi

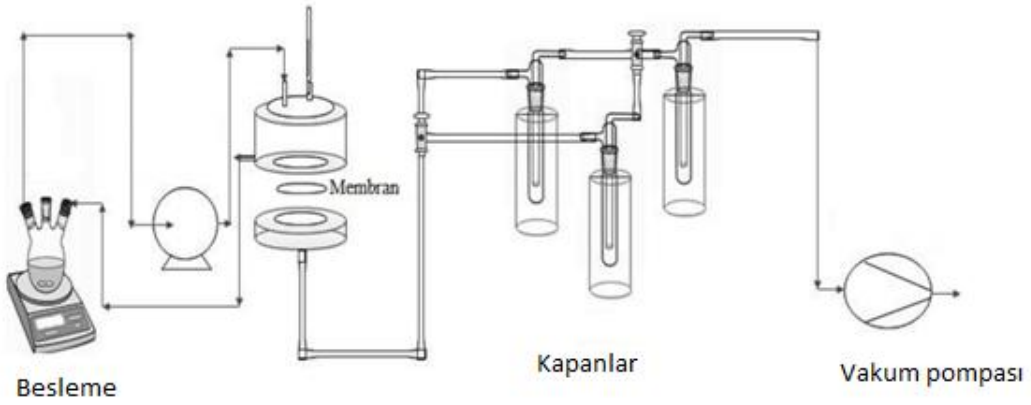
PVMR sistemleri membranın inert, katalitik ya da biyokatalitik olmasına bağlı olarak farklı şekilde adlandırılabilmektedir. Genel bir PVMR sistemi pervaporasyon destekli reaksiyon sistemi olarak bilinmektedir. Sistemin daha iyi anlaşılması için pervaporasyonun tanımına ihtiyaç vardır.

2.3. Pervaporasyon

2.3.1. Pervaporasyonun temeli

Pervaporasyon özellikle sıvı bileşenlerin seçici geçirgen bir membran tarafından ayrıldığı bir membran prosesidir. Bu sistemde basınç farkı ile yönetilen bir ayırım söz konusudur. İtici güç ise konsantrasyon gradientidir.

Pervaporasyon geleneksel yöntemlerle ayrılması mümkün olmayan sıvı bileşenleri ayıran bir membran sistemidir. Bu yöntemde ayırım distilasyondaki gibi uçuculuk farkına bağlı olmadığı için azeotrop oluşturan bileşenler, yakın kaynama noktalı bileşenler ya da ısıl duyarlılığa sahip çözeltiler ayrılabilmektedir. (Feng ve Huang, 1997; Hoof ve diğ., 2003). Bu sistemde, membranın ilgisine göre çözeltideki bileşenlerden biri membranın yüzeyinde çözünür, konsantrasyon gradientine bağlı olarak çözünen madde, membran boyunca difüze olur. Bu bileşene "geçen akım" adı verilir. Çözünemeyen madde ise 'kalan akımı' oluşturmaktadır. Membran çıkışında uygulanan vakum basıncı geçen akım buhar basıncından düşük olduğundan dolayı sıvı madde, membranı buhar olarak terk eder. Buharlaşan akım kapanlarda yoğunlaştırılarak tekrar sıvı olarak elde edilir. Şekil 2.4'de pervaporasyon sistemi görülmektedir.



Şekil 2.4. Pervaporasyon sistemi

Bileşenlerin buhar basınçları ve uçuculukları tıpkı distilasyondaki gibi pervaporasyonda da önemlidir. Ancak distilasyonda seçicilik öngörülebilirken (sıvı-

buhar eğrilerinden) pervaporasyonda aktarım membran-bileşen etkisine de bağlı olduğu için değişkenlik göstermektedir.

Pervaporasyon kütle transferine en iyi örnek olan proseslerden biridir ancak bunun yanında ısı transferi de gerçekleşmektedir. Çünkü bu sistemde besleme kısmında sıvı olarak bulunan karışım veya çözeltiler basınç farkı dolayısıyla membranın alt akımına buhar olarak geçer ve bu faz değişiminde gerekli olan enerji sıvıların buharlaşma entalpisinden kullanılır. Eğer madde akısı düşük ise beslemedeki ısı kaybı ihmal edilebilir ancak akının yüksek olduğu durumlarda besleme sıcaklığını sabit tutabilmek için bir ısı değiştirici gerekebilir.

Temel olarak iki tür pervaporasyon sisteminden bahsetmek mümkündür. Vakumlu pervaporasyon ve sürükleyici gazın kullanıldığı pervaporasyon sistemi. Eğer ayırılmak istenen bileşenin buhar basıncı çok düşükse vakum tercih edilmektedir. Sürükleyici gaz durumunda yeterli oranda düşük kısmi basıncı sağlamak için çok fazla gaz sarfiyatı olabilmektedir. Vallieres ve Favre (2004) Endüstriyel anlamda vakum pompası çok enerji sarfedeceği için sürükleyici gazın uygun olduğunu belirtmişlerdir çünkü çok düşük basınçlara inmek maliyet olarak avantajlı görülmemektedir.

Membran proseslerinde itici güç birden fazla etkene bağlı olabilir. Örneğin membrandan geçiş, elektrodiyalizde konsantrasyon ve elektriksel potansiyel, gaz ayırma ve pervaporasyonda ise konsantrasyon ve basınca bağlıdır (Drioli ve Fontananova, 2010) .Bu nedenle pervaporasyonda itici gücün kimyasal potansiyel (μi) olduğunu söylemek mümkündür ve Denklem (2.1)'deki gibi gösterilebilir;

$$d_{\mu i}=R.T.d\ln(\gamma_i.\ c_i)+V_i.dp-S_i.dT \tag{2.1}$$

Sıcaklığın değişmediği ve herhangi elektriksel bir kuvvet etkimediği durumda itici güç Denklem (2.2) ve (2.3)'deki gibi sadeleştirilebilir.

$$d_{\mu i}=R.T.d\ln(\gamma_i.c_i) \tag{2.2}$$

$$\mu_i=\mu_i^o R.T.\ln(\gamma_i.c_i)+V_i.(p-p_{vi}) \tag{2.3}$$

R; gaz sabiti, P; basınç, S; entropi, T; sıcaklık, γ aktivite katsayısı, c; konsantrasyon, pv; buhar basıncı, V molar hacimdir.

2.3.2. Pervaporasyon performans ölçütleri

Pervaporasyon performansı genellikle akı (J), seçicilik (α), zenginleşme faktörü (R) (Denklem (2.4)) ve ayırma faktörü (β) gibi performans ölçütleri ile değerlendirilir. Bunlardan seçicilik ve ayırma faktörü hem nitel hem de nicel olarak birbirine denktir ancak farklı kaynaklarda her ikisine de rastlamak mümkündür ve sırasıyla Denklem (2.5) ve (2.6)'de gösterilmiştir. Kaynaklardan da rastlanacağı gibi akı ve diğer faktörler birbirlerine zıt şekilde değişebilmektedir. Bu farklılığı ortadan kaldırmak ve daha doğru değerlendirme yapmak için pervaporasyon ayırma faktörü (PSI)' de tanımlanmıştır (Denklem (2.7)).

$$Ri=c_{i,\ geçen}/c_{i,\ besleme} \tag{2.4}$$

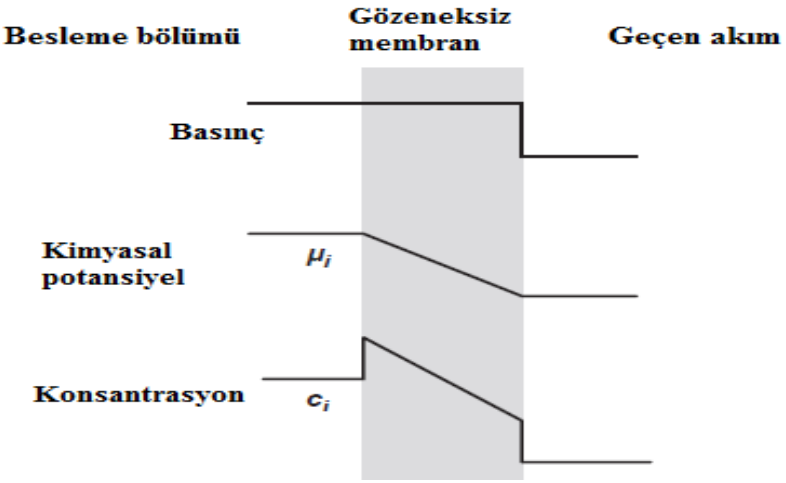
$$\alpha_i = P_i/P_J \tag{2.5}$$

$$\beta_i = (c_{i,\ geçen}/c_{j,\ geçen}).(\ c_{i,\ besleme}/c_{j,\ besleme}) \tag{2.6}$$

$$PSI = (\beta_i - 1) \tag{2.7}$$

Bazı kaynaklarda ayırma faktorü ve zenginleşme faktörü karıştırılabilir. Aslında ayrılmak istenen bileşen ne kadar düşük konsantrasyondaysa iki faktör birbirine yakınlaşır (Crespo ve Brazinha, 2015).

Şekil 2.5'de görüldüğü gibi çözünme difüzyon modelinin kabul edildiği PV sisteminde membran boyunca basıncın sabit olduğu kabul edilir.



Şekil 2.5. Membrandan geçiş mekanizması (Crespo ve Brazinha, 2015)

Ayırmanın konsantrasyon gredientine bağlı olarak artan kimyasal potansiyel farkla olduğu görülmektedir.

Bu modele göre karışım içindeki bileşenlerden birine daha ilgili olan membranın üst yüzeyinde bileşen çözünür ve bu durumda membranın iki yüzeyi arasında konsantrasyon gradienti oluşur. Bu gradiente bağlı olarak membranın diğer tarafına çözünen bileşen difüze olur. Son aşama olarak bileşen membranın diğer tarafından desorbe olur.

Bileşenlerin difüzivitesi difüzyon katsayısına bağlı olarak değişir. D_i (m^2/s) olarak da tanımlanabilir. Difüzyon aynı zamanda geçen maddenin kinetik çapına ve geometrik şekline de bağlıdır. Sorpsiyon ise termodinamik bir parametredir ve bileşenin membrana geçebilme özelliği ile ilgilidir. Sorpsiyon seçiciliği pervaporasyon performansını doğrudan etkiler. Çünkü membranın hangi bileşene daha ilgili olduğu sorpsiyon testleri ile belirlenir. Bu durumu Hansen çözünürlük parametreleri ile sayısal olarak açıklamak mümkündür. Ancak genel çözünme difüzyon modeline ek olarak, şişen membranda serbest hacmin artmasıyla difüzyon ve sorpsiyon hızı da artacaktır bu nedenle ekstra artışların da göz önüne alındığı modifiye bir çözünme difüzyon modeli kullanmak daha doğru olabilmektedir (Crespo ve Brazinha, 2015).

2.3.3. Pervaporasyon tekniğinin üstünlük ve sakıncaları

Pervaporasyon yöntemi oldukça basittir ve işletilmesi kolaydır böylece işgücü kazancı sağlanmaktadır. Bu yöntem ile azeotropik ve yakın kaynama noktalı bileşenleri ayırmak için ek kimyasala ihtiyaç duyulmaz, böylece ürün ve sistem bozunmaları minimuma indirgenir. Pervaporasyon diğer sistemlere kolayca eklenebilip hibrid bir sistem oluşturulabilir. Isı temelli bir ayırma sistemi olmadığı için ısısal duyarlılığı olan organik çözeltilerin ayrılmasında kullanılabilmektedir. Bu yöntem ile ayırım yaparken enerji sarfiyatı minimum düzeydedir. Kullanılan enerji, faz değişimini sağlayan vakum basıncından ibarettir. Membran temelli bir yöntem olduğu için malzeme üretimi ve geri dönüşümü kolaydır. Pervaporasyon ile ürün ayırma aralığı oldukça fazladır. Asitler, esterler, yağlar, alkoller ve ketonlar bu yöntemle sudan veya birbirlerinden ayrılabilirler. Kullanılan membranlar malzemeleri zararlı maddelerden oluşmaz ve enerji sarfiyatı düşüktür. Ayrıca ve ayırım esnasında herhangi bir zararlı ek kimyasalda kullanılmadığı için çevre dostu bir prosestir. Tüm bu sayılan avantajlardan dolayı düşük işletme maliyeti olan bir ayırma sistemidir (Roza ve Maus, 2006; Hoof ve diğ., 2003; Uğur Nigiz, 2011).

Pervaporasyonun en büyük dezavantajlarından biri membrana ilgisi olan maddenin yüksek konsantrasyonda kullanılamaması, itici gücün fazla arttırılamaması dolayısıyla akının düşük olmasıdır. Çünkü membrana yüksek ilgisi olan madde çok yüksek konsantrasyonlarında kullanıldığında akı yükselecek fakat seçicilik değerleri düşecektir. Ancak, membran malzemesi bileşenlerden birine aşırı ilgiliyse, moleküler büyüklüğü ve difüzyon hızı diğer maddelerden çok daha yüksek ise gradient arttırılabilir.

Pervaporasyonda çok fazla konsantrasyon polarizasyonu gerçekleşmez çünkü az da olsa diğer bileşenler de geçtiği için ani bir konsantrasyon değişimi gözlenmemektedir.

2.3.4. Malzeme seçimi ve karakterizasyon

Üretkenlik, kararlılık ve seçicilik pervaporasyon performansını belirleyen üç önemli etkendir ve üçü de membran malzeme seçimi ile ilgilidir. Membran akısı membranın üretkenliğini ve sistemin maliyetini doğrudan etkiler. Membran kararlılığı ise

membran fiziksel ve kimyasal özelliğiyle doğrudan ilintilidir. Bu nedenle araştırmalarda genellikle membran malzeme seçimi üzerinde yoğunlaşmıştır. Sistemin ticari olarak yaygınlaşması üzerinde en büyük etken de uygun membran üretim proseslerinin eksikliği ve malzeme zayıflığıdır.

Polimerik membranlar uygulamada en kolay kullanılabilen membranlardır ama kararlılıkları düşüktür. Polimerik membranlar genelde izotropik olarak çözeltiden dökme ve buharlaştırma yöntemi ile hazırlanırlar ancak membranın kalın olması geçirgenliği olumsuz etkiler. Karma membranlar da polimerik membranlardan hazırlanan ve gözenekli tabakaya yoğun filmin dökülmesi ile elde edilen membranlardır. Bunun yanında dayanıklı olan inorganik membranlar vardır ve bunlar genelde zeolit membranlardır ancak hazırlanışı zor ve maliyet gerektirir. Ayrıca kırılgan bir yapıya sahiptirler. Karma, kompozit ya da harman membranlar ise akı-seçicilik arasındaki artma-azalma eğilimine son veren bir türdür ve inorganik malzemenin polimere eklenmesi ile oluştururlur.

Membran malzemesi seçerken kolaylık sağlayacak verilerden biri Hansen çözünürlük parametresidir. Membran ve bileşen arasındaki kuvveti tanımlayan bu parametre ile birbirine yakın değerler seçilerek, geçirilmek istenen maddeye en uygun polimerik membran seçilebilmektedir.

Membran malzemesi seçerken malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerini de göz önüne almak gerekmektedir. Örneğin polimerik malzemeler, kauçuksu ve camsı olarak ikiye ayrıldığında kauçuksu polimerlerin zincir hareketleri yoğun ve polimerler arası boşlukları geniştir. Bu nedenle genellikle organofilik membran yapımında kullanılır. Camsı polimerler ise tam tersi serbest hacmi az ve polimerler molekülleri arası boşluk çapı düşüktür bu nedenle hidrofilik seçici membran yapımında kullanılmaya uygundurlar. Bunun nedeni de polimerlerin camsı geçiş sıcaklığıdır. Camsı geçiş sıcaklığı düşük olan polimerlerin segmental hareketleri fazladır ve zincirler arası genişlikleri daha büyüktür (Crespo ve Brazinha, 2015).

2.3.5. Pervaporasyon performansına etki eden genel faktörler

- Üst akım basıncının etkisi

Yapılan çalışmalar incelendiğinde alt akımda yeterli vakum basıncı sağlanıldığı durumlarda üst akım basıncının performansa etkisinin olmadığı görülmüştür.

- Alt akım basıncının etkisi

Alt akım basıncı itici gücü oluşturan faktördür. Bu basıncın artması akının azalmasına neden olmaktadır. Eğer bu basınç, geçen sıvının buhar basıncına eşitlenir ise akı da "0" olur. Bu bağlamda yapılan çalışmaların çoğunda alt akım basıncının artması ile seçiciliğin, ayrılan maddenin yapısına göre değiştiği gözlenmiştir.

- Membran kalınlığının etkisi

Yapılan çalışmalar incelendiğinde membran kalınlığı artışından, akının negatif seçiciliğin ise pozitif yönde etkilendiği görülmüştür.

- Besleme konsantrasyonunun etkisi

Pervaporasyon konsantrasyon temelli bir ayırma işlemidir dolayısı ile membran tarafından ayrılacak olan bileşenin konsantrasyonunun artması membran akısını arttırmaktadır. Ancak polimerik membranlarda meydana gelen şişme, konsantrasyon arttıkça seçiciliği düşürmektedir.

- Sıcaklığın etkisi

İşlem sıcaklığının değişmesi membran yapısını değiştirdiği için performans da bundan etkilenmektedir. Örneğin polimerik membranlarda sıcaklığın artması zincir hareketlerinin ve dolayısıyla serbest hacmin artmasına neden olur böylece akı artarken seçicilik azalır. Ancak seçiciliğin arttığı sınırlı sayıda çalışma da olmuştur (Mulder, 1984; Uğur Nigiz, 2011).

2.3.6. Polimerik membranlarda madde geçişini etkileyen faktörler

✓ Şişme derecesinin membran performansına etkisi

Şişme derecesi kuru ve şişmiş membranın kütleleri oranı ile belirlenmektedir ve Denklem (2.8)'de gösterilmiştir (Nunes ve Peinemann, 2006).

$$\% S_d = (m_s - m_k)/m_k .100 \quad (2.8)$$

S_d=Şişme derecesi(%)

m_s = Şişen membranın kütlesi(g)

m_k = Kuru membranın kütlesi(g)

Şişme derecesinin artması ile genellikle membran geçirgenliği artarken seçicilik azalmaktadır. Özellikle hidrofilik membranlarda beslemedeki su içeriği arttıkça şişme derecesi de artmaktadır bu nedenle şişme derecesinin büyüklüğü membranın o maddeye ilgisini göstermektedir.

✓ Çapraz bağlamanın membrana etkisi

Polimerlerde çapraz bağlama oranı arttıkça şişme derecesi düşer çünkü çapraz bağlanan polimerin hem zincir hareketleri sınırlanır hem de serbest hacim yüzdesi azalır. Bu şekilde bileşenlerin hem çözünürlüğü azalır hem de difüzyon hızları düşer. Böylece geçirgenlik azalırken seçicilik artar (Semenova ve diğ., 1997).

✓ Polimerik membranlarda madde geçişini etkileyen diğer faktörler

Polimerlerde madde geçişi polimerin serbest hacmine, yani polimerdeki aktif zincirlerin yapısal hareketlerine bağlıdır. Bu hareketler ise zincirin doymamışlık derecesine, çapraz bağlanma derecesine, kristal yapısına, camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve bağ yapısına bağlıdır. Aşağıda polimerik membranda madde geçişini etkileyen faktörler madde madde belirtilmiştir (George ve Thomas, 2001).

- Camsı geçiş sıcaklığı azaldıkça polimerin zincir hareketi artar bu da serbest hacmi arttırır ve sonuçta madde difüzyonu artar.
- Difüzyon hızı polimerdeki doymamışlık derecesi arttıkça azalır.

- Fazla metil grubu eklenen polimerlerde de difüzyon azalır.
- Polimer kütlesi arttıkça zincir sonu grupları azalır ve bu azalma zincir hareketlerini kısıtlayarak difüzyon hızını azaltır.
- Geçen molekülün boyutu arttıkça difüzyon hızı azalır.
- Polimere eklenen plastikleştiriciler polimerik membranda difüzyonu arttırır.
- Polimere eklenen dolgu maddeler polimerin serbest hacmini azaltarak engebeli yollar oluştururlar böylece difüzyon hızı azalır (Uğur Nigiz, 2011).

2.4. İnert Membranlı Pervaporasyon Membran Reaktör

Bu sistemde kullanılan membran inerttir ve reaksiyon dönüşümüne dolaylı olarak etki eder. Sistemin reaktör kısmında reaksiyon oluşurken, membran ürünlerden bir veya birkaçını ayırarak dönüşümün artmasını sağlamaktadır. Katalizör reaksiyon ortamına dağılmıştır. Literatürde PVMR ile yapılan çalışmaların çoğu inert membranlı sistemlerdir (Korkmaz ve diğ., 2009; Wasewar, 2007; Lim ve diğ., 2002).

2.5. Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör

PVMR sisteminde kullanılan membranın katalitik olması durumunda bu sistemlere pervaporasyon katalitik membran reaktör (PVCMR) ismi verilebilmektedir. Gerçekleştirilecek reaksiyon için kullanılacak katalizör membranın yapısına katılmaktadır. Bu amaçla literatürde iki temel yapıda katalitik membran görmek mümkündür:

i) Birinci durumda sistemde hem ayırıcı hem katalizör olarak kullanılan membranın yapısı, gerçekleştirilecek reaksiyon için katalizör görevi gören kimyasal gruplardan oluşmaktadır. Örneğin Polisulfon membrandaki sülfo grupları tersinir bir esterleşme reaksiyonunda asidik katalizör gibi davranıp reaktanlar membrana temas ettikçe reaksiyona katkı sağlamaktadır. Membranın hidrofilik yapısından dolayı da oluşan su sistemden sürekli ayrılarak esterleşme reaksiyonun verimini arttırmaktadır. Burada membran hem yapısından dolayı katalizör görevi görmekte hem de ayırıcı olarak görev yapmaktadır. Benzer amaçla zeolit yapılı inorganik membranlarda kullanılabilmektedir (Tanaka ve diğ., 2002; Oğuzer, 2004).

ii) İkinci durumda katalizör, membran üretilirken membranın yüzeyine veya içine katılarak katalitik tabakalı membranlar oluşturulmaktadır. Örneğin Peters ve arkadaşları 2005 yılında seramik/polivinilalkol kompozit membran tabakasının üzerini Amberlit-15 kaplamış ve katalitik bir tabaka elde etmiştir. Bu tabaka reaksiyonun gerçekleşmesini sağlarken seramik PVA tabaka da oluşan suyu sürekli çekerek reaksiyon dönüşümünü arttırmıştır (Peters ve diğ., 2005a).

Zhu ve Chen 1998 yılında yaptıkları çalışmada kompozit katalitik membran kullanarak asetik asit-bütanol reaksiyonunu PVCMR'de gerçekleştirmişlerdir. Katalizör olarak Zirkonyum sülfat tetrahidrat kullanılmıştır. Katalizör oranı ve besleme oranları doğrudan esterleşme reaksiyonunu etkilerken; sıcaklığın esterifikasyon reaksiyonu ile pervaporasyon kinetiğini aynı anda etkilediği görülmüştür. Reaksiyon hem pervaporasyonlu hem de pervaporasyonsuz yürütülmüştür. Sekiz saatin sonunda pervaporasyonlu sistemde %90 dönüşüm elde etmişlerdir. Pervaporasyonsuz sistemde ise sekiz saatte %60 dönüşüm elde edilmiştir. PVCMR'de Farklı sıcaklıklarda reaksiyon dönüşümü incelenmiştir. 70-80-90 ^{o}C sıcaklıkta yürütülen deneylerde sırasıyla %85-90-95 dönüşüm elde edilmiştir. Besleme oranlarının değiştirilmesiyle de dönüşümün değiştiği gözlenmiştir. Son olarak katalizör konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve yüksek katalizör miktarında yüksek dönüşüm elde edilmiştir (Zhu ve Chen, 1998).

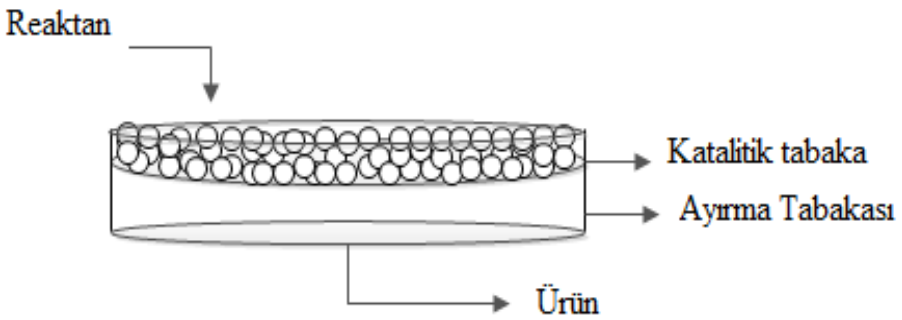
Katalitik membranlar çoğunlukla polimerik membranlardan hazırlanmaktadır. Katalitik polimerik membran hazırlamak için genellikle çözeltiden döküm, daldırıp çıkarma, kaplama gibi teknikler kullanılır. Bu tür membranlarda katalizör ve polimer uyumu, sistem performansını önemli derecede etkilemektedir.

2.5.1. Katalitik membranlar

Katalitik membranların kimyasal reaksiyonlarda kullanılması uzun zamandır çalışılan ve olumlu sonuçlar alınan bir konudur. Katalizörlerin geri kazanımı, üretilen ürünün daha fazla ayırma basamağına ihtiyaç duyulmadan yüksek saflıkta elde edilmesi gibi birçok proses avantajının yanında maliyet düşüklüğü ve çevresel faktörlerden dolayı da tercih edilen bir yöntemdir. Esterleşme reaksiyonları, hidroliz,

susuzlaştırma işlemleri gibi birçok kimyasal proseslerde katalitik membran kullanılmaktadır.

Katalitik membranlar kullanıldığı alanlara göre polimerik, inorganik veya kompozit malzemelerden oluşabilmektedirler. Asıl önemli olan katalizörün membran içindeki konumu ve aktivitesidir. Katalizörler membran malzemesinin yapısına sonradan katılabildiği gibi, membran malzemesine aktifleştirme işlemi ile katalitik özellik kazandırılabilir veya polisülfon gibi reaktif membran malzemeleri kullanılarak sistem katalitik etki gösterebilir. En çok kullanılan yöntemlerden biri "kaplama" tekniği ile membranın üst yüzeyine katalizörün yapıştırılmasıdır. Şekil 2.6'de görülmektedir.



Şekil 2.6. Katalizör kaplı katalitik membran yapısı

Kompozit bir sistem şeklini alan bu membranda genellikle seçici bir alt tabaka ve üstte reaktif bir katalizör tabakası bulunmaktadır. Reaktanlar üst tabakada katalizörle karşılaştıklarında reaksiyon gerçekleşir ve ürünlerden biri seçici olan alt tabaka tarafından reaksiyon ortamından ayrılır. Özellikte termodinamik denge reaksiyonlarında (esterleşme gibi) ürünlerden birinin sistemden ayrılması hem dönüşümü hem de verimi arttırmaktadır (Peters ve diğ., 2005a, 2005b). Burada önemli olan katalizörün reaksiyon ortamına ekstraksiyonunun engellenmesi, katalizörlerinin aktif merkezlerine erişimin engellenmemesi, olası kütle transfer kısıtlamalarının ortadan kaldırılmasıdır. Katalizörlerin reaktan ortamına geçişini engellemek için membrana çapraz bağlama işlemi veya ince polimer tabakasıyla –kaplama- işlemi uygulanabilmektedir. Kütle transfer sınırlamalarının önüne geçmek için ise yüksek hızda karıştırma gibi işlemler uygulanabilmektedir.

Çok kullanılan diğer bir katalitik membran türü ise reaktif gruplu polimer ya da inorganik malzemelerin membran haline getirilmesi ile elde edilen katalitik membranlardır. En çok yakıt pili ve elektrodiyaliz membranı olarak kullanılmaktadır (Yang, 2011; Yang ve diğ., 2011; Sahu ve diğ., 2008; Lin ve diğ., 2007; Kim ve diğ.,2009; Patel ve diğ., 2009; Ceia ve diğ., 2014).

2.5.2. Katalitik polimerik membran hazırlama

Bu sistem için amaç "ideal katalizör" üretebilmektir. Üretilen katalizör; düşük maliyette, yüksek seçiciliğe sahip, farklı koşullarda reaksyonlara dayanıklı olabilecek yüksek kararlılıkta, zehirli olmayan, tekrar kullanılabilir ve deneyler tekrar edilebilir özelliğe sahip olmalıdır (Drioli ve Fontananova, 2010).

Herhangi seçici bir polimere katalitik bir malzeme eklenecekse- fonksiyonel gruplu polimer, heterojen veya homojen katalizör veya heteropoliasitler (Heterojen)- öncelikle polimerik malzeme ve eklenen katalizörün uyumluluğuna dikkat edilmelidir. Çünkü ekleme sonrası meydana gelen etkileşimde her iki malzemenin de yapısı değişmektedir. Hem polimer matrisi, katalizör türü, hem de katalitik membran hazırlama tekniği membranın hem seçici hem de katalitik aktivitesini kaybetmesine yol açmamalıdır. Katalitik reaksiyonlarda katalizörün aktivitesini kaybetmemesi birincil öneme sahip bir gerekliliktir. Eğer çözünmeyen bir katalizör kullanılıyorsa homojen bir süspansiyon eğer çözünen bir katalizör kullanılıyorsa homojen bir karışım olmasına dikkat edilmelidir (Vankelecom, 2002; Dioos ve diğ., 2006).

Katalitik membran hazırlarken amaç katalizörü pek çok kez aktivite kaybına uğramadan kullanabilmektir. Bu amaçta kullanılacak olan polimerin öncelikle farklı reaksiyon koşullarında mekanik, ısıl ve kimyasal kararlılığa sahip olması gerekmektedir. Tutuklama işleminden sonra katalizörün reaksiyon ortamına ekstrakte olmaması gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan birçok teknik vardır. Kovalent bağlama, elektrostatik etkileşim, Van del Waals ya da hidrojen bağı gibi zayıf etkileşimler, ya da katalizör kapsülleme bunlara örnek verilebilir. Reaksiyonda kullanılacak çözücülerin katalizörü çözmemesi ideal durumdur. Katalizörü membrana bahsedilen teknikle bağlamak için ise faz dönüşümü, kaplama, sinterleme, üzerine germe gibi yöntemler kullanılmaktadır. Kovalent bağlama veya adsorpsiyon

gibi yöntemlerle katalizör sonradan kaplanırken, polimerde çözme gibi faz dönüşüm yöntemleri ile de katalitik özellik membran yapımında kazandırılabilir. Genellikle faz dönüşüm yöntemi kullanılır. Bu yöntemde çoğunlukla çözücü buharlaştırılarak yoğun membran oluşturulur (Drioli ve Fontananova, 2010; Ozdemir ve diğ.,2006; Tanna ve Mayadevi 2007).

2.5.3. Reaktif polimerler

Birçok kullanım alanı bulunan polimerler eklenen reaktif gruplarla beraber fonksiyonel bir şekilde kullanılabilmektedirler. Genellikle temel bir polimer zincirine eklenen fosfor, sülfür veya florür gibi gruplar polimerlerin farklı alanlarda da kullanılmasına olanak sağlamıştır. Örneğin sülfür grubu eklenen bir polimer içerdiği grupların homojen dağılması ve yüksek asitlik derecesinden dolayı sıvı veya katı katalizörlere göre kullanımı daha uygun hale gelmiştir (Siril ve diğ., 2008, Caetano ve diğ., 2009). HCl, H_2SO_4 gibi sıvı katalizörlerin kullanımı kolaydır ancak ekipmanlarda korozyona sebep olabilir ayrıca reaksiyon ortamından alınması da güçtür. Katı katalizörler (zeolitler, oksitler, heteropoli asitler) daha çevreci olmakla beraber ortamdan ayrılmaları da kolaydır ancak özellikle sulu ortamlardan negatif olarak etkilenirler (Long ve Jones, 2011).

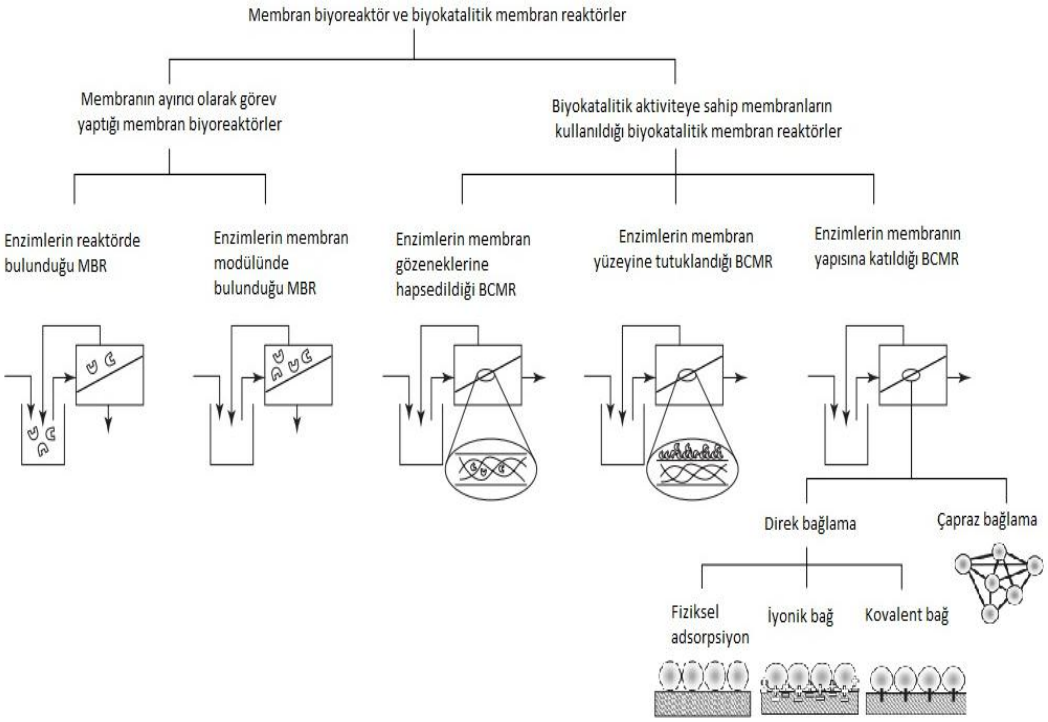
En çok kullanılan fonksiyonel gruplu polimerler sülfo gruplu polimelerdir. Sülfür polimerlere sülfit, sülfat veya sülfonik asit olarak eklenebilmektedir. Sülfolanmış bir polimerin proton iletkenliği, hidrofilitesi ve suda çözünürlüğü artar. İlk sülfolama işlemi bundan yaklaşık 80 yıl önce polistirene yapılmıştır. Sonra poli (eter eter keton) ve polisülfona sülfür grupları eklenmiştir. Daha sonra bu malzemeler Nafyon (Sülfolanmış tetraflor etilen) gibi özel isimler alarak özellikle yakıt pili ve elektrodiyaliz membranı olarak ticari anlamda kullanılmaya başlamıştır. Bu polimerlerin işlevselliği ve kullanım alanı tamamen polimerin yapısına ve sülfo gruplarının miktarlarına bağlıdır. Sülfo gruplarının yoğunluğu arttıkça iletkenlik ve katalitik aktivite artar ancak özellikle sulu ortamlarda şişme arttığı için mekanik özellikler azalır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda polimer bozunmaya başlar (URL-2).

2.6. Pervaporasyon Biyokatalitik Membran Reaktör

Pervaporasyon biyokatalitik membran reaktör sisteminde kullanılan membran biyokatalitik etki göstermektedir. Gerçekleştirilecek reaksiyon için kullanılacak enzim membranın yapısına katılmaktadır.

Enzim katalizli reaksiyonlarda enzimlerin bir tabakaya tutuklanarak kullanılmasının; reaksiyon ortamından ayrılma kolaylığı, ürünün saf elde edilmesi, enzimin tekrar kullanılabilmesi, reaksiyonun ve enzim aktivitesinin kararlı olması gibi birçok avantajı vardır. Enzimler; polimerik veya inorganik malzemelere tutuklanıp reaksiyon ortamına eklenmektedirler. Bu tür reaktörlere "enzim tutuklu reaktör " adı verilmektedir (Dongzhi ve diğ., 2003; Rachna ve Datta, 2006). Eğer enzimli reaktöre bir membran ayırma sistemi eklenirse bu tür reaktörlere "membran biyoreaktör" (MBR) veya "enzimatik membran reaktör" (EMR) adı verilmektedir. Bu reaktörde membran sadece enzim ve ürün ortamını birbirinden ayırır ve reaksiyona doğrudan etki sağlamaz (Anna ve Andrzej, 2007; Rios ve diğ., 2004).

Biyokatalitik membran reaktör (BCMR) sisteminde enzimler membranın içine veya üst tabakasına farklı yöntemlerle tutuklanmaktadır. Enzim tutuklanmış membran, reaktör sisteminin içine yerleştirilmektedir. Biyokatalitik hale gelen membranın enzim tutuklanan yüzeyinde (katalitik tabakada) reaksiyon gerçekleşirken, membran (ayırıcı tabakada) boyunca oluşan ürünlerden biri sürekli olarak sistemden ayrılmaktadır (Hilal ve diğ., 2004; Hilal ve diğ., 2006). Eğer ayırma, vakum ile sağlanan konsantrasyon gradienti ile oluyor ve kullanılan membran da gözeneksiz membran ise sistem "pervaporasyon biyokatalitik membran reaktör (PVBCMR)" sistemi haline gelmektedir (Zvjezdana ve diğ., 2012). Şekil 2.7'de membranın biyokatalitik özelliğine ve enzim tutuklama şekline göre membran reaktörler görülmektedir.



Şekil 2.7. Membranın biyokatalitik özelliğine ve enzim tutuklama şekline göre membran reaktörler (Giorno ve Driolli, 2000)

Yapılan literatür araştırmalarında enzim tutuklanan veya yüklenen membranların kullanıldığı sistemlerde membranlar genellikle sadece destek tabakası olarak kullanılmış olup, reaktif ayırma söz konusu olmamaktadır. Diğer bir grup çalışmada ise ultrafiltrasyon gözenekli membranlar kullanılmakta olup ayırım yüksek basınç uygulayarak gerçekleştirilmiştir.

Hilal ve arkadaşlarının 2006 yılında oleik asit ve n-bütanolden oluşan bütiloleat üretimi çalışmalarında, lipaz tutuklu ticari membranlar farklı yöntemlerle hazırlanmış ve hazırlanma türlerinin oleik asit dönüşümüne etkileri incelenmiştir. Burada kullanılan biyokatalitik membranlar ile esterleşme raksiyonları yapılıp ürünün ayırımı besleme bölgesinde sağlanan basınç ile yapılmıştır. Ayrıca kullanılan membranların bir kısmı ultrafiltrasyon membranları olup lipazlar membran gözeneklerine yerleştirilmeye çalışılmıştır (Hilal ve diğ., 2006).

Benzer bir çalışma Hilal ve arkadaşları tarafından 2004 yılında da yapılmıştır. Bu çalışmada bütil oleat ticari selüloz ve teflon membranlara lipazın (*candida rugosa*) gluteraldehit ile çapraz bağlama yöntemi ile tutuklanmıştır. Çalışma boyunca enzim

aktivitesi çapraz bağlama ajanı olan gluteraldehitin yüzdesi değiştirilerek dönüşümlere bağlı ölçülmüş ve yorumlanmıştır (Hilal ve diğ., 2004).

Son yıllarda enzim katalizli esterleşme reaksiyonu ve biyodizel üretimi gündemde olan çalışmalardır. Susuz bir ortamda enzimatik bir esterleşme reaksiyonunda su çok önemli bir rol oynar. Lipaz aktivasyonu için mutlaka suya ihtiyaç vardır ancak enzim üzerinde aynı zamanda inhibisyon etkisi de yapmaktadır. Bu nedenle pervaporasyonla suyun ayrılması hem enzim aktivitesinin düşmemesine yol açacak hem de esterleşme verimini arttıracaktır. Aynı zamanda pervaporasyonla akının çok yüksek olmaması ve suyun tamamının sistemden çekilememesi de enzim için gerekli suyun reaktör içinde her zaman var olmasını sağlamaktadır.

Bu sistem için iki yapılandırma önerilmektedir. Ayırma ve reaksiyonun aynı birimde olduğu sistemler hem enzim immobilizasyonunu sağlamaktadır ancak enzimlere temas alanı düşüktür ve akı düşüktür. Ayırma ve reaksiyonun farklı bölümlerde olduğu sistemlerde ise temas alanı yüksektir ancak ek yatırım maliyetleri ve daha fazla proses basamağı gerekmektedir (Crespo ve Brazinha, 2015)

2.6.1. Enzimler

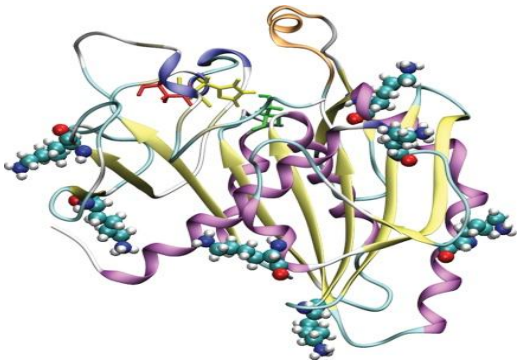
Enzimler birçok reaksiyonu katalizleyen ve yaşayan hücrelerden alınan biyolojik katalizörlerdir. Reaksiyonların aktivasyon enerjilerini düşürerek reaksiyonu katalizlemek ve hızlandırmak için kullanılırlar. Günümüzde birçok alanla ticari kullanımı mevcuttur.

Enzimlerin aktif merkezleri bulunmaktadır ve bu yüzey alanlarının küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Bu aktif alanlar bağlanma ve katalitik merkez olarak bölünmektedir. Substrata bağlanma “bağlanma merkezi” tarafından gerçekleşirken reaksiyonlar katalitik bölgede gerçekleşmektedir.

Enzimler üç boyutlu proteinlerden oluşmaktadır bu proteinlerin aminoasitlerinin yapısı enzimin özelliğini ve hangi reaksiyonu katalizleyebileceğini belirlemektedir (Gupta ve diğ., 2013; Shuler ve Kargi, 1992).

2.6.2. Lipazlar

Lipazlar doğadan bolca elde edilebilen, bitki hayvan ve mikroorganizmalardan (bakteri ve fungi) yüksek verimle üretilebilen protein yapılı enzim türleridir. Diğer enzimler gibi birçok reaksiyonu ortam koşullarında ve nötral pH larda gerçekleştirdiğinden dolayı deterjan, kozmetik, gıda ve ilaç gibi sıcaklığın düşük tutulduğu proseslerde kullanımı avantajlıdır. Sulu ve susuz ortamlarda çalışabilmektedir. Birçok durumda kofaktör ve koenzime ihtiyaç duymazlar. Birçok ürünü yüksek verimle yan ürüne dönüştürmeden sentezlerler. Lipazlar hidroliz, esterleşme, transesterleşme, alkoliz ve asidoliz gibi reaksiyonları gibi birçok reaksiyonu gerçekleştirebilen enzimlerdir. Şekil 2.8'de bir lipaz enzimi görülmektedir (Gupta ve diğ., 2013; Shuler ve Kargi, 1992) .



Şekil 2.8 Lipazların üç boyutlu yapısı
(Gupta ve diğ., 2013)

2.6.3. Kimyasal katalizör ve lipazların karşılaştırması

Lipazlar doğal maddelerden üretildiği için diğer katalizörlere göre daha çevrecidir. Lipazlarla kimyasal katalizörlere oranla daha verimli reaksiyonlar daha az yan reaksiyonlarla gerçekleşir. Örneğin transesterleşme reaksiyonu gibi sabunlaşma veya polimerizasyonun gerçekleşebileceği reaksiyonlarda lipaz kullanılması bunların oluşumunu engellemektedir. Böylece ayırma ve saflaştırma, enerji kullanımı, zaman ve işgücünden tasarruf sağlanmaktadır (Gupta ve diğ., 2013).

Lipazlar pahalı olduklarından dolayı kullanımı sınırlandırılmıştır. Bu nedenle tekrar kullanılabilirliğini arttırılması ekonomik açıdan önemlidir. Bu nedenle lipazın bir tabakaya tutuklanması akademik olarak güncel ve gelişmeye devam eden bir konudur. Lipazın tutuklama koşulları, tutuklandığı desteğin organik ve kimyasal

yapısı, katalizleyeceği reaksiyonnin içeriği (su bulunup bulunmaması) reaksiyonun verimi açısından oldukça önemlidir. Ortamda su olması birçok lipaz için inhibisyon anlamına gelmektedir. Çünkü lipazlar protein yapıda ve hidrofobik yapıya ilgilidir. Ortama hidrofobik bir çözeltinin eklenmesi lipaz aktivitesinin artmasına neden olabilmektedir (Major ve diğ., 2008; Satoshi ve diğ., 2008; Huang ve diğ., 2009).

Lipazların tekrar kullanılmasını sağlamak ve aktivitesini korumak için yapılan tutuklamada zeolitler, inorganik malzemeler, polimerler ve membranlar kullanılabilmektedir.

2.6.4. Lipazların membrana tutuklanması

Lipazların membran yapısına farklı yöntemlerle eklenmesi lipazın tekrar kullanılabilirliğini arttırmak, reaksiyon ve ürün ortamının ayrılmasını sağlayarak olası inhibisyonları engellemek, reaktan ve lipazların kontrollü temasını sağlayarak lipazların aktivitesini kararlı durumda tutmak gibi birçok avantajı vardır (Gupta ve diğ., 2013; Hilal ve diğ., 2004; Wang ve Hsieh, 2008; Wang ve diğ., 2008, 2010) . Böylece reaksiyon koşullarının kontrollerinin hızlı ve kolay yapılabilmesi, istenilen oranlarda enzim yüklemenin başarılabilmesi, uzun süreli enzim aktivitesinin sağlanması, yüksek akış hızları elde edilmesi ile hem maliyetten hem de enerjiden tasarruf sağlanmaktadır. Ancak tutuklanma sırasında çoğu enzim gibi lipazların da aktivitesinde düşme olabilmektedir. Bu nedenle lipazların tutuklanacağı malzemenin yapısı oldukça önemlidir.

Literatürde inorganik membranlarla birlikte daha çok polimerik ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membranları kullanılmaktadır. İnorganik malzemeler kimyasallara karşı yüksek direnç gösterirler ancak kütle transfer ve gevreklik sorunları ortaya çıkmaktadır. Öte yandan organik destekler daha dayanıksız olmasına karşın ucuz ve kolay modifikasyona uğrayabilmektedirler. Polimerik malzemeler nano parçacık veya membran şeklinde lipazlara destek tabakası oluşturmaktadırlar. Lipazların polimerik malzemelere tutuklanması polimerik malzemelerin moleküllerinin esnek olması ve lipazın şekilsel yapılanmasına izin vermesi açısından daha olumlu sonuçlar vermektedir. Birçok sentetik polimerin yanı sıra lipazların doğal polimerlere

tutuklanması hem inert olmaları hem de biyolojik olarak uyum sağlaması nedeniyle önemlidir (Fang ve diğ., 2001; Hilal ve diğ., 2006).

2.6.5. Lipazların membrana tutuklanmasında farklı teknikler

Tutuklama teknikleri üç temel başlık altında toplamak mümkündür.

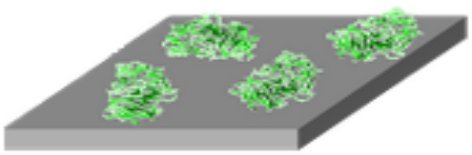
Zayıf bağlarla kurulan fiziksel yöntem, destek tabakası ve lipaz arasında kovalent bağ kurularak gerçekleştirilen kimyasal bağ, lipaz moleküllerinin gözeneklere hapsedildiği hapsederek tutuklama.

Lipaz tutuklamada en etkin yöntem; ortalama sıcaklık, pH ve basınç koşullarında gerçekleştirilen tutuklama yöntemidir. Ayrıca matrisin yüksek yüzey alana sahip olması da önemlidir. Kimyasal reaksiyonun kararlılığı da enzim tutuklamayı etkileyen önemli faktörlerden biridir.

2.6.5.1. Membrana fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyonla lipaz tutuklama zayıf Van der Waals, hidrojen, hidrofilik-hidrofobik etki ya da iyon etkileşimi gibi kuvvetlerle oluşur. Lipaz tutuklamanın en ucuz ve hızlı yolu olarak bilinmektedir. Enzim aktivitesi çok fazla etkilenmemektedir. Yüksek yüzey alanı sağlamaktadır. Ayrıca yüksek oranda lipaz yüklenebilmektedir.

Membran hidrofobitesi arttıkça lipazın membrana adsorpsiyonu da artmaktadır. Bu yöntemde membranda lipaz şekilsel yapılanması değişebilmekte ve lipaz kolayca açık konuma gelebilmektedir. Böylece substratla karşılaşan lipazın açık bölgesinde reaksiyon gerçekleşme olasılığı artmaktadır. Polimer matrisine lipaz adsorpsiyonu genellikle langmiur izotermi ile açıklanmaktadır. Şekilde 2.9'da fiziksel adsorpsiyon yöntemi görülmektedir.



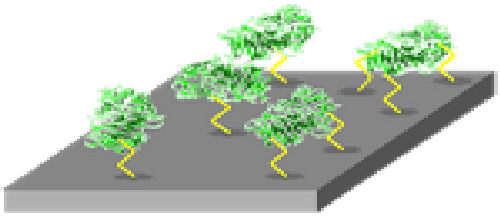
Şekil 2.9. Fiziksel adsorpsiyon (URL-3)

Adsorbe olan lipazı yüzeye sabitlemek için bazen gluteraldehit ile kimyasal bağlama işlemi de yapılmaktadır (Wang ve Hsieh, 2008; Huang ve diğ., 2007). Bu işlemde kullanılan lipaz bölümü kataliz için kullanılan açık bölge değildir.

Birçok avantajının yanında fiziksel adsorpsiyonun bazı sakıncaları vardır. Zayıf bağlardan dolayı enzimler ortama geçebilmektedir. Öngörülemeyen tutuklamalar ve kontrol edilemeyen yüklemeler olmaktadır. Eğer aktif olmayan tarafı yüzeye adsorbe olursa dönüşüm artar ancak tersi olursa reaksiyon gerçekleşemeyebilmektedir (Gupta ve diğ., 2013).

2.6.5.2. Kimyasal kovalent etkileşim

Kovalent bağ etkileşiminde; membran yüzeyi ve enzim arasında kimyasal reaksiyonla veya zincir yapı oluşturarak gerçekleşmektedir. Kovalent bağla oluşan biyokatalitik membranlar pH, sıcaklık, iyonik değişim gibi değişkenlere daha dayanıklı olurlar ve tekrar kullanılabilirlikleri de daha yüksek olur. Kovalent bağlanma için membran yüzeyi amin, klorür, tiol ve karboksil asitler gibi bazı fonksiyonel gruplarla modifiye edilir. Bu modifikasyon kimyasal iyileştirme veya radyasyon teknikleri ile yapılabilir. Modifiye olan yüzeydeki COOH, CHO, OH NH_2 gibi gruplar lipazla etkileşime girer. Modifikasyon işlemi enzime de yapılabilir ancak bu gibi kimyasal işlemlerle enzimin aktivitesi azalabilmektedir. Şekil 2.10'da kovalent bağlama yöntemi görülmektedir.

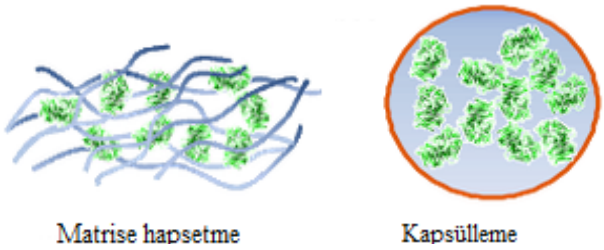


2.10. Kovalent bağlama(URL-3)

Kovalent tutuklama bazı yönleriyle adsorpsiyondan daha iyi olsa da, farklı pH aralıkları kullanıldığı ve kimyasallar işin içine girdiği için enzim aktivitesinde kayıplar yaşanabilmektedir (Gupta ve diğ., 2013; Bayramoglu ve diğ., 2011).

2.6.5.3. Hapsetme

Bu yöntemde enzim membran gözeneklerine fiziksel olarak hapsedilir (Karla ve diğ., 2013; Gupta ve diğ., 2013). Membran gözenek yoğunluğu ve dağılımı hapsetme şeklinde tutuklamada önemli bir etkendir. Bu şekilde tutuklanan enzimler yapısını kaybetmese de destek malzemesinin enzimin üzerini kaplaması enzim hareketlerini dolayısıyla aktif merkezin substratla temasını kısıtlayan bir faktördür. Şekil 2.11'de iki farklı hapsetme yapısı görülmektedir.



Şekil 2.11. Hapsetme yöntemi (URL-3)

Hapsetme olayında membranın yapısı çok önemlidir. Eğer gözenekler yüzeye yakınsa o halde enzimi gözeneklere hapsetmek için ekstra bir kuvvete ihtiyaç duyulmaz. Asimetrik membranlar bu işlem için idealdir. İşlem aynı zamanda basınç altında da yapılabilmektedir.

Bu yöntemde kimyasal bir muamele olmadığı için enzim aktivitesi yöntemden etkilenmez. Ayrıca yüksek oranda yükleme yapılmak istendiğinde kullanılabilmektedir. Gözeneklere enzim birikmesi lipaz kararlılıklarını arttırırken güçlenen yapı enzimi pH, sıcaklık gibi ortam koşullarından korumaktadır.

2.6.6. Membrana enzim tutuklamayı etkileyen faktörler

Membrana enzim tutuklamayı etkileyen faktörler:

Uygun fonksiyonellik: Membranda uygun fonksiyonel grupların bulunması lipaz kararlılığını ve reaksiyon dönüşümünü olumlu yönde etkiler.

Geniş yüzey alanı ve gözeneklilik: Geniş yüzey alanı ve gözenekler enzimlerin membrana yüklenme oranını ve reaksiyon verimini arttırmaktadır.

Hidrofobite-hidrofilite: Hidrofobik yüzeylerin daha iyi tutuklama sonuçları verdiği bilinmektedir. Literatürde birçok hidrofobik membranlar rapor edilmiştir. (PTFE, PVC, PVDF, PEA).

Çözünürlük: Membranların enzimleri kaybetmemesi için ne tutuklama ne de reaksiyon çözeltisinde çözünmemesi gerekmektedir.

Mekanik dayanım: Membranlar birçok farklı reaksiyon ortamında kullanılacak kadar kararlı ve dayanıklı olmalıdır.

2.7. Pervaporasyon Reaktörde Etanol-Laktik Asit Esterleşme Kinetiği

Pervaporasyon destekli reaktör türlerinde ürünlerden biri sürekli ayrıldığı için bu reaktör türünde model çıkarıp kinetik teoremler kurmak her zaman doğru olmayabilir. Eğer pervaporasyon ünitesi ve reaksiyon ayrı bölmelerde gerçekleşiyorsa (PVMR) veya sabit bir akı ile su %100 olarak ayrılıyorsa modeli kurmak daha olasıdır. Ancak özellikle katalitik membranların kullanıldığı sistemde akı ve seçicilik değişkendir ve su ile birlikte sürüklenen diğer bileşen miktarı da ihmal edilemeyecek kadar büyüktür (Hasanoğlu ve Dinçer, 2011; Liu ve Chen, 2002; Khajavi ve diğ., 2010; Figueiredo ve diğ., 2008).

Ancak genel kabuller yapılarak geliştirilen bazı modellerde bu tür reaktörün yarı kesikli reaktör olduğu kabul edilerek modeller geliştirilmeye çalışılmıştır. Eğer sisteme yalancı homojen reaksiyon kabulu yapılırsa, tersinir etil laktat üretim denklemi Denklem (2.9)'de gösterilmiştir. Buna göre hız denklemi Denklem (2.10a) ve (2.10b)'deki gibi yazılabilmektedir. A; laktik asit, B; etanol, R; etil laktat ve H; su olarak varsayılırsa;

$$A + B \leftrightarrow R + H \tag{2.9}$$

$$r_H = \left[k_1 C_A . C_B . - k_2 . C_R . C_H\right] \tag{2.10a}$$

$$r_H = r_R = -r_A = -r_B \tag{2.10b}$$

Burada r_H suya göre toplam reaksiyon hızı iken k_1 ve k_2 ileri ve geri yönlü hız katsayılarıdır ve Arrhenius denklemi (Denklem (2.11)) ile sıcakılığa (T), Aktivasyon enerjisine (E_A) ve gaz sabitine (R) bağlı olarak hesaplanmaktadır.

$$k=A.e^{-E/RT} \tag{2.11}$$

Pervaporasyon yapılmadan gerçekleştirilen reaksiyonlarda suya göre genel hız denklemi Denklem (2.12)'de gösterilir;

$$\frac{dC_H}{dt}=\left[k_1 C_A.C_B. - k_2.C_R.C_H\right] \tag{2.12}$$

Eğer hidrofilik bir membran kullanılıyorsa hem membran alanı (S) hem de reaktör hacmi (V) sabit ise pervaporasyonlu hız denklemi Denklem (2.13a) gibi yazılmaktadır.

$$\frac{dCH}{dt}=\left[k_1 C_A.C_B. - k_2.C_R.C_H\right] - \frac{S}{V}.J_A \tag{2.13a}$$

J ile gösterilen pervaporasyon akısıdır ve su için Denklem (2.13b)'de denklem olarak gösterilmektedir. Denklem (2.13b) her bileşen için ayrı ayrı da yazılıp düzenlenebilir.

$$J_H=k_{PV1}.C_H - k_{PV2}.C_H^2 \tag{2.13b}$$

Denklemde görülen k_{PV1} ve k_{PV2} pervaporasyon sabitleri olarak bilinmektedir.

Görüldüğü gibi reaksiyonda katalizör olmadığı durumda eğer hacim, alan ve akı sabitlenirse genel bir model oluşturmak nispeten kolaydır (Wasewar ve diğ., 2009). Ancak katalizör içine girdiğinde hız ifadesine katalizör konsantrasyonu da eklemek gerekecektir ve PVCMR sisteminde katalizör membranın yüzeyine gömülü olduğundan ya da polimer katalizör görevi gördüğünden bilinen denklemlerle ancak kabuller yapılarak çözülebilmektedir. Aynı zamanda laktik asit esterleşmesi de diğer esterleşmelerden farklıdır çünkü Laktik asit içinde oligomerler bulunmaktadır. Her ne kadar dönüşüm hesaplarken ortamda su bulunduğu için ve su ile birleşen oligomerler tekrar monomerlere dönüştüğü için dönüşüm farklılıkları ihmal edilebilir Dolayısıyla çok daha karmaşık bir tablo ortaya çıkmaktadır (Asthana ve diğ., 2006; Tanaka ve diğ., 2002)

Katalizör olduğu durumda Denklem (2.14) kullanılır ve denklemde katalizörü C temsil etmektedir;

$$A+B+C\leftrightarrow R+H+C \tag{2.14}$$

Eğer laktik asit oligomerleri ve polimerizasyonu ihmal edilirse denge reaksiyonu için ve laktik asit için kinetik Denklem (2.15a), (2.15b) ve (2.16) haline gelir (Wasevar ve diğ., 2009);

$$rA = -\frac{dCA}{dt} \tag{2.15a}$$

$$rA = -\frac{dCA}{dt} = \left[k_1 C_A.C_B.C_C - k_2.C_R.C_H.C_C\right] - \frac{S}{V}.J_A \tag{2.15b}$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 Cc\left[C_A.C_B. - \frac{C_R.C_H}{K}\right] - \frac{S}{V}.J_A \tag{2.16}$$

Denklem (2.16)'da K = k_1/k_2 şeklinde yazılabilir. Burada C_C katalizör konsantrasyonu ve *K* denge sabitidir. Yukarıdaki denklem laktik asite göre yapılmıştır ve eğer geçen akımda hiç laktik asit yoksa membrandan laktik asit geçmemiş ve tamamı reaktör bölümünde demektir. O halde (S/V).J_A ifadesi ihmal edilerek denklem daha basit hale getirilir.

$$-\frac{dCA}{dt} = k_1 Cc\left[C_A.C_B. - \frac{C_R.C_H}{K}\right] \tag{2.17}$$

İleri yönlü reaksiyon hız sabiti ve katalizör konsantrasyonun çarpımı k_{obs} olarak alınırsa $k_{obs} = k_1.C_c$ şeklinde yazılabilir ve burada k_{obs} sıcaklık ve katalizör konsantrasyonuna bağlı bir sabittir ve bu değeri bulabilmek için Denklem (2.17)'nin ikinci derece reaksiyonun integrasyon formülasyonundan yararlanarak çözümlenebilir. (Butt, 2000; Bamoharram ve diğ., 2010).

Etanol ve laktik asit arasında geçen, sınırlayıcı bileşenin laktik asit olduğu (A), ortamda herhangi bir oligomer oluşmadığı durumda denge stokiometrik tablo yapılırsa (Tablo 2.1);

Tablo 2.1. Stokiometrik tablo

Başlangıç Konsantrasyonları	Değişim	Kalan
C_{Ao}	$-C_{Ao}.x$	$C_{Ao}-C_{Ao}.x$
C_{Bo}	$-C_{Ao}.x$	$C_{Bo}-C_{Ao}.x$
C_{Ho}	$C_{Ao}.x$	$C_{Ho}+C_{Ao}.x$
C_{Ro}	$C_{Ao}.x$	$C_{Ro}+C_{Ao}.x$

Denklem (2.17)'ye stokiometrik tablo değişimleri eklendiğinde;

$$C_{Ao}\,(d(1-x)/dt)=-kobs.C_{Ao}(1-x).(C_{Bo}-C_{Ao}.x)+\frac{1}{K}.(C_{Ro}+C_{Ao}.x).(C_{Ho}+C_{Ao}.x) \quad (2.18)$$

Denklem (2.18) bir dörtlü diferansiyel denklemdir ve denklem değişken değiştirme yöntemi ile çözüldüğünde Denklem (2.19) elde edilir (Butt, 2000);

$$\ln\left[\frac{(1/C_{Ao})(x_e+x)-2x_e.x}{(1/C_{Ao})(x_e-x)}\right]=2.k_{obs}.(1/x_e-1).C_{Ao}.t \quad (2.19)$$

Bu denklemlerde x_e dengedeki dönüşüm değeridir ve t reaksiyon süresidir. Etil laktat esterleşmesi yapan farklı bir kaynakta yine benzer bir denklem (Denklem 2.20) ile k değerleri bulunmuştur.

$$\ln\left[\frac{(x_e-(2x_e-1).x}{(x_e-x)}\right]=2.k_{obs}.(1/x_e-1).C_{Ao}.t \quad (2.20)$$

Denklem (2.19)'da sadeleştirmeler yapıldığında da Denklem (2.20)'e ulaşmak mümkündür (Bamoharram ve diğ., 2010).

Denge sabiti (K) mol fraksiyon (X_i) ve aktivite katsayıları (γ_i) yardımıyla Denklem (2.21)'deki gibi bulunabilir (Delgado ve diğ., 2007)

$$K=\left(\frac{X_R.X_H}{X_A.X_B}\right).\left(\frac{\gamma_R.\gamma_H}{\gamma_A.\gamma_B}\right) \quad (2.21)$$

Sonuç olarak hem teorik hem de deneysel değerler hesaplanarak karşılaştırma yapılabilmektedir. Ayrıca esterleşme reaksiyonun aktivasyon enerjisini hesaplamak

için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitleri Denklem (2.19) veya (2.20)'den hesaplanabilir. Aktivasyon enerjisi ise lnk değerine karşı 1/T verileri grafiğe geçirilerek hesaplanır (Denklem (2.22))(Delgado ve diğ., 2007).

$k=k_o \cdot e^{-Ea/R.T}$

$$\ln k = \ln k_o - E_a./RT \qquad (2.22)$$

Ea esterleşme reaksiyonun aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti k_o ise sabittir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Sodyum Alginat (Cas-No: 9005-38-3):Doğal bir polisakkarit olan aljinik asitin sodyum tuzudur. Aljinik asit, kahverengi deniz yosununun (Laminaria, Macrocystis) hücre duvarından elde edilir.

Karboksimetil Selüloz (Cas-No: 9004-32-4):CMS anyonik, suda çözünebilir polimer, selülozun karboksile edilmesiyle üretilir ve selüloz eterleri grubuna girer. Beyaz ile sarımsı arası renkte ve lifli yapıdadır.

Poli(sodyum stiren sülfonik asit)(Cas-No: 25704-18-1) :Acros Chemical firmasından temin edilmiştir.

Poli(stirensülfonikasit)koMaleik asit(Cas-No: 68037-40-1) :Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Borik asit (Cas-No: 10043-35-3): Borik asit, aynı zamanda borasis asit, ortoborik asit ya da acidyum boryum; genellikle antiseptik, böcek ilacı ve koku gidericilerde kullanılan beyaz kristal renkli, suda çözünen bir inorganik asittir.

Calb L, Palatase 20000 L, Lipozyme TL 100 L: Sırasıyla *Candida antarctica, Rhizomucor miehei* ve *Thermomyces lanuginosus* temelli lipaz türü enzimler Novazyme Türkiye Firması'ndan temin edilmiştir.

Süksinik asit: Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Laktik asit (Cas-No: 79-33-4):%80 saflıkta laktik asit Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Etil laktat (Cas-No: 97-64-3): %97 saflıkta laktik asit Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

.

Etanol (Cas-No: 64-17-5): %98 saflıkta laktik asit Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Gluteraldehit (G7776): %70 lik glutaraldehit Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

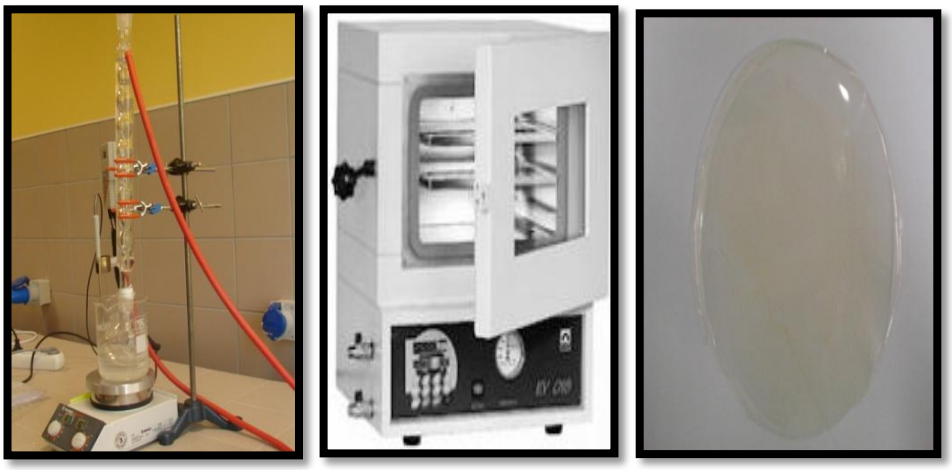
3.2.1. Biyokatalitik membran hazırlanması

Enzim tutuklu sodyum aljinat membranlar iki tabaka halinde hazırlanmıştır. Her iki tabakası da aljinat polimerinden oluşan membranın üst yüzeyine enzimler kapsülleme ve çapraz bağlama yöntemi ile tutuklanmıştır.

Sodyum aljinat polimeri ve sudan oluşan kütlece %3,5 aljinat içeren polimer çözeltisi oda koşullarında (25 ◦C) 24 saat 300 rpm'de karıştırılır. İçindeki baloncuk kalmaması için bir gece bekletilen polimer çözeltisi cam petriye dökülerek iki gün kuruması beklenir. Başka bir karıştırıcıda aynı çözeltiden kütlece % 0,5 toplamda 10 g hazırlanır ve içine 0,5 g lipaz eklenir. Üç saat karıştırılan çözelti kurumak üzere olan membranın üst tabakasına döküldükten sonra etüvde 50 ◦C de hızlı bir kurutma sağlanır. Bu kurutma önemlidir çünkü kurumak üzere membranın üzerine dökülen seyreltik enzim-polimer çözeltisi yüksek hidrofiliteye sahip aljinatı hemen şişirip yapısını bozmaktadır. Hazırlanan enzim yüklü membranlar % 75 aseton, % 25 su ve %1 gluteraldehit ve HCl çözeltisinde 10 saat bekletilerek çapraz bağlanır. Sodyum aljinat ve glutaraldehit arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonuna Şekil A.1'de yer verilmiştir. Membranlar kullanılana kadar buzdolabında bekletilir. Aynı yöntem ile 1 gr ve 1,25 g'lık enzim yüklü membranlar da hazırlanır.

Her üç enzim türü ile de aynı yöntemle biyokatalitik membranlar hazırlanır. Enzim yüklemedeki alt oran, sabit sıcaklıkta sabit molar besleme oranında kesikli reaksiyonlar yapılarak bulunmuştur. 0,5 gramın altında enzim miktarının reaksiyonu katalizlemeye yetmediği görülmüştür. Yüklemedeki üst oran ise enzim-membran etkileşimine bakılarak bulunmuştur. Bazı enzimlerden fazla koyulması durumunda membranın üst yüzeyinde kümeleşme ve bozulmalar belirlenmiştir. Bu nedenle her

üç enzim türünün de eşit miktarda yüklenebildiği oranlar belirlenmiştir. Şekil 3.1'de membran üretiminde kullanılan ekipmanlar görülmektedir.



Şekil 3.1. Membran üretim aşamaları

3.2.2. PSSA-CMS membranların hazırlanması

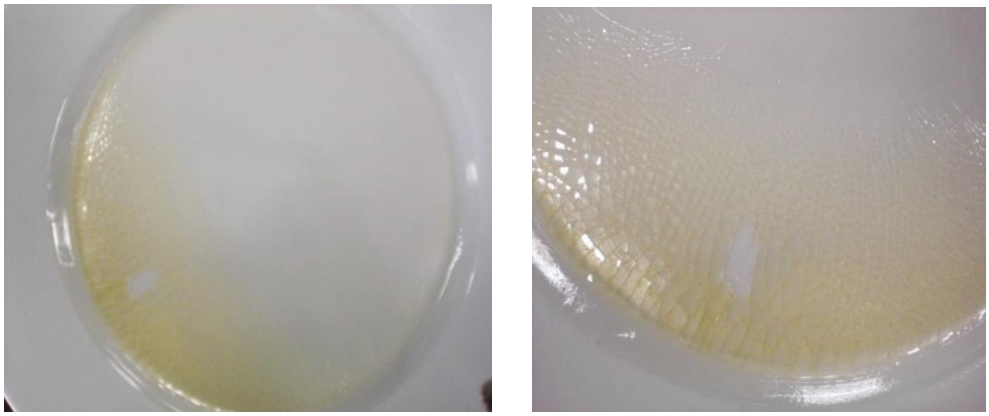
Membran yapımına başlamadan önce sodyum formunda bulunan PSSA'yı hidrojen formuna dönüştürmek için 2 M 'lık H_2SO_4 çözeltisi hazırlanır ve polimer bu çözelti içinde üç saat bekletilir. Ardından saf su ile yıkanarak filtre edilir ve 100 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulur.

Öncelikle temel matrisi de oluşturacak olan karboksimetilselüloz-su çözeltisi hazırlanır. Kütlece % 1,5 CMS içeren sulu çözelti oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilir. Ayrı bir yerde 2,5 g PSSA ve 20 ml saf su yaklaşık 6 saat oda sıcaklığında 300 rpm hızda karıştırılır. Homojen bir çözelti elde edildikten sonra hazırlanan PSSA çözeltisi CMS çözeltisine dökülür. İki saat karıştırılan çözelti melamin bir yüzeye dökülerek yaklaşık üç gün kuruması beklenir. Kuruyan membranlar % 75 aseton, % 25 su ve %1 gluteraldehit ve HCl çözeltisinde 10 saat bekletilerek çapraz bağlanır. Çapraz bağlama işleminden sonra saf su ile yıkanan membranlar 100 °C sıcaklıktaki etüvde üç saat kurutulur. Bu işlem hem membran içinde kalan asitlerin uçması hem de sodyum formundaki PSSA'nın tamamen hidrojen formuna dönüşmesi içindir.

Deney değişkeni olarak belirlenen parametrelerden biri de membrandaki polimerin konsantrasyonudur. Yani CMS polimerinin polimer çözeltisindeki konsantrasyonu

değiştirilerek deney performans ölçütleri yorumlanacaktır. Bunun için kütlece %1,5 optimum olarak belirlenen CMS-su çözeltisi aynı koşullarda kütlece %2 ve kütlece %1,25 olarak da hazırlanmıştır. Bu limitlerden daha az ve daha çok yoğunluklarda membran yapılırken güçlüklerle karşılaşılmıştır.

Diğer bir deney değişkeni de sabit CMS konsantrasyonunda PSSA konsantrasyonudur. 2,5 g'dan daha fazla eklenen PSSA, CMS ile uyum sağlamayıp kırılmıştır. Şekilde 3.2'de kırılmaları görmek mümkündür.



Şekil 3.2. Membran deformasyonları

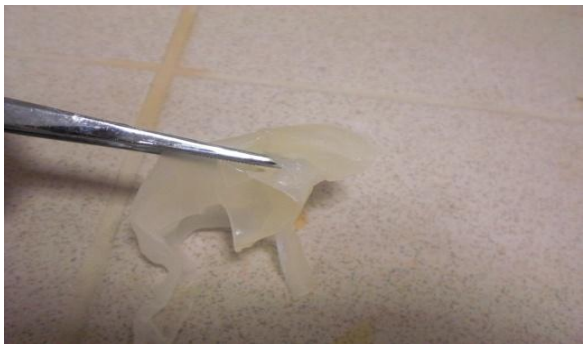
Bu nedenle değişken olarak daha alt limitler denenmiştir. %1,5 CMS-su sabit polimer konsantrasyonunda 1,5 g PSSA ve 0,75 g PSSA miktarları ile membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan uyumlu polimerlerle elde edilen membranlar Şekil 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3.3. Membran haline gelen PSSA-CMS polimerler

3.2.3. PSMA-CMS membranların hazırlanması

Polistiren sulfonik asit ko-maleik asit (PSSA-MA veya PSMA) polimeriyle de benzer yöntemle membranlar hazırlanılır. Ancak PSSA'dan farklı olarak PSMA polimeri karma olarak hazırlandığında daha kırılgan yapıda olduğu ve reaksiyon ortamında çözündüğü görülmüştür (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. PSMA membran deformasyonu

Bu nedenle CMS çözeltisi hazırlarken içine sülfo süksinik asit (SSA) eklenmiştir. Bu kimyasal literatürde PVA ile birlikte sıkça kullanılan hem çapraz bağlayıcı hem de kükürt verici olarak polimere fonksiyonel özellik kazandıran bir bağlayıcıdır. Bu çalışmada daha çok çapraz bağlama ve polimeri dayanıklı hale getirmek için kullanılmıştır.

Kütlece % 1,5 CMS içeren sulu çözelti oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilir. Hazırlanan homojen çözelti içine 0,5 g SSA bileşeni eklenerek üç saat karıştırılır. Ayrı bir yerde 2,5 g PSMA ve 20 ml saf su yaklaşık 6 saat oda sıcaklığında 300 rpm'de karıştırılır. Homojen bir çözelti elde edildikten sonra hazırlanan PSMA çözeltisi CMS çözeltisine dökülür. İki saat karıştırılan çözelti melamin bir yüzeye dökülerek yaklaşık üç gün kuruması beklenir. Kuruyan membranlar % 75 aseton, % 25 su ve %1 gluteraldehit ve HCl çözeltisinde 10 saat bekletilerek çapraz bağlanır. Çapraz bağlama işleminden sonra saf su ile yıkanan membranlar 100 ºC sıcaklıktaki etüvde üç saat kurutulur. CMS ve GA ile PSSA-GA arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonları sırasıyla Şekil A.2 ve Şekil A.3'de görülmektedir.

Bu membran türünde de hem CMS çözeltisinin, hem PSMA konsantrasyonunun hem de sabit PSMA ve CMS konsantrasyonunda SSA'nın etkisi belirlenmek üzere farklı

membranlar hazırlanmıştır. %1,5 en iyi oran olarak belirlenen CMS-su çözeltisi aynı koşullarda %2 ve %1,25 olarak da hazırlanmıştır. %1,5 CMS-su sabit polimer konsantrasyonunda 1,5 g PSSA ve 0,75 g PSSA miktarları ile membranlar hazırlanmıştır. Aynı zamanda %1,5 CMS konsantrasyonu, 2,5 g PSMA oranında 0,3g ve 0,7g SSA oranlı membranlar da hazırlanmıştır. Şekil 3.5'de çapraz bağlanan CMS-PSMA membranı görülmektedir.



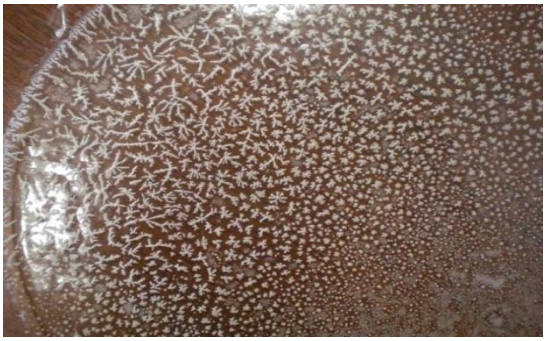
Şekil 3.5. PSMA-CMS membranı

3.2.4. Borik asit kaplı CMS membranların hazırlanması

Öncelikle temel matrisi de oluşturacak olan karboksimetil selüloz-su çözeltisi hazırlanır. Kütlece % 1,5 CMS içeren sulu çözelti oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilir. Ayrı bir yerde % 0,5lik CMS-su çözeltisi ve istenen miktarda borik asit üç saat oda sıcaklığında 300 rpm hızda karıştırılır. Öncelikle seçici katmanı oluşturacak olan % 1,5 CMS çözeltisi dökülerek kurutulur. Kuruduktan sonra yaklaşık 10 ml hazırlanan borik asitli üst katman kuruyan membran üzerine dökülerek oda koşullarında iki gün kurumaya bırakılır. Kuruyan katalitik membranlar % 75 aseton, % 25 su ve %1 gluteraldehit ve HCl çözeltisinde 10 saat bekletilerek çapraz bağlanır.

Deney değişkeni olarak belirlenen parametrelerden biri de membrandaki polimerin konsantrasyonudur. Yani CMS polimerinin polimer çözeltisindeki konsantrasyonu değiştirilerek deney performans ölçütleri yorumlanacaktır. Bunun için kütlece %1,5 optimum olarak belirlenen CMS-su çözeltisi aynı koşullarda kütlece % 2 ve kütlece %1,25 olarak da hazırlanmıştır. Bu limitlerden daha az ve daha çok yoğunluklarda membran yapılırken güçlüklerle karşılaşılmıştır.

Borik asit konsantrasyonu da diğer bir deney değişkenidir. Bu limitler belirlenirken borik asit yüklü membranların en düşük yükleme değeri, reaksiyona girebilme özelliğine göre belirlenmiştir. En yüksek yükleme limiti ise, membranın bozunmadan yapısına katacağı ve çözünmeyecek maksimum limite göre belirlenmiştir. Şekil 3.6 aşırı yüklenen bir membranda borik asit kümeleşmesi görülmektedir.



Şekil 3.6. Aşırı borik asit yüklenen membran

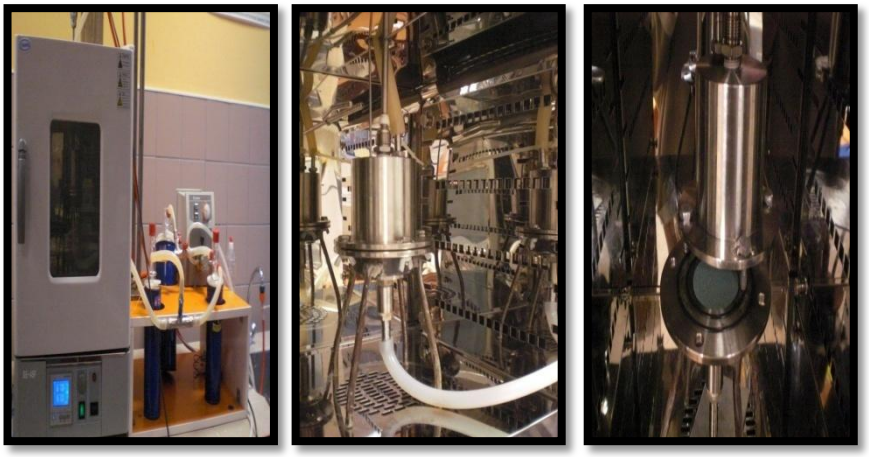
3.2.5. Biyokatalitik membran kullanılarak pervaporasyon biyokatalitik membran reaktörde reaksiyonun gerçekleştirilmesi

Tablo 3.1'de kullanılan enzim yükleri, operasyon ve reaksiyon koşulları verilmektedir.

Tablo 3.1. Biyokatalitik membranda esterleşme reaksiyon koşulları

Enzim Türü	• *Candida antarctica* • *rhizomucor miehei* • *thermomyces lanuginosus*
Enzim yükleme	• 45 g enzim/m^2 membran • 90 g enzim/ m^2membran • 110 g enzim/ m^2membran
Reaksiyon sıcaklıkları	• 303 K • 313 K • 323 K
Etanol:Laktik asit molar besleme oranı	• 1:1(0,3 mol:0,3mol) • 3:1 • 6:1
Enzim tutuklama yöntemi	Polimere kapsülleme ve çapraz bağlama
Kullanılacak membran polimeri	Sodyum aljinat
Membran hazırlama yöntemi	Çözeltiden dökme, buharlaştırma ve çapraz bağlama

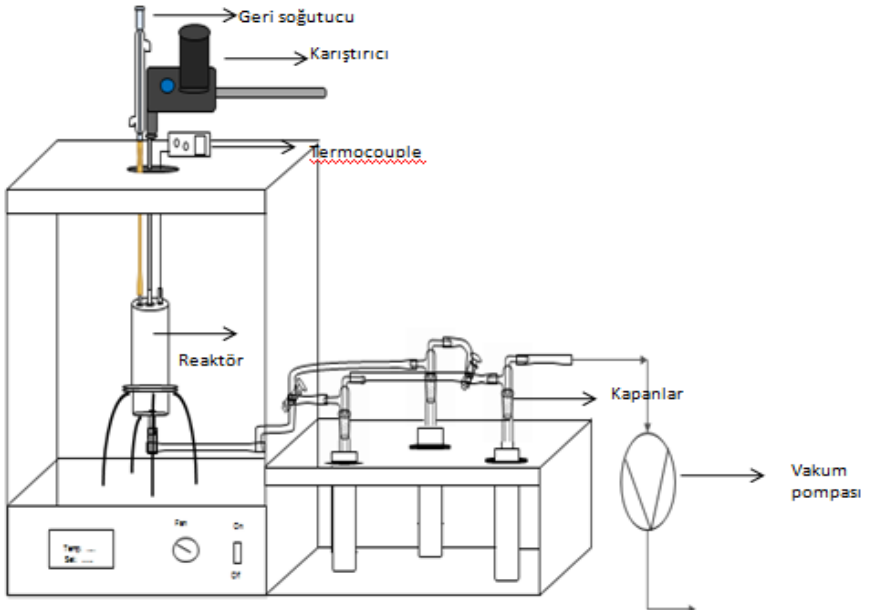
Tabloda belirtilen koşullardaki gibi tüm biyokatalitik membranlar tüm yükleme oranlarında, tüm sıcaklıklarda, tüm molar besleme oranlarında PVBCMR'de çalıştırılarak etil laktat üretimi incelenmiştir. Bu koşullar literatür taraması yapıldıktan sonra belirlenmiştir. Örneğin sıcaklık aralıklarını belirlemek için 298 K'den 338 K sıcaklığa kadar belirli aralıklarla sabit molar besleme oranında ve sabit enzim miktarları ile kesikli deneyler yapılmıştır. Bazı enzim türlerinin (*thermomyces lanuginosus)* 323 K sıcaklıktan sonra aktivitesinin çok düştüğü görülmüştür. Yine molar besleme oranları da literatürden bakılarak belirlenmiştir. Enzimlerin daha çok asit inaktivasyonlarına maruz kaldığı ve biyolojik membranın yüksek asit konsantrasyonuna dayanmadığı bilinmektedir. Bu nedenle alkol:asit molar oranı 1'den başlama üzere 2,3,4,5,6 molar oranları kesikli reaksiyonlarla denenmiştir. Aralarındaki farkın en net görüldüğü 1:1, 3:1 ve 6:1 oranları seçilmiştir. Literatürde yine fazla alkolle verimin düştüğü de gözlenmektedir. Bu nedenle 6:1 oranındaki düşüşün gözlenmesi açısından bu nokta seçilmiştir. Deneylerin yapıldığı PVBCMR sistemi ve membran reaktör şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.7. Pervaporasyon biyokatalitik membran reaktör

Sistem bir pervaporasyon ayırma bölgesi ve reaktörden oluşmaktadır. Reaktör etüv içine konumlandırılmıştır ve üst bölgesinde karıştırıcı, numune alma ve sıcaklık kontrol panelleri mevcuttur. Reaktör içinde, polimerik membranın enzim kaplı yüzeyinde reaksiyon olurken, konsantrasyon gradientine bağlı olarak oluşan su hidrofilik membran tarafından alt akım tarafına gönderilmektedir. Vakum nedeniyle buharlaşan alt ürün kapanlarda sıvı azot tarafından yoğuşturularak sıvı olarak elde edilmektedir. Şekil 3.8'de sistemin bölümleri ayrıntılı bir şekilde görülmektedir.

Toplam reaktör hacmi 250 ml, toplam membran alanı 19,625 c m^2'dir. Reaksiyon basıncı 1 bar alt akım basıncı ise 30 mbar'da sabittir.



Şekil 3.8. Deneysel PVBCMR sistemi

Reaksiyonlar yaklaşık altı-yedi saat sürdürülmüş ve kararlı hale geldikleri görülmüştür. Bazı durumlarda 12 saat çalıştırılan sistemin dönüşüm ve performans değerlerinde bir değişiklik gözlenmediği için tüm reaksiyonlar altı saatte sonlandırılmıştır. Reaksiyonlar gerçekleşirken saat başı numuneler alınarak GC ve titrasyon analizleri yapılır. Titrasyon ile de dönüşümler hesaplanmaktadır (Denklem (3.1)). Aynı zamanda saat başı kapanlardan alının numuneler tartılarak akı değerleri hesaplanmaktadır. Akı (J)(kg/ m^2.h) ve seçicilik veya ayırma faktörü (α) aşağıdaki verilen Denklem (3.2) ve (3.3)'den hesaplanmaktadır.

$$X = \frac{n_{Ao} - n_A}{n_{Ao}} \tag{3.1}$$

$$J = \frac{M_p}{t.A} \tag{3.2}$$

$$\alpha = \frac{Y_a / X_a}{Y_b / X_b} \tag{3.3}$$

Burada X dönüşüm, n_{Ao} ve n_A başlangıçta ve t süre sonraki sınırlayıcı bileşenin mol sayıları, t birim zaman, A membranın kullanılan aktif alanı, M_p ise her saat başı kapanlardan alınan kütlece numune miktarıdır. x ve y, a ve b sıvı bileşenlerinin reaktörde ve kapanlarda toplanan miktarıdır. Burada a seçiciliği ölçmek istenen maddeyi, b ise diğer maddelerin tamamını temsil etmektedir (Nunes ve Peinman, 2006; Oguzer, 2004).

3.2.6. Katalitik membran reaktörde reaktif polimerlerle reaksiyonun gerçekleştirilmesi

Deney sıcaklıkları literatür taraması yapılarak, fonksiyonel polimer yükleme oranları ise membranın maksimum dayanabileceği karma oranı belirlenerek yapılmıştır.

Deney süresi hem kesikli deneylerin hem de PVCMR sisteminde elde edilen kararlı duruma gelme süresi göz önüne alarak yedi saat olarak belirlenmiştir. PVCMR'de sürekli bir su geçişi olduğu için tam kararlı duruma gelmek her zaman söz konusu değildir. Ancak bu sistemde de beş ve altıncı saatten sonra dönüşümlerin sadece %1-3 aralığında arttığı gözlenmiştir. Dolayısıyla karşılaştırma yapmak amacıyla süreler kesikli reaktör ile eş tutulmuştur. Deney koşulları tablo 3.2'de görülmektedir.

Tablo 3.2. Harman membranlarda esterleşme reaksiyon koşulları

Membran türleri	• CMS-PSSA • CMS-PSMA
CMS konsantrasyonları	• %1,25 CMS-su • %1,5 CMS-su • %2 CMS-su
Reaktif fonksiyonel gruplu polimer ekleme miktarı (g)	• 2,5g (5,5gPSSA/L reaktan) • 1,5g (3,5gPSSA/L reaktan) • 0,75g (1,75gPSSA/L reaktan)
SSA yükleme miktarı (Sadece PSMA membranlarına)	• 0,3g • 0,5g • 0,7g
Reaksiyon sıcaklıkları	• 328 K • 338 K • 348 K
Etanol:Laktik asit molar besleme oranı	• 1:1 (M=1) • 2:1(M=2) • 3:1(M=3)
Karma membran hazırlama yöntemi	Sulu polimer çözeltilerini karıştırma, dökme, kurutma, çapraz bağlama

3.2.7. Katalitik membran reaktörde katalitik membranla reaksiyonun gerçekleştirilmesi

Deney süresi hem kesikli deneylerin hem de PVCMR sisteminde elde edilen kararlı duruma gelme süresi göz önüne alarak yedi saat olarak belirlenmiştir. PVCMR'de sürekli bir su geçişi olduğu için tam kararlı duruma gelmek her zaman söz konusu değildir. Ancak bu sistemde de beş ve altıncı saatten sonra dönüşümlerin sadece %1-3 aralığında arttığı gözlenmiştir. Dolayısıyla karşılaştırma yapmak amacıyla süreler kesikli reaktör ile eş tutulmuştur. Deney koşulları tablo 3.3'de görülmektedir.

Tablo 3.3 Borik asit kaplı membranda esterleşme reaksiyon koşulları

Membran türleri	• BA-CMS
CMS konsantrasyonları	• %1,25 CMS-su • %1,5 CMS-su • %2 CMS-su
Katalizör Miktarı (BA/L reaktan)	• 2 • 3,2 • 5
Reaksiyon sıcaklıkları	• 328 K • 338 K • 348 K
Etanol:Laktik asit molar besleme oranı	• 1:1 (M=1) • 2:1(M=2) • 3:1(M=3)

3.2.8. Membranların kesikli reaktörde kullanılması

Hem PVCMR hem de PVBCMR sistemlerinin etkinliğini ve enzimlerin, katalitik membranın ve reaktif membranın aktivitesini belirlemek amacıyla yapılan deneyler aynı koşullarda kesikli membran reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Bir geri soğutucu bulunan bu kesikli reaktör sisteminde PVBCMR ile benzer koşulları yakalamak için PV destekli membran reaktörlerde kullanılacak aktif membranlar aynı boyutta hazırlanır ve eşit boyutlarda kesilerek kesikli sistemde kullanılmıştır. Kullanılacak membranın alanı PVBCMR sisteminde kullanılan alan ve hacim hesaplanarak belirlenmiştir. Bu sistemde sadece dönüşüm bakılır ve dönüşüm titrasyon ile belirlenir. Kesikli olarak gerçekleştirilen sistemde enzim aktivitesini ve reaksiyon

süresini belirlemek için 24 saat süren deneyler de yapılmıştır. Ancak ilk yedi saatten sonra dönüşümün neredeyse sabit kaldığı görülmüştür.

3.2.9. Saf alginat membran ile ikili bileşenlerin pervaporasyonu

PVBCMR deneylerinde temel polimer olarak enzimlerle uyumu bilinen sodyum aljinat kullanılmıştır. Sodyum aljinat membranın hidrofilik olduğu ve suya ilgisinin olduğu bilinmektedir. Membranın reaksiyonda ve ayırmada sergileyeceği ayırma performansı her ne kadar farklı olsa da ikili bileşenlerde membranın su veya diğer bileşenlere ilgisi yapılan pervaporasyon testleri ile belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan bileşenlerin konsantrasyonu deney esnasında ulaşılabilecek konsantrasyon miktarları olarak belirlenmiştir. Örneğin etil laktat-su karışımı deney esnasında en fazla molce 1:1 şekilde bulunacaktır (sistemden membranla hiç su çekilmediği varsayılsa bile). Dolayısıyla bu oran hacime çevrilmiş ve aralıklar belirlenmiştir. Buna göre reaksiyonun gerçekleştirildiği üç sıcaklıkta (303,313,323 K'de) de ayırma performansı incelenmiştir. Etanol-su karışımı için hacimce %5 (Etanolün su ile azeotrop yaptığı değer), %10, %20 ve %30 konsantrasyonları, etil laktat-su karışımı için için % 20, %10 %30 ve %40 su konsantrasyonlarında laktik asit-su karışımı için ise %20, %30, %40 ve %50 su konsantrasyonlarında sodyum aljinat membranın akı ve seçicilik değerlerini belirlemek için pervaporasyon deneyleri yapılmıştır. Ancak her sıcaklık ve her yükleme oranında laktik asit-su karışımındaki pervaporasyon deneylerinde membranın üç saatten fazla dayanamayarak yırtıldığı gözlenmektedir. Bunun muhtemel nedeni laktik asitin yüksek korozif olma özelliğidir. Pervaporasyon deneylerinde üç saatte maksimum akı ve seçiciliğe ulaşıldığı görülmüştür. Sistemden su çekildikçe ortamda asit konsantrasyonu artmış ve membranın yırtılmasına neden olmuştur. Bu durumla reaksiyon sırasında karşılaşılmamıştır çünkü reaksiyon ortamında zamanla laktik asit tüketildiği için konsantrasyonu sürekli azalmaktadır. Bu nedenle laktik asit-su karışımıyla PV deneyleri yapılamamıştır.

3.2.10. Saf karboksi metil selüloz membran ile pervaporasyon ayırma deneyleri

PVCMR sisteminde yüksek su seçiciliği ve hidrofilitesinden dolayı karboksimetil selüloz polimeri temel olarak kullanılmıştır. Karboksimetil selüloz, selüloz türevli, doğal genellikle kağıt sektöründe kullanılan hidrofilitesi yüksek bir polimerdir

(Uragami ve diğ., 2010). Ancak literatürde tek başına membran yapılmış haline rastlanmamış bunun dışında genellikle diğer hidrofilik membranlarla karma olarak yapılmıştır.

Bu çalışmada saf CMS membranları hazırlanarak farklı etanol-su ve etil laktat-su konsantrasyonlarında, farklı sıcaklıkta pervaporasyon deneyleri yapılmıştır. Bu oranlar reaksiyonda bulunabilecek maksimum ve minimum su-etanol-etil laktat konsantrasyonlarına göre belirlenmiştir. Sıcaklıklar ise reaksiyon sıcaklıkları olarak belirlenmiştir. Membranın temelini CMS oluşturduğu için ayırma deneyleri saf CMS ile gerçekleştirilmiştir. Literatürün aksine CMS ile dayanıklı saf polimerler elde edilmiştir.

3.3. Analiz

Deneylerde hem reaktör hem de kapanlardan alınan numunelerin analizinde HP 7980 A marka kapiler HP-FFAP kolonlu TCD dedektörlü bir gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Cihaz etil laktat, lakik asit, su ve etanolü görebilecek ve analizi yapabilecek şekilde kalibre edilmiştir. Kolon sıcaklığı 240 °C, fırın sıcaklığı ise 220 °C'dir.Dedektör sıcaklığı ise 280 °C'de sabit tutulmuştur.

Bileşenlerin dönüşümünü belirlemek için titrasyonla serbest asit miktarı hesaplaması yapılmıştır (Denklem (3.4)) (Oguzer, 2004)

$$F(wt.\%) = \frac{N_{KOH}.V_{KOH}.MW_{LA}}{1000W}.100 \qquad (3.4)$$

F kütlece serbest asit miktarı, N_{KOH}, kullanılan titrantın normalitesi, V_{KOH} kullanılan titrantın hacmi, MW_{LA} laktik asitin moleküler kütlesi, W titrasyonda kullanılan numune kütlesidir.

3.3.1. Membranların SEM analizleri

Membranların SEM analizleri JEOL JSM-6335 F "Field Emission Scanning Electron" model mikroskop ile Tübitak Marmara araştırma merkezinde yaptırılmıştır. Örnekler sıvı azot ile kırılarak ve altın kaplanarak hazırlanmıştır.

3.3.2. Katalitik membranların FTIR analizleri

Katalitik membrandaki katalitik bölgeleri belirlemek için membranların Perkin ElmerPyris 1 FTIR cihazı ile analiz yapılmıştır.

3.3.3. Biyokatalitik membranların AFM analizleri

Lipaz yüklü membranların AFM testleri Quesant marka EIU model Trapping mod AFM cihazı ile Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkezi'nde yaptırılmıştır.

3.3.2. Katalitik membranların TGA analizleri

Perkin Elmer Diomand TG/DTA. Cihazı ile malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak kütle değişimleri TÜBİTAK Kimya Birimi'nde incelenmiştir.

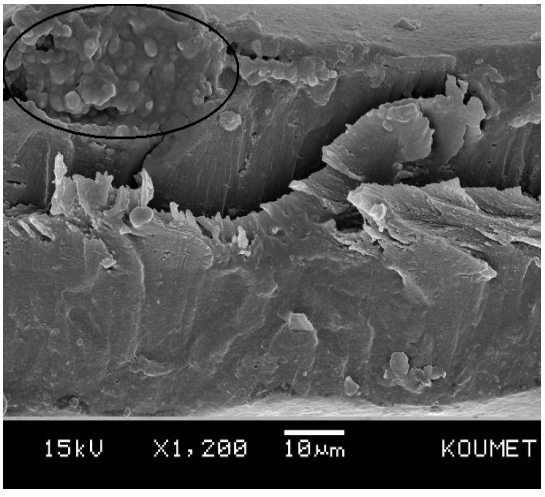
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. PVBCMR Sistemi İle Yapılan Deney Sonuçları

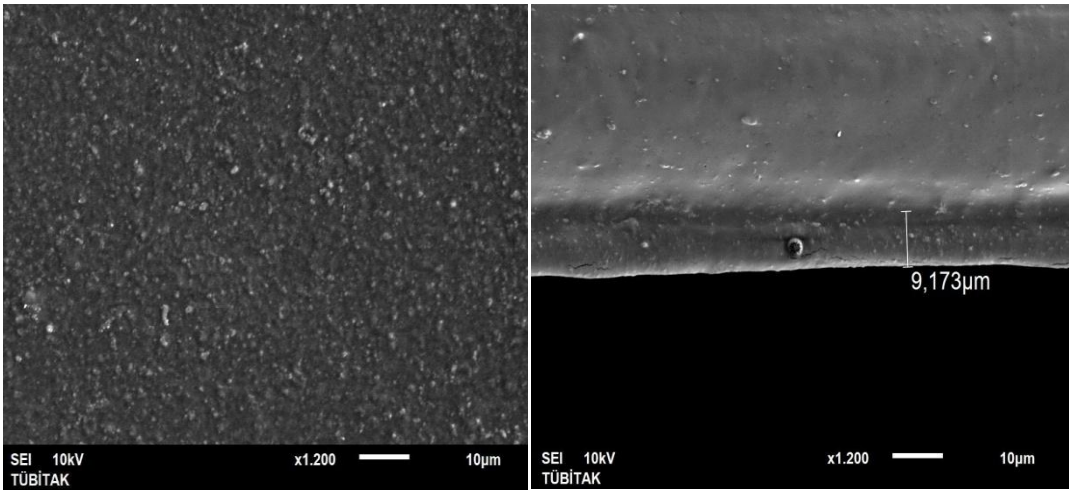
Bu çalışmada üç farklı enzim kullanıldığı için her enzim kendi içinde değerlendirilmiştir. Tüm enzimlerle aynı yükleme oranları ve aynı koşullarda deneyler yapılmıştır.

4.1.1. SEM analiz sonuçları

Sem analizleri membranların farklı yaklaştırmalarında hem kesit hem de yüzey görüntüleri alınarak yapılmıştır. Şekil 4.1 de Calb L enzimlerine bağlı görüntüler alınmıştır. Şekil 4.1 (a)'da enzimlerin aşırı yükleme ile aglomerasyonun gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 4.1 (b)'de ise optimum yükleme oranında enzimlerin yüzeyde düzgün bir şekilde dağıldığı açıkça görülmektedir. Şekil 4.1 (c) de üst tabakaya yüklenen enzimlerin kesit görüntüsü verilmiştir. Ve her iki tabakası da alginattan oluşan membranın üst yüzeyle uyum içinde olduğu ve enzimlerin toplamda 9 μm olan üst tabakada dağılımı görülmektedir.



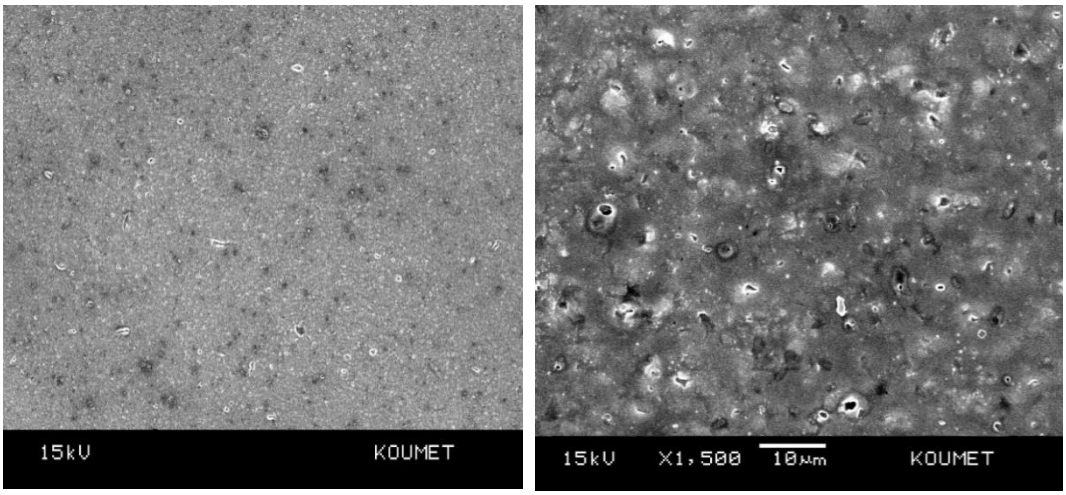
Şekil 4.1.(a) Calb1,25 kesit görüntüsü (b) Calb1 yüzey görüntüsü (c) Calb1 kesit görüntüsü



(b) **(c)**

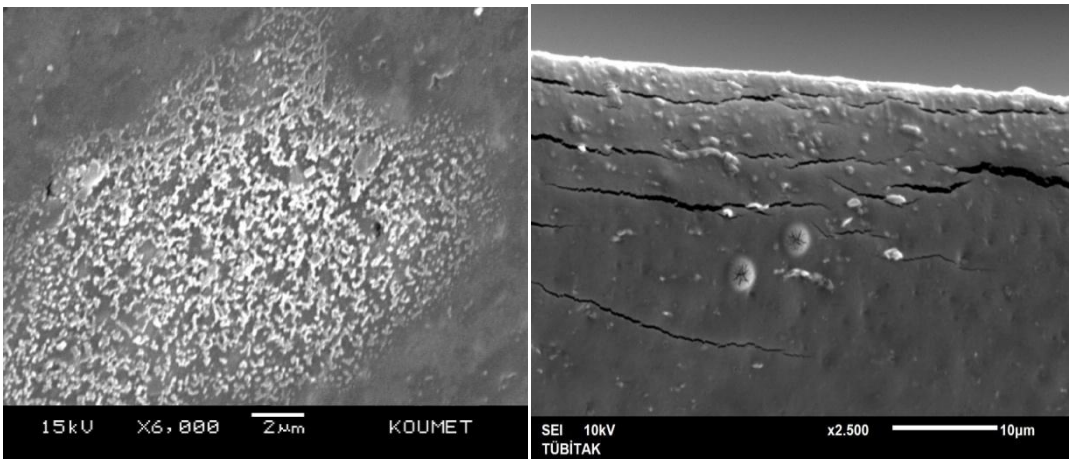
Şekil 4.1. (Devam) (a) Calb1,25 kesit görüntüsü (b) Calb1 yüzey görüntüsü (c) Calb1 kesit görüntüsü

Şekil 4.2'de thermomyces lanuginosus mikroorganizmasından elde edilen Lipozyme TL 100 enzimli membranların SEM görüntüsü görülmektedir.



(a) **(b)**

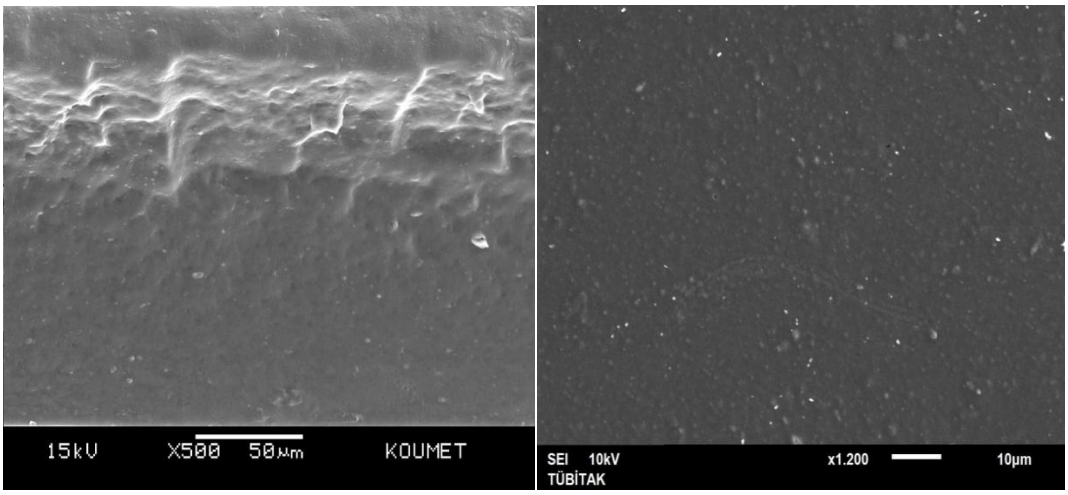
Şekil 4.2. (a) TL1 yüzey görüntüsü X200 (b) TL1 yüzey görüntüsü (c) TL1,25 yüzey görüntüsü (d) TL1,25 kesit görüntüsü



(c) **(d)**

Şekil 4.2. (Devam) (a) TL1 yüzey görüntüsü X200 (b) TL1 yüzey görüntüsü (c) TL1,25 yüzey görüntüsü (d) TL1,25 kesit görüntüsü

Bu enzimin kısaltması TL olarak yapılmıştır. Şekil 4.2 (a) ve (b) de enzimlerin dağılımı görülmektedir. Açık renkli kısım enzimleri göstermektedir. Şekil 4.2 (c) ve 4.2 (d)'de de ise aşırı yüklemede enzimlerin bir araya toplanarak homojen olmayan dağılımlara sebep olduğu görülmektedir.



(a) **(b)**

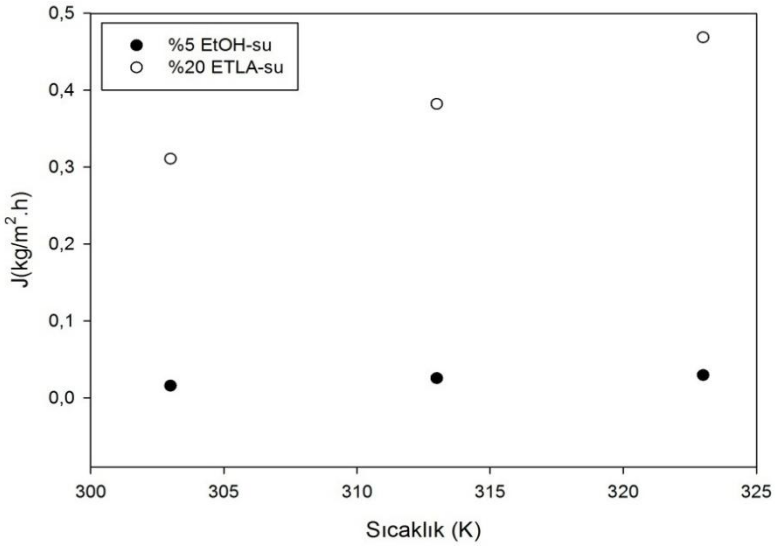
Şekil 4.3. (a) RM=1 yüzey görüntüsü X500 ve (b) RM=1 yüzey görüntüsü X1200

Şekil 4.3'te rhizomucor miehei mikroorganizmasından elde edilen Palatas 20000 L enziminin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.3 (a) da membranın iki yüzeyden oluştuğu görülmektedir. 4.3 (b)'de ise açık renkli kısımları oluşturan enzim dağılımları görülmektedir. Şekil B.1, Şekil B.2, ve Şekil B.3'de her üç enzim türlerinin iki boyutlı, üç boyutlu ve yüzey prüzlülük değerleri ayrı ayrı verilmiştir. Buna göre dağılılımın ve pürüzlülüğün homojen olduğu görülmektedir.

4.1.2. Saf sodyum aljinat membranın ayırma performansı

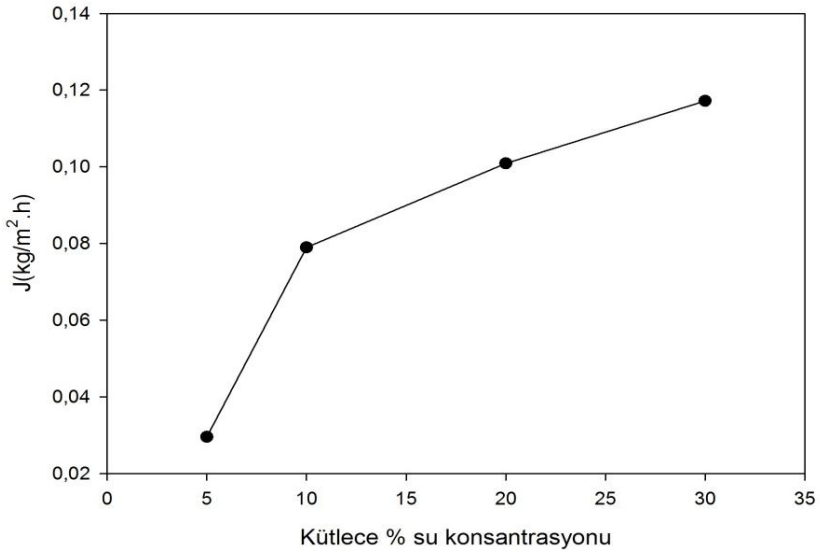
Sodyum aljinat hidrofilitesi yüksek polimerik bir malzemedir (Bhat ve Aminabhavi, 2006a, 2006b). Literatürde etanol-su ayırma çalışmalarında kullanılan biyolojik yapılı olan aljinat polimeri membran yapılırken çapraz bağlama işlemi yapılması gerekmektedir (Huang ve diğ., 1999). Bu çalışmada aljinat membranların su-etanol-laktik asit ve etil laktata ilgisini incelemek için ikili bileşenlerin farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıkta ayırma performansları incelenmiştir. Etanol-su ve etil laktat-su karışımlarında sorunsuz ayırma yapılmıştır ancak laktik-asit su karışımı ayrılırken membranın üçüncü saatlerde yırtıldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni laktik asitin aşırı korozif özelliğinden kaynaklanmaktadır. Reaksiyon ortamında laktik asitin konsantrasyonu sürekli azaldığı için aşınma gözlenmezken, pervaporasyon işleminde yırtılma ve aşınmalar gözlenmiştir.

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi hem etanol-su hem de etil laktat-su çözeltilerinde sıcaklık arttıkça akı değerleri artmaktadır. Akı birim zamanda birim membran alanından geçen toplam madde miktarıdır ve sıcaklıkla birlikte hem polimerler arası zincir boşlukları arttığından hem de bileşenlerin difüzyon hızı arttığından akı değerleri artmaktadır. Etanol ve su azeotrop oluşturduğu nokta kütlece %5 su bulunan çözeltilerdir ve bu noktada farklı sıcaklıklarda pervaporasyon tesleri yapılmıştır.



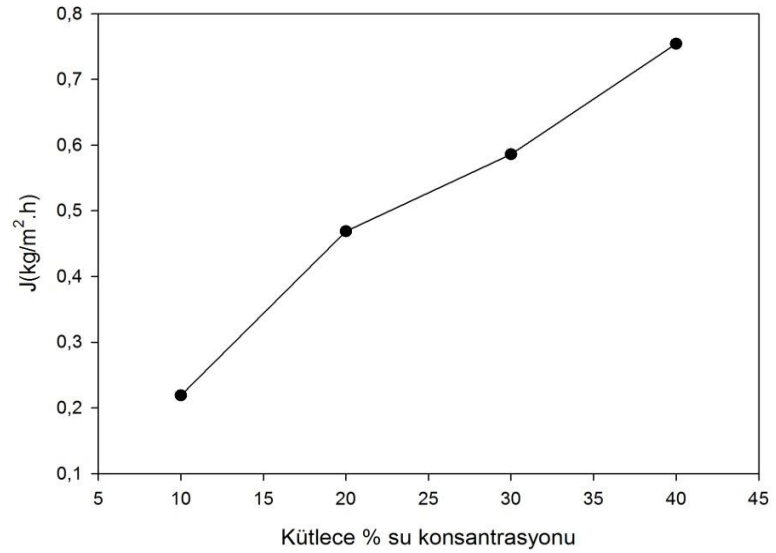
Şekil 4.4. Etanol-su ve etil laktat-su karışımlarının sabit konsantrasyonda sıcaklığa bağlı akı değişimi

Etil laktat için ise çözeltide kütlece bulunabilirlik yüzdesi hesaplanmış ve ona göre konsantrasyon belirlenmiştir. Etil laktat-su çözeltisinin akı değerlerinin yüksek olmasının nedeni bu çözeltide su konsantrasyonunun yüksek olması dolayısıyla itici güce bağlı olarak geçen madde miktarının artmasıdır (Bhat ve Aminabhavi, 2007; Semenova 1997).



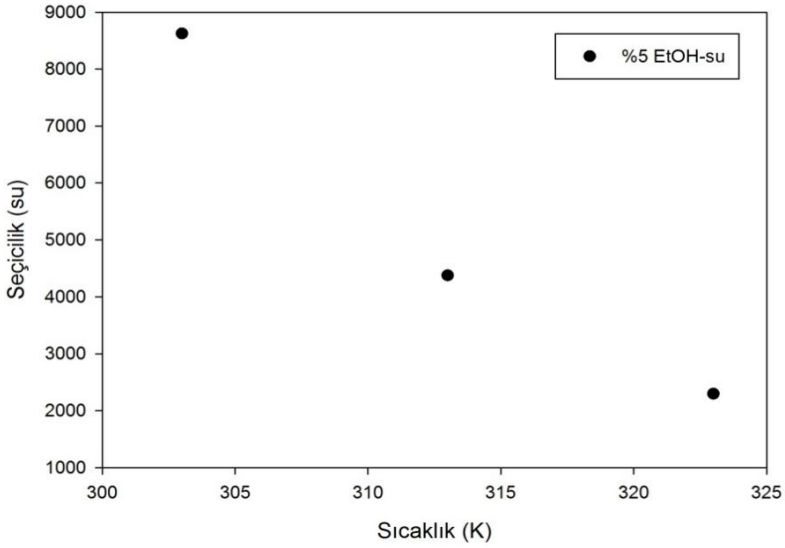
Şekil 4.5. Etanol-su karışımlarının sabit sıcaklıkta konsantrasyona bağlı akı değişimi

Şekil 4.5'de sabit 323 K sıcaklıkta etanol-su konsantrasyonları değiştirilerek yapılan pervaporasyon deneylerinin akı sonuçları yer almaktadır. Grafiğe göre çözeltide su konsantrasyonu arttıkça akı değerleri de artmaktadır. Bunun da nedeni yine membran boyunca itici gücün artmasıdır. Daha yüksek su konsantrasyonu bulunan çözelti ayrıca hidrofilik membranı daha fazla şişirmiş ve genişleyen boşluklar akının artmasına neden olmuştur (Shah, 2001). Benzer bir durum Şekil 4.6'te de görülmektedir.



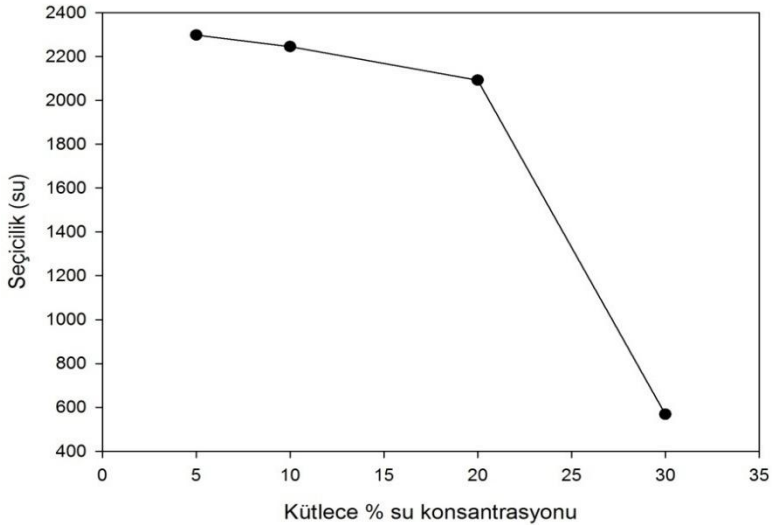
Şekil 4.6. Etil laktat-su karışımlarının sabit sıcaklıkta konsantrasyona bağlı akı değişimi

Şekil 4.7 de etanol-su karışımlarının pervaporasyonda elde edilen seçicilik değerleri görülmektedir. Seçicilik değerlerini belirlemek için GC'de tüm maddelerin konsantrasyonlarına bakmak gereklidir. GC ile bileşenlerin konsantrasyonları belirlenmektedir. Bileşenlerin seçicilikleri bu şekilde belirlenmektedir. Madde analizleri için dörtlü bileşenin GC'de kalibrasyon grafiği Ek-C'de görülmektedir. 303 K sıcaklıkta 8624 seçicilik değeri elde edilmiştir ki bu değer pervaporasyon çalışması için çok iyi bir değerdir.



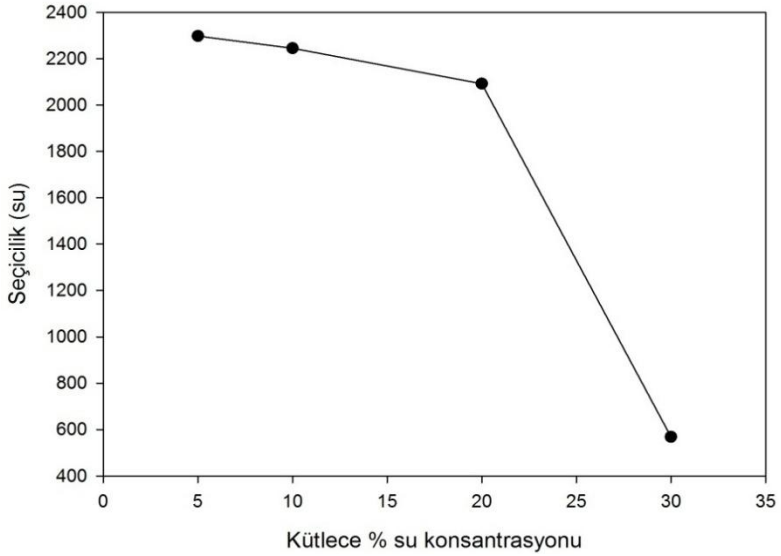
Şekil 4.7. Etanol-su çözeltisinin sabit konsantrasyonda sıcaklığa bağlı seçicilik değişimi

Yani sodyum aljinat yüksek oranda suyu geçirmiştir. 303 K sıcaklıkta %5 su konsantrasyonu bulunan etanol-su çözeltisinde geçen akımda %99,73 su elde edilmiştir (Ek-D). Sıcaklık arttıkça hem membranın polimerler arası serbest boşluklarının artmasından hem de etanolün buhar basıncının sudan daha fazla artmasından ve etanol geçirgenliği artmasından dolayı seçicilik değeri düşmüştür. Ancak bu düşüşle bile elde edilen seçicilik değeri 323 K'de 2297 ve geçen akımda su konsantrasyonu % 98,97'dir. Grafikte etil laktat-su çalışmasına yer verilememiştir. Çünkü etil laktat-su karışımında 303 ve 313 K'de geçen akımda %100 su konsantrasyonuna ulaşılmıştır (Ek-E). Yani sonsuz seçicilik değeri elde edilmiştir. Sıcaklık arttığında ise polimerler arası boşluklara bağlı olarak 157 su seçiciliği elde edilmiş olup geçen akımda su konsantrasyonu % 97,52'dir. Ortalamada etil laktat su karışımında daha iyi seçicilik değerleri alınmasının nedeni; etil laktatın etanolden daha büyük molekül boyutuna sahip olmasıdır. Özellikle daha düşük sıcaklıklarda membran şişemediği için büyük moleküllerin geçişine izin vermemiştir.



Şekil 4.8. Etanol-su çözeltisinin sabit sıcaklıkta konsantrasyona bağlı seçicilik değişimi

Şekil 4.8'de etanol-su çözeltilerinin yine 323 K sabit sıcaklıkta konsantrasyonlarına bağlı seçicilik değerleri verilmiştir. Buna göre beslemede su konsantrasyonu arttıkça hem artan buhar basıncından hemde şişen membranların genişleyen polimer zincir boşluklarından dolayı seçicilik düşmüştür. Benzer bir durum Şekil 4.9'da da görülmektedir. 323 K sabit sıcaklıkta farklı konsantrasyonlarındaki etil laktat-su karışımında su konsantrasyonu arttıkça seçicilik azalmıştır.



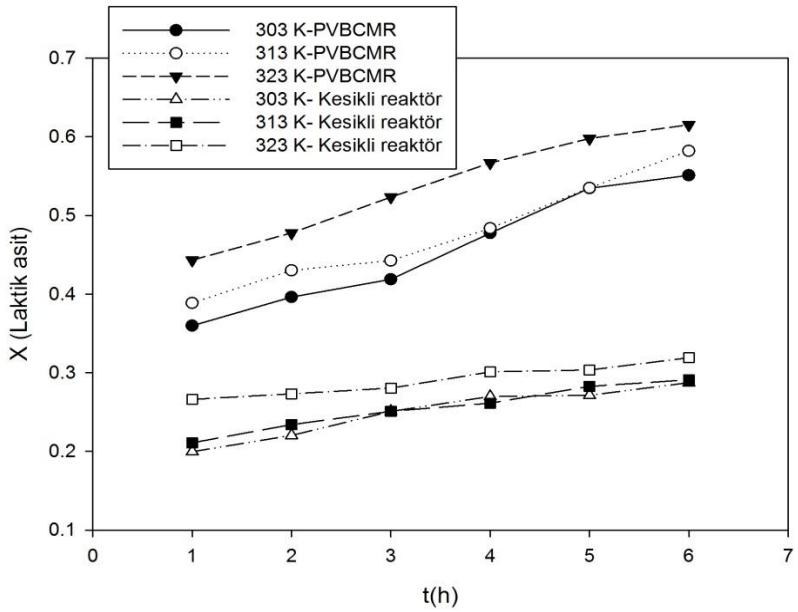
Şekil 4.9. Etillaktat-su çözeltisinin sabit sıcaklıkta konsantrasyona bağlı seçicilik değişimi

4.1.3. Lipozyme Calb L ile yapılan deneyler

Candida antarctica mikroorganizmasından elde edilen bu enzim esterleşme reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneyler hem tasarlanan yeni PVBCMR sisteminde hem de membranların parçalanarak kullanıldığı kesikli sistemde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Membranlar kullanılan enzimlerin isim kısaltmaları ve miktarları ile kodlanmıştır. Örneğin; Calb 1 kodlamasında "Calb" kullanılan enzim "1" ise membrana eklenen gram miktarıdır.

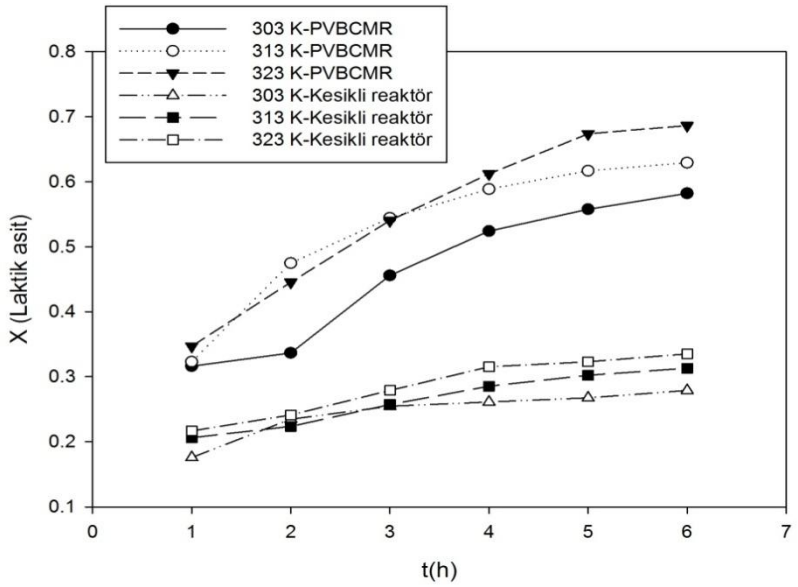
4.1.3.1. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne ve ayırma performansına etkisi

Tüm membran yükleme oranlarında hem sıcaklığın hem de molar besleme oranlarının dönüşümlere etkisi tek tek belirlenmiştir. Enzim inaktivasyonu olmadığı sürece beklenen durum sıcaklıkla dönüşümün artmasıdır. Deneyler M=1 besleme oranında gerçekleştirilmiştir.



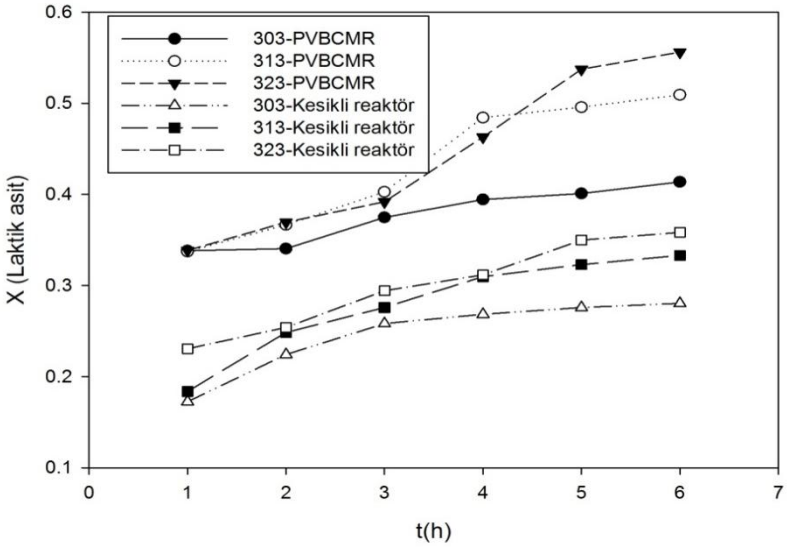
Şekil 4.10. Calb0,5 sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1)

Şekil 4.10'da da görüldüğü gibi deneyler başlamadan önce dönüşümün düştüğü sıcaklıklar belirlenip elendiği için Arrhenius denklemine göre beklendiği gibi sıcaklıkla beraber reaksiyon hızı artmış ve dönüşüm artmıştır. Bu artışla beraber 323 K sıcaklıkta PVBCMR ile 0,63 dönüşüm elde edilirken kesikli sistemde 0,31 laktik asit dönüşümü elde edilmiştir.



Şekil 4.11. Calb1 sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1)

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi Calb0,5 membranında olduğu gibi Calb1 membranın kullanıldığı sistemde de sıcaklıkla birlikte dönüşümler artmıştır. Son saatlere doğru kararlı hale gelen reaksiyonda PVBCMR ile 0,69 dönüşüm elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Calb1,25 sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1)

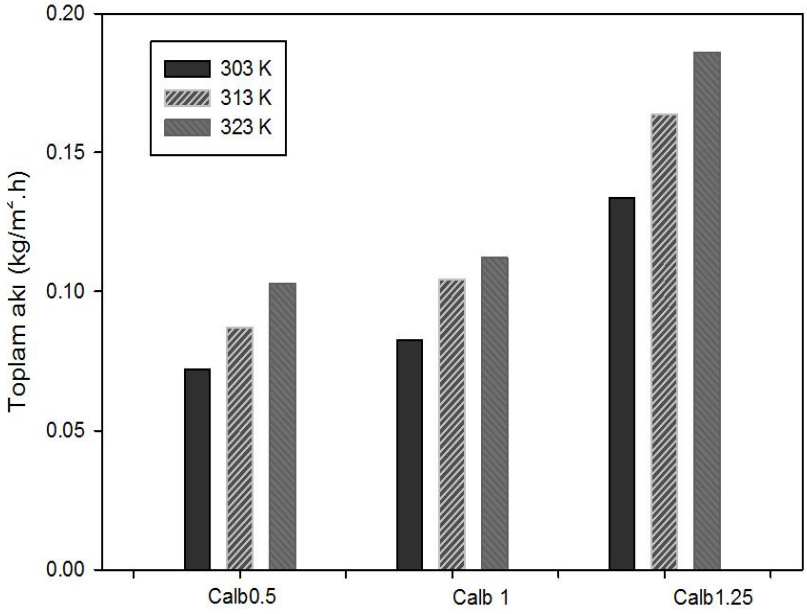
Benzer bir durumda Şekil 4.12'de Calb1,25 membranı kullanılan sistemde de sıcaklıkla birlikte hem kesikli hem de membran reaktörde dönüşümler artmıştır. Ancak dönüşüm değeri 0,56' larda kalmıştır. Bunun nedeni SEM analizleri ile de anlaşılabileceği gibi fazla yüklemede enzimlerin kümeleşme eğilimi gösterdiklerinden dolayı aktif merkezlerinin kapanarak dönüşümü azaltmasıdır (Hilal ve diğ., 2004). Dönüşüm sonuçlarına bakıldığında Calb1'in daha yüksek dönüşüm değerini verdiğini söylemek mümkündür.

Akı kelime anlamı olarak birim zamanda birim membran alanından geçen madde miktarıdır. Bu çalışmada akıyı tanımlarken bir saatte membrandan geçen tüm kütle temel alınmıştır. Seçicilik sonuçları ile birlikte bunları madde başına akı olarak hesaplamak da mümkündür. Akı membrandan geçen madde miktarı ise akıyı etkileyen membranın yapısı veya membran-bileşen ve bileşen-bileşen arasındaki etkileşim ve çekim kuvvetleridir. Dolayısıyla akının değişimi membran malzemesi ve çözelti kimyası yönünden ayrı ayrı incelenmelidir.

Membran yapısına bağlı olarak sonuçlar değerlendirildiğinde pervaporasyon işleminde sıcaklık, membrandan geçen madde ile doğrudan ilişkilidir. Membranın

geçirgenliğini sıcaklığa bağlayan Arrhenius ilişkisine göre sıcaklık arttıkça geçirgenlik artmaktadır (Fen, 2005; Aminabhavi ve diğ., 2001).

Dolayısıyla şekil 4.13'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça akının artması beklenen bir durumdur.

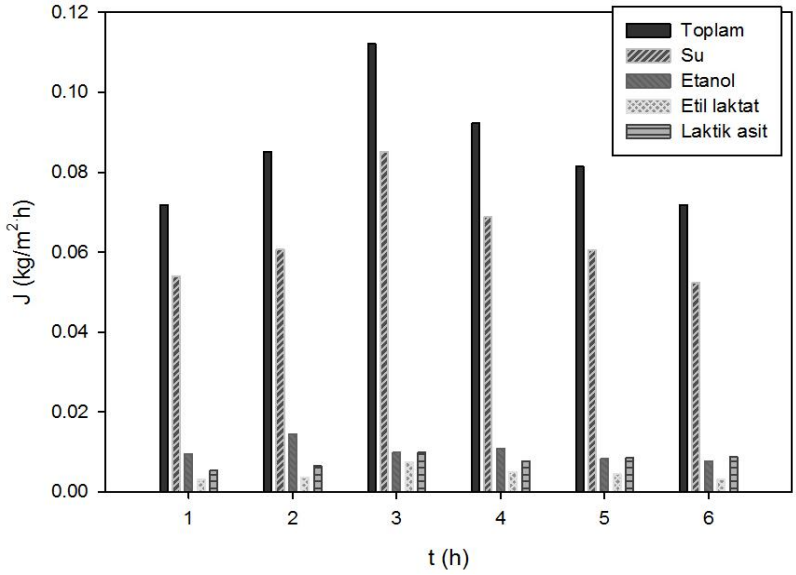


Şekil 4.13. Sıcaklığa bağlı tüm yüklemelerde akı değişimi (M=1)

Kullanılan membran polimerik malzeme camsı yapıda bir polimerdir. Sıcaklıkla birlikte polimerin esnek zincirleri de hareket etmekte, polimerler arası zincir boşlukları artmakta ve membranın geçirgenliği buna bağlı olarak artmaktadır (Jewprasat ve diğ., 2015; Praptowidodo, 2012). Literatürdeki çalışmaların neredeyse tümünde sıcaklıkla birlikte akı değerleri de artmaktadır.

Sıcaklık artışı ile birlikte bileşenlerin difüzyon hızı da artmaktadır (Li ve diğ., 2001). Bununla birlikte sıcaklık ile polimerin yapısal hareketliliğinin artması serbest hacmi arttırmakta ve buna bağlı da bir akı artışı olmaktadır (Shah, 2001; Aminabhavi ve diğ., 2001). Dolayısıyla her üç yükleme oranında da Şekil 1.13 görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça akı değerleri de artmıştır. Şekil 4.14'de zamana bağlı membrandan geçen tüm maddelerin akı değerlerine yer verilmiştir. NaAlg membranın yüksek hidrofiliteye sahip bir membran olduğu düşünüldüğünde en yüksek akı değerinin su molekülünde olması beklenen bir durumdur. Hensen sabitleri göz önüne alındığında

su>etanol>laktik asit>etil laktat olarak görülmektedir ve akı değerleri bunu doğrular niteliktedir (URL-4).



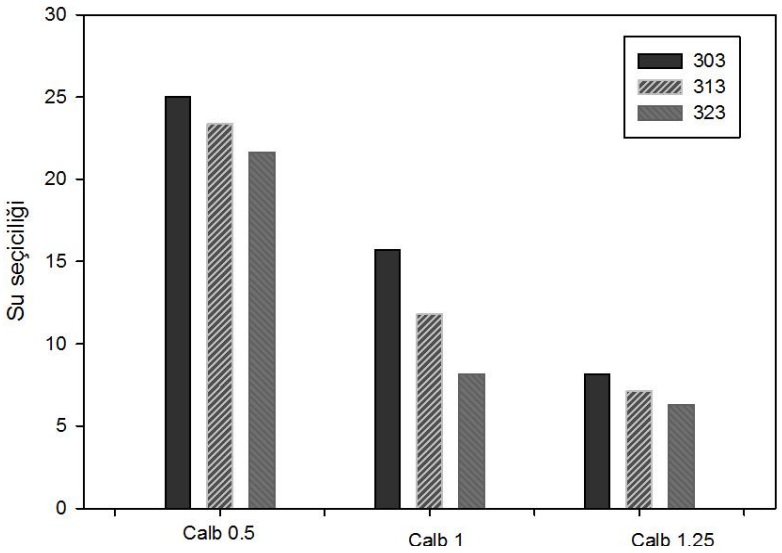
Şekil 4.14. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (323 K, M=1, Calb1)

Şekil 4.14'de görülebilecek en önemli etkilerden biri ise akı değerinin üçüncü saate kadar bir artış kaydetmesi bu saatten sonra da azalmasıdır. PVBCMR sisteminde normal pervaporasyon sisteminden farklı olarak üst akımda su oranı sürekli değişmektedir. Reaksiyon dönüşümleri ile karşılaştırıldığında ilk üç-dört saatte dönüşüm artmakta sonra neredeyse sabit hale gelmektedir. İlk üç saatte dönüşüm arttıkça reaktördeki su miktarı da artmaktadır. Dolayısıyla membranın tarafları arasındaki itici gücü artmakta ve akı değerleri yükselmektedir.

Dördüncü saatten sonra reaktörde bulunan su, dönüşümün neredeyse sabit olmasından dolayı sabite yakın bir değerde kalacakken, membran sürekli suyu çektiği için reaktördeki su oranı azalmaktadır. Su oranı azaldığı için ise itici güce bağlı olarak akı azalmaktadır. Membran yüksek hidrofiliteye sahip olduğundan ve en yüksek akı su akısı olduğundan dolayı değerler su açısından değerlendirilmiştir. Bunun yanında etil laktat büyük moleküler boyuta sahip olmasına rağmen yüksek polariteye sahip bir esterdir. Bu nedenle etanol, su, etil laktat üçlüsü özellikle membranın şişmesine birebir etkilidir ve etanol-su, etil laktat-su, etil laktat-etanol-su

bileşenlerinin kendi arasındaki etkileşim de eklendiğinde membranın şişmesine ve akı değerlerinin yükselmesine neden olmuştur.

Seçicilik durumunda, akı ile sıcaklık arasındaki etkileşimin tersi bir durum söz konusudur. Sıcaklık arttıkça tüm yükleme oranlarındaki seçiciliklerde Şekil 4.15'de görüldüğü gibi azalma gözlenmektedir.

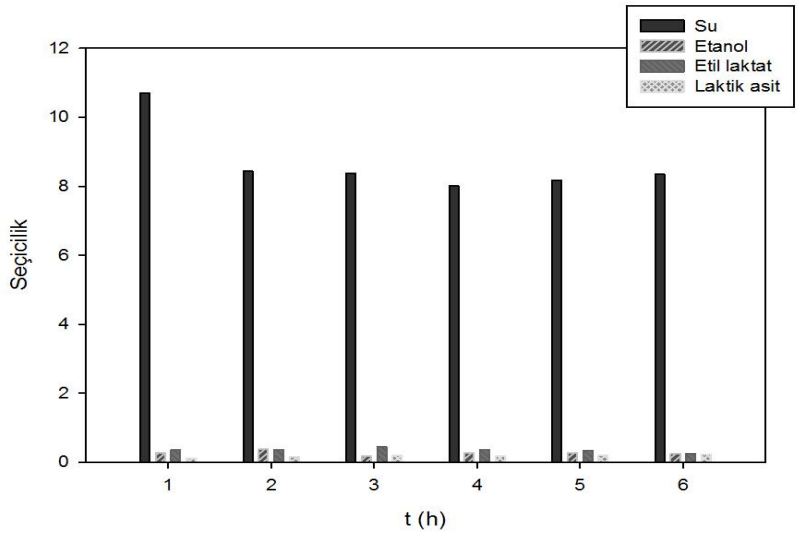


Şekil 4.15. Sıcaklığa bağlı tüm yüklemelerde seçicilik değişimi (M=1)

Bu azalmanın sebebi sıcaklık arttıkça tüm maddelerin buhar basınçlarının artmasıyla beraber membrandan geçişlerinin artmasıdır. Ayrıca sıcaklıkla artan polimerler arası boşluklar küçük kinetik çapa sahip olan su ile daha büyük moleküler boyutlu maddelerin de geçişi mümkün olmuştur. Şekilden gözlemlenebilen bir diğer önemli faktör ise her üç enzim yükleme oranında sıcaklıkla seçicilik düşerken, enzim yükleme oranı arttıkça da seçicilik düşmektedir. Calb0,5'de seçicilik 41 değerinin üzerindeyken bu değer Calb1,25 de 19 değerlerinde kalmıştır. Bunun nedeni enzimlerin hidrofobik özellikte olmalarıdır. Enzim yükleme oranı arttıkça su seçiciliği hidrofobiteden dolayı düşmektedir (Hilal ve diğ., 2004).

Şekil 4.16 da ise zamana bağlı tüm maddelerin seçicilik değerleri görülmektedir. Burada su seçiciliğinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Çalışmanın asıl amacının suyu yüksek saflıkta çekerek dönüşüm arttırılması olduğu düşünülürse bu beklenen bir durumdur. Hem membranın hidrofilitesi, hem suyun kinetik çapının

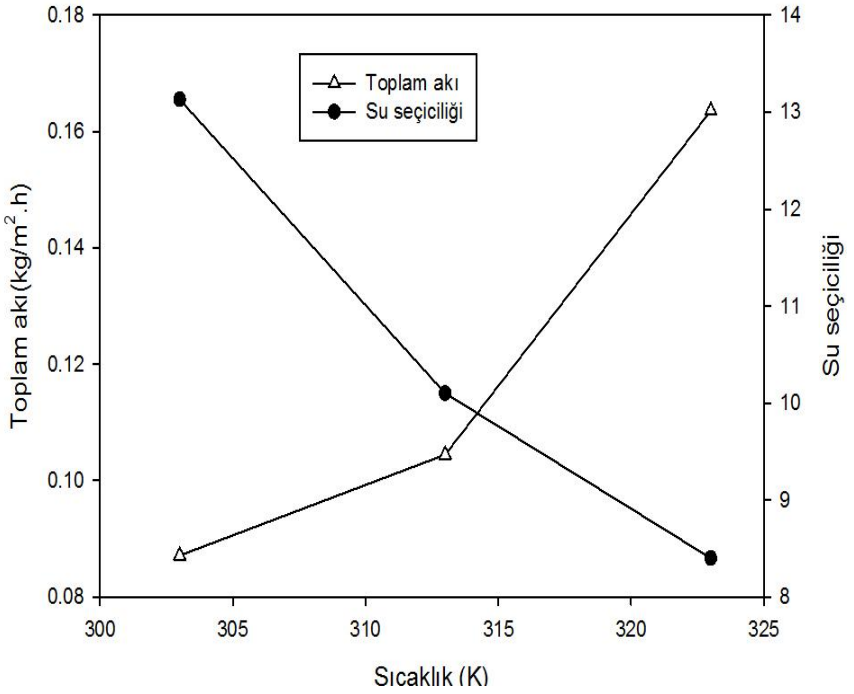
diğer bileşenlerden küçük olması hem de polaritesinin yüksek olması seçiciliği diğer bileşenlere göre arttıran faktörlerdendir. Ancak şekilde görüldüğü gibi etil laktat, bazı saatlerde ve ortalamada etanole eşdeğer veya daha yüksek seçicilik değerleri vermiştir. Benzer bir sonuç Korkmaz ve diğ., 2009 yaptığı çalışmada da elde edilmiştir. Etil laktatının polaritesinin yüksek olmasından dolayı bazı çalışmalarda da etanolden daha yüksek seçicilik değerleri verebileceği görülmüştür (İnal, 2003).



Şekil 4.16. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (323 K, M=1, Calb1)

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi seçicilik değerlerinde az da olsa bir dalgalanma söz konusudur. Bunun nedeni reaksiyon boyunca reaktörde değişen bileşen konsantrasyonudur. Reaksiyonda su oluştukça itici güçle beraber akı artmaktadır. Ancak bu artışa rağmen reaktör bölümünde yüksek konsantrasyonda su bulunduğu için seçicilik sayısal olarak azalmaktadır (Aminabhavi ve diğ., 2001). Dönüşüm hızı sabit olmadığı için, seçiciliğin de sabit olması beklenemez. Çünkü hem kapanda hem de reaktörde su konsantrasyonları sürekli değişmektedir.

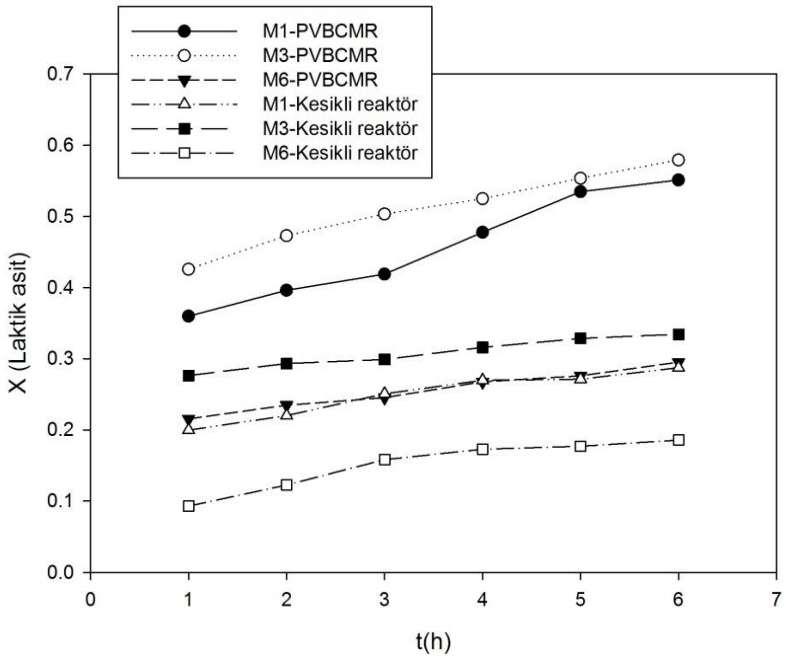
Şekilde ortalama değerlerin gözlemlendiği ve en iyi dönüşüm değerlerinin elde edildiği Calb1 membran ile elde edilen akı ve seçicilik değerlerine sıcaklığım fonksiyonu olarak yer verilmiştir. Daha önce de açıklandığı gibi akıyı arttıran faktörler seçiciliği azalttığı için ikisi arasındaki artış-azalış durumu Şekil 4.17'de daha net biçimde görülmektedir.



Şekil 4.17. Sıcaklığa bağlı akı-seçicilik değişimi (M=1, Calb1)

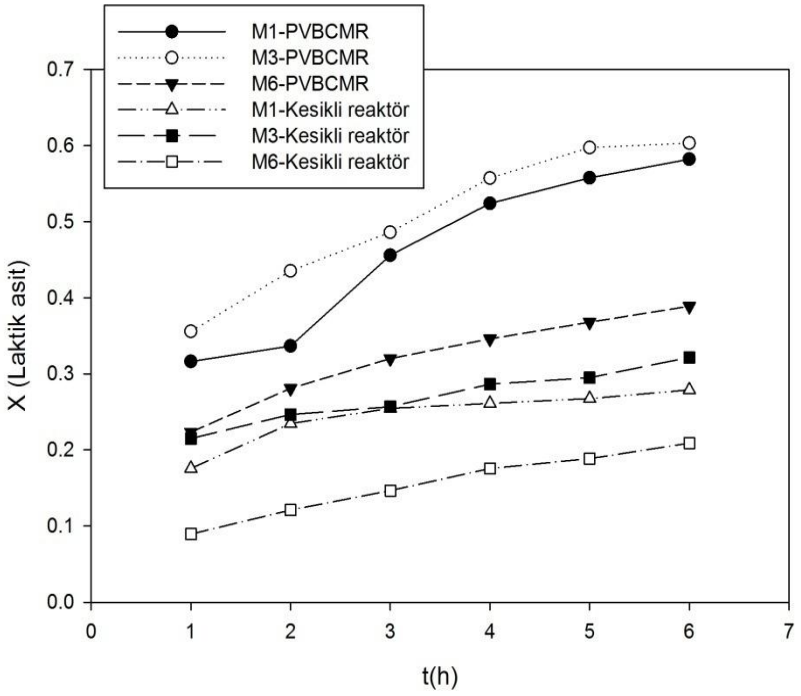
4.1.3.2. Molar besleme oranının laktik asit dönüşümüne ve ayırma performansına etkisi

Şekil 4.18'de görüldüğü gibi Calb0,5 membranının kullanıldığı sistemde PVBCMR sisteminde elde edilen dönüşümler tıpkı sıcaklıktaki gibi kesikli sistemden daha yüksektir. Molar besleme oranının etkisinin incelendiği bu grafikte de reaksiyonun dördüncü saatten sonra kararlı duruma geldiği görülmektedir. Deneyler 303 K sabit sıcaklıkla molar besleme oranları değiştirilerek gerekleştirilmiştir.

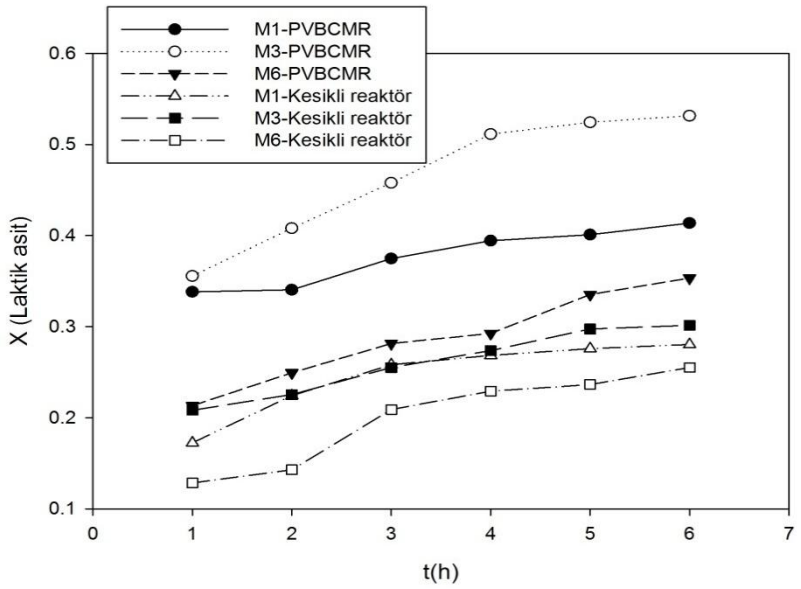


Şekil 4.18. Calb0,5 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi(T=303K)

Grafikten de anlaşılacağı gibi maksimum dönüşüm 3:1 alkol:asit besleme oranında görülürken (0,59) oranın 6:1'e çıkarılmasıyla dönüşüm 0,29'a düşmüştür. Bu düşüş sadece PVBCMR'de değil kesikli sistemde de gözlenmiştir. Bunun muhtemel nedeni yüksek alkol oranlarında enzimlerin inhibisyona uğramasıdır (Huang ve diğ., 2009; Satoshi ve diğ., 2008)



Şekil 4.19. Calb1 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303K)

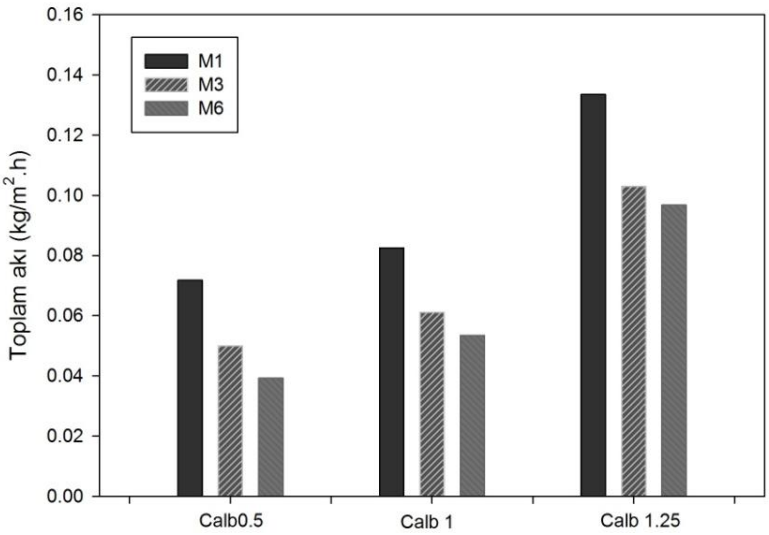


Şekil 4.20. Calb 1,25 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303K)

Benzer durumlar Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de de meydana gelmiştir. Fazla alkol beslenmesi tıpkı fazla asit beslenmesi gibi enzim inhibisyonuna neden olmaktadır. Ortamda fazla halde bulunan aktif kompleksler enzimin aktif alanlarına bağlanarak reaksiyonu kısıtlandırabilmektedirler (Shuler ve Kargi, 1992). Bu aşamada etanol

enzim inhibitörü olarak davranmış olup asit dönüşümünü azaltmıştır. Her üç grafikte de optimum molar besleme oranının 3:1 olduğu görülmüştür. Tıpkı sıcaklık gibi molar besleme oranlarına göre dönüşüm değerlendirilmesi yapıldığında Calb1 membranının daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

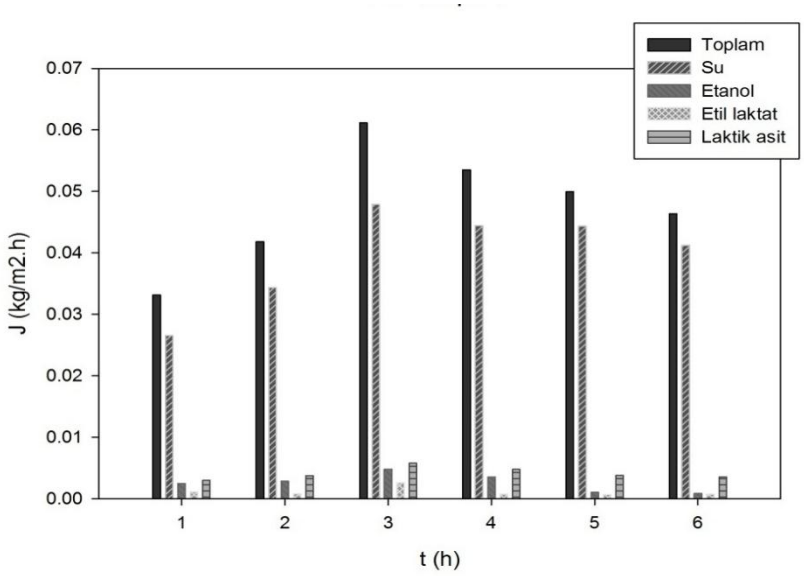
Şekil 4.21'da molar besleme oranına bağlı akı değerlerine yer verilmiştir. Görüldüğü gibi molar besleme oranı arttıkça toplam akı azalmıştır. Çünkü molar besleme oranı arttıkça zamanla dönüşüm olmasına rağmen etanol fazla beslendiği için toplamda su konsantrasyonu azalmaktadır. Beslemede etanol oranı artması ile birlikte dönüşümün artması ve ortamda bulunan suyun dönüşüme bağlı olarak azalmasına neden olmuştur. İtici güce bağlı olarak akı değerleri de düşmüştür.



Şekil 4.21. Molar besleme oranının toplam akıya etkisi (T=303K)

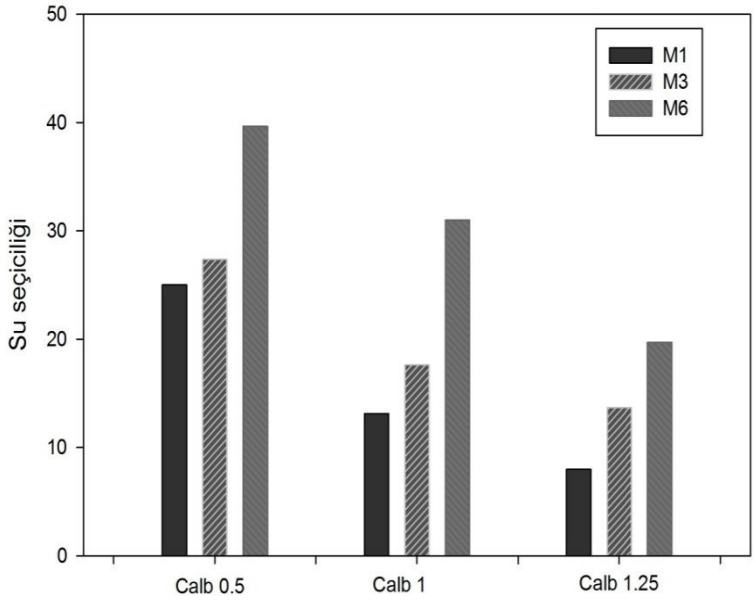
Şekilde görüldüğü gibi en düşük akı değerleri molar besleme oranı altı iken gözlenmiştir. Membranın yüksek hidrofilitesinden dolayı reaktörde etanol oranı fazla da olsa membran suyu geçirmeye meyillidir ve bu nedenle ortamda besleme oranına bağlı azalan su miktarları akıları düşürmüştür. Çünkü beslene laktik asit içinde kütlece % 20 civarında su bulunmaktadır. Alkol besleme oranı arttıkça suyun genel konsantrasyonu azalmaktadır. Dönüşüm yüksek olsa dahi oluşan su konsantrasyonu, ortamda fazlaca etanol olduğu için düşüktür. Şekil 4.22'de 303 K ve M=3 besleme oranıyla yapılan deneyler incelendiğinde, membranın yüksek hidrofiliteye sahip

olmasından dolayı özellikle su akılarının diğer akılardan oldukça yüksek olduğugörülmektedir.



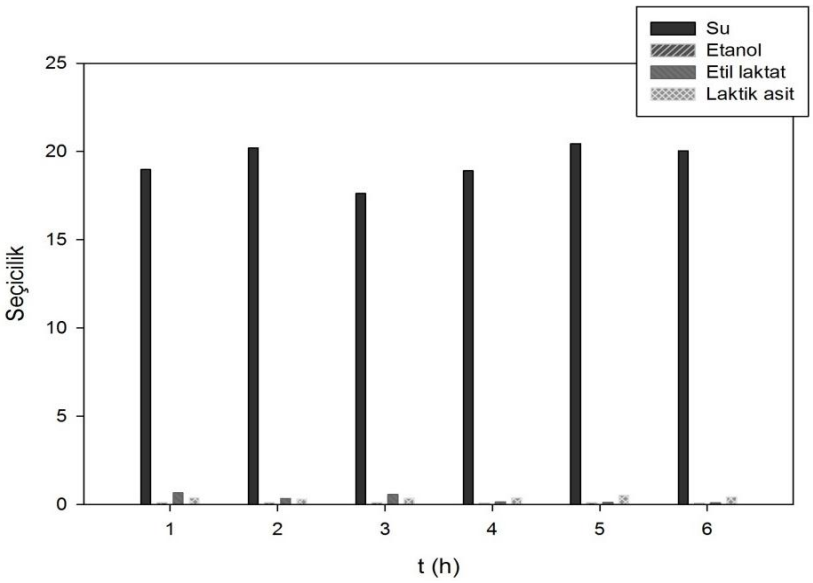
Şekil 4.22. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (303 K, M=3, Calb 1)

Şekil 4.23'de molar besleme oranına bağlı seçicilik değişimleri görülmektedir. Molar besleme oranı arttıkça seçiciliğin arttığı görülmektedir. En yüksek seçicilik değerleri M=6 molar besleme oranında görülmektedir. Çünkü bu çözeltide suyun konsantrasyonu daha azdır. Çünkü daha az laktik asit, daha fazla etanol beslenmiştir. Hem laktik asit içindeki su konsantrasyonu, hem de dönüşüm sonucunda çıkan su konsantrasyonu düşünüldüğünde bile ortamda fazla miktarda etanol bulunduğu için düşüktür ve membran buna göre daha az şişecektir. Bu durumda membranın seçici özelliği korunmaktadır. Çünkü diğer çözeltilerin moleküler boyutları çok daha yüksektir.



Şekil 4.23. Molar besleme oranının su seçiciliğine etkisi (Calb1, T=303K)

Şekil 4.24'de tüm maddelerin zamana bağlı seçicilik değerlerine yer verilmiştir. Seçiciliğin sıcaklığa bağlılığının aksine bu grafiklerde dalgalanma görülmemektedir. Seçiciliğin üçüncü saatten sonra neredeyse sabitlendiği görülmüştür. Çünkü sabit sıcaklıkta hem akı hem de seçicilik sadece membranın yapısına bağlıdır.

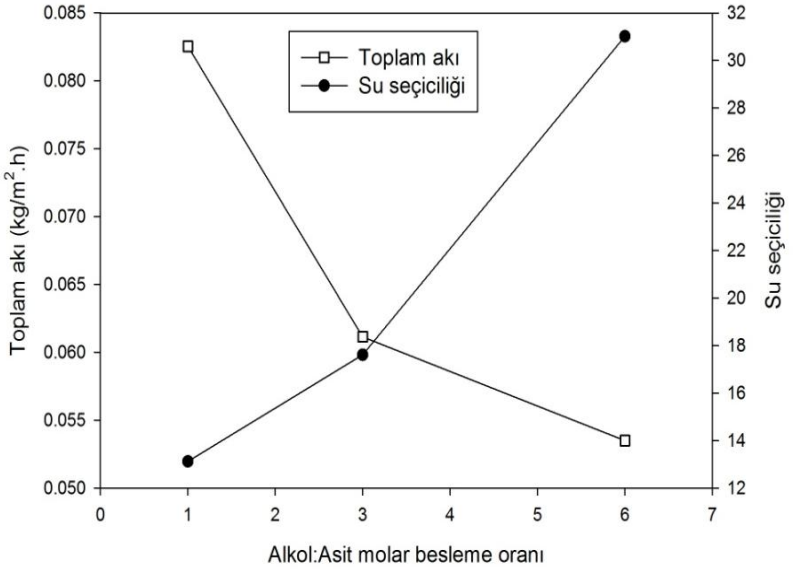


Şekil 4.24. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (303K, M=3, Calb1)

Şekil 4.24' de görüldüğü gibi yüzeyine Calb kaplanan membranda herhangi bir yükleme oranında (M=3) su seçiciliğinin diğer bileşenlere göre oldukça yüksek

olduğu görülmektedir. Diğer bileşenlerin seçicilikleri 0-0,5 arasında değişirken su seçiciliği bu değerlerin neredeyse 40-100 katıdır.

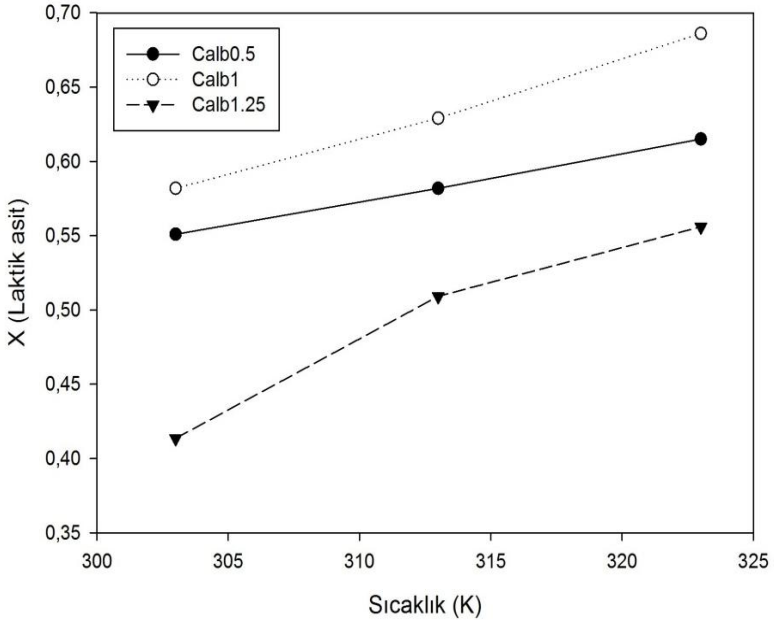
Şekil 4.25'de alkol asit besleme oranına bağlı akı ve seçiciliğin değişimi görülmektedir. Akı ve seçicilik arasındaki artma-azalma eğilimini bu grafikte de görmek mümkündür. Sabit sıcaklıkta şişmenin ön plana çıktığı besleme oranı değişiminde su seçiciliğini arttıran faktörler toplam akıyı azaltmaktadır.



Şekil 4.25. Molar besleme oranına bağlı akı-seçicilik değişimi (303K, M=3, Calb1)

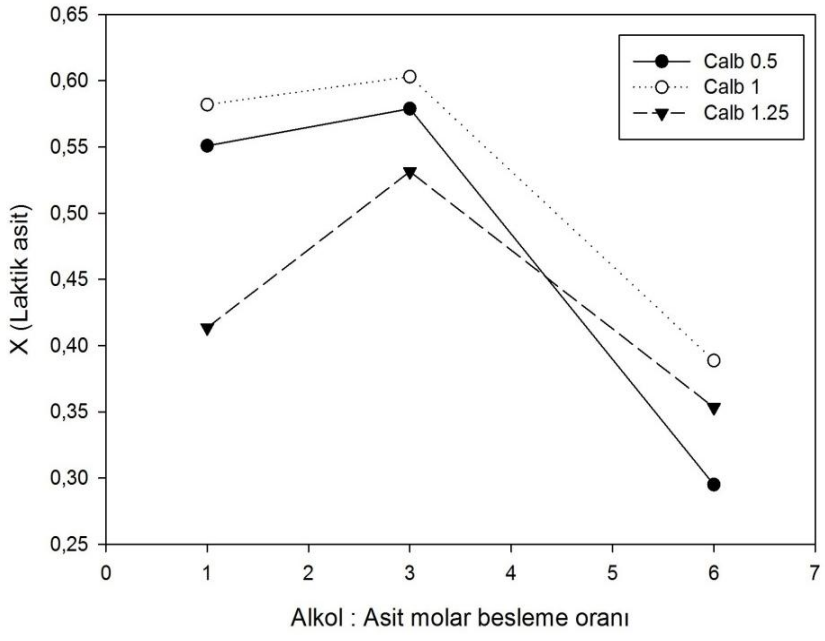
4.1.3.3. Enzim yükleme oranının membran performansına etkisi

Yapılan deneyler sonrasında Calb enziminin membranda akı, seçicilik ve laktik asit dönüşümlerine etkisi belirlenmiştir. Reaksiyon işleminde en önemli faktör dönüşümken membranın ayırma performansı da akı ve seçicilikle belirlenmektedir. Geleneksel enzimatik reaksiyonlarda serbest veya tutuklu enzim kullanımı oldukça yüksektir. Bu sistemde ise membrana enzim yükleme oranı sınırlı olduğu için reaksiyon dönüşümünü olumsuz etkileyebileceği öngörülebilmektedir. Ancak deneyler sonucunda görülmüştür ki; membrana eklenen enzimlerin de bir optimumu vardır ve fazla yükleme yapmak ile her zaman yüksek dönüşüm elde edilmeyebilir. Şekil 4.26'den de anlaşılacağı gibi M=1'de Calb1 ile nispeten daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir.



Şekil 4.26. Eş molar beslemede enzim yükleme oranının dönüşüme etkisi

Sistemin diğer bir avantajı da yüksek molar besleme oranlarına ihtiyaç duyulmamasıdır. Şekil 4.27'da görüldüğü gibi en yüksek dönüşümler M=3 alkol:asit molar beslemede elde edilmiştir ancak eş molar besleme de optimum yükleme oranında (Calb1) yakın değerler vermektedir.



Şekil 4.27. 303 K'de enzim yükleme oranının dönüşüme etkisi

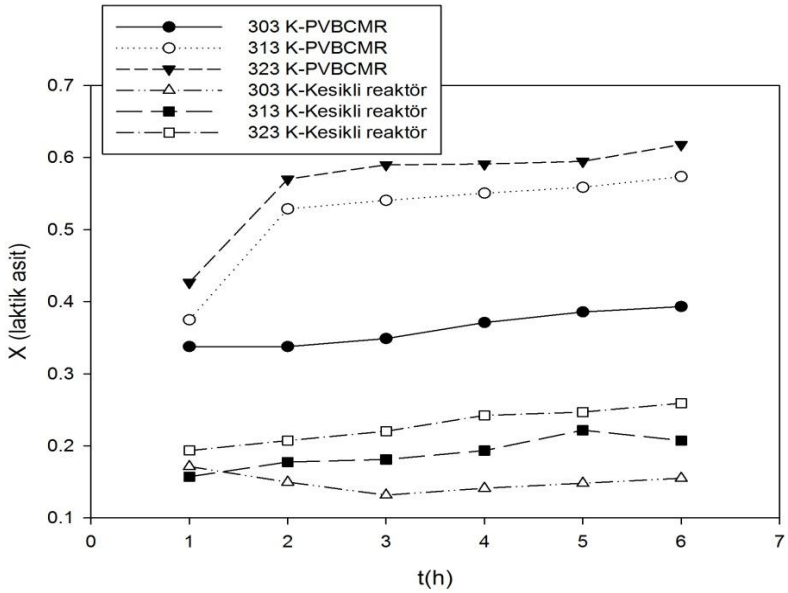
Dolayısıyla sistemin 323 K sıcaklıkla, Calb 1 ile M=3 veya M=1 yükleme oranlarında başarılı olduğunu söylemek mümkündür.

4.1.4. Lipozyme TL 100 L ile yapılan deneyler

Thermomyces lanuginosus mikroorganizmasından elde edilen bu enzim de esterleşme reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Deneyler hem tasarlanan yeni PVBCMR sisteminde hem de membranların parçalanarak kullanıldığı kesikli reaktör sistemde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Membranlar kullanılan enzimlerin isim kısaltmaları ve miktarları ile kodlanmıştır. Örneğin; TL1 kodlamasında "TL" kullanılan enzim "1" ise membrana eklenen gram miktarıdır.

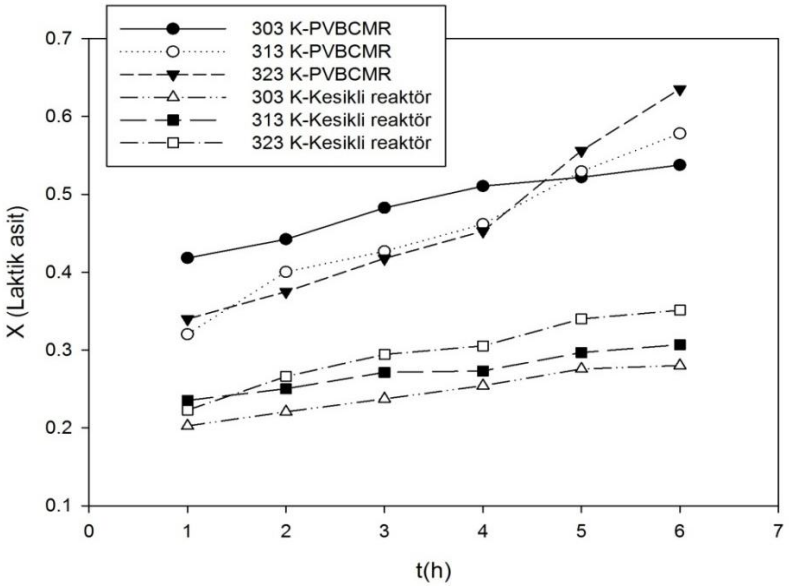
4.1.4.1. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne ve ayırma performansına

Bölüm 4.1.3.1'de anlatıldığı gibi sıcaklığın reaksiyon hızına dolayısıyla dönüşüme doğrudan etkisi vardır. Şekil 4.28'de görüldüğü gibi hem kesikli reaktörde hem de PVBCMR'de sıcaklık arttıkça dönüşüm artmaktadır. Yalnız Calb enziminden farklı olarak düşük TL yüklemede reaksiyon iki saatten sonra neredeyse sabit duruma gelmiştir.



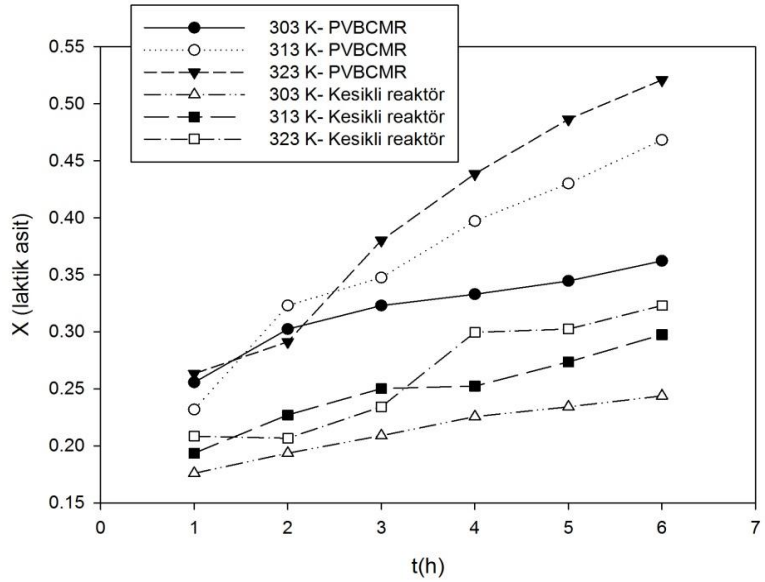
Şekil 4.28. TL0,5 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1)

Sıcaklığın dolaylı olarak da dönüşümüne etkisinden söz edilebilir. Sıcaklıkla birlikte polimerin geçirgenliği artacağı için ortamdan su çekişi artacak dolayısıyla denge reaksiyonu ürünler yönüne kayacaktır. Nitekim sonuçlar bunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.29. TL1 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1)

Calb enziminden farklı olarak TL enziminde sıcaklık ve dönüşüm arasında oransal veya doğrusal bir dönüşüm elde edilememiştir. Örneğin Şekil 4.29'da düşük sıcaklıkta çalışan sistemde ilk dört saat boyunca çok daha iyi dönüşüm vermiştir. Son iki saatte ise yüksek sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisi görülmüştür. Bunun nedeni TL enziminin sıcaklığa karşı deaktivasyonunun Calb'dan fazla olması olabilir. Şekil 4.30'de de benzer bir durum görülmüş ancak iki saat sonra sistem dönüşümleri artmaya başlamıştır

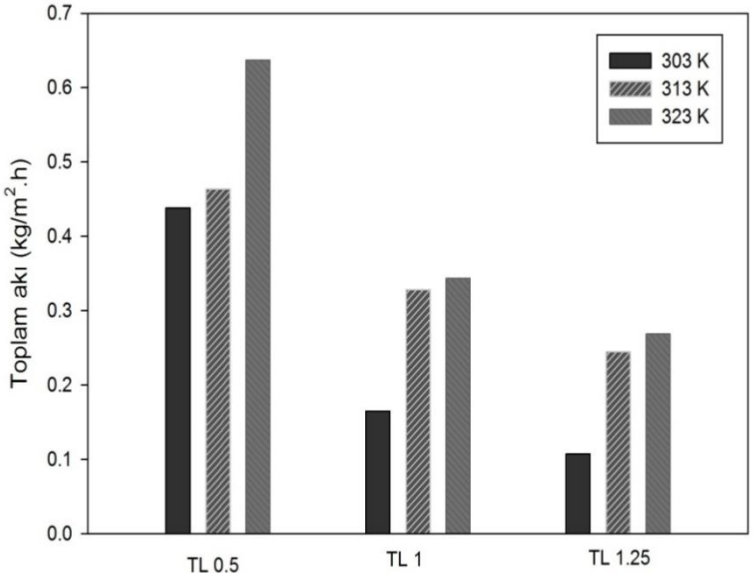


Şekil 4.30. TL1,25 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1)

Ancak yükleme oranı arttıkça dönüşümün önce artıp TL 1,25'de azaldığı bu enzim türünde de görülmektedir. TL 1 de 323 K'de yaklaşık 0,67 dönüşüm elde edilirken bu değer TL1,25'de yaklaşık 0,53'tür.

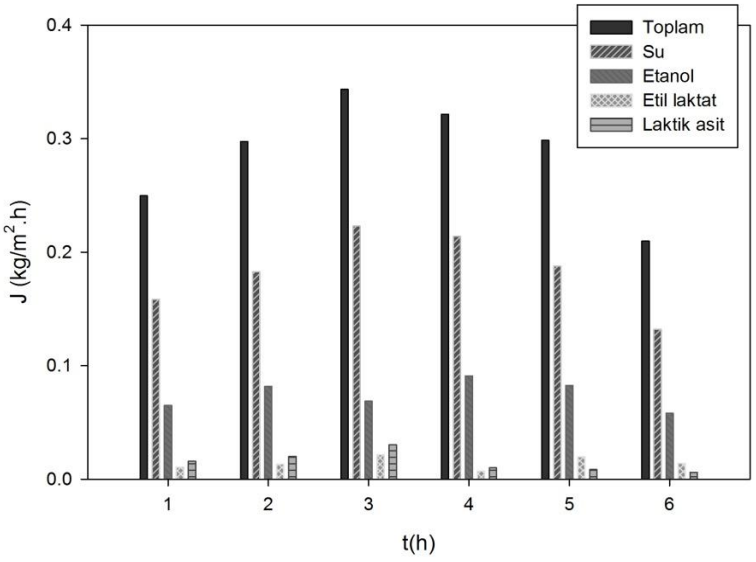
Dönüşüm değerlerinin sıcaklıkla değişimini sağlayanlar sadece bileşenlerin termodinamik özellikleri veya sistemin kinetik özelliği değil aynı zamanda membranın da seçici geçirgen özelliğidir. Çünkü ayrılan çözelti ürünler yönünden zenginse dönüşümün artmasını sağlamaktadır.

Şekil 4.31'de yükleme oranında farklı sıcaklıklarda toplam akı değerleri değerlendirilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi sıcaklık hem maddelerin buhar basınçlarını, hem maddelerin difüzyon hızlarını hem de polimerin yapısını ve zincirler arası mesafeyi arttırdığı için akı da artmaktadır. TL enzimlerinde de aynı durum görülmüştür.



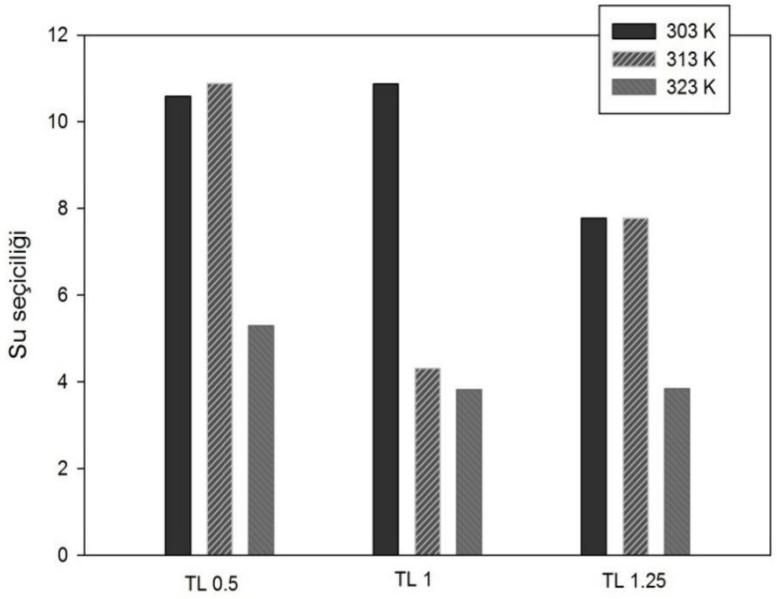
Şekil 4.31. Sıcaklığa bağlı toplam akı değerleri (M=1)

Tıpkı Calb enzimleri ile yapılan deneyler gibi bu deneylerde de üçüncü saate kadar akıda artış gözlenmiş, üçüncü saatten sonra azalmalar oluşmuştur. Çünkü üçüncü saate kadar dönüşüm arttığı için reaktörde su konsantrasyonu artmış, membranı şişirmiş ve akıyı arttırmıştır. Ancak bu saatten sonra dönüşüm neredeyse sabitlendiği için akı azalmıştır. Şekil 4.32'de zamana bağlı tüm maddelerin akı değerleri verilmiştir.



Şekil 4.32. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (323 K, M=1, TL1)

Şekil 4.33'de artan reaksiyon sıcaklıklarının membranda su seçiciliği üzerine etkisi görülmektedir. Calb enzimi ile yapılan deneylere benzer olarak sıcaklıkla birlikte polimerler arası zincir boşlukları arttığı ve membran daha fazla şiştiği için su ile birlikte diğer bileşenler de sürüklenmiş, dolayısıyla seçicilik değerleri düşmüştür.

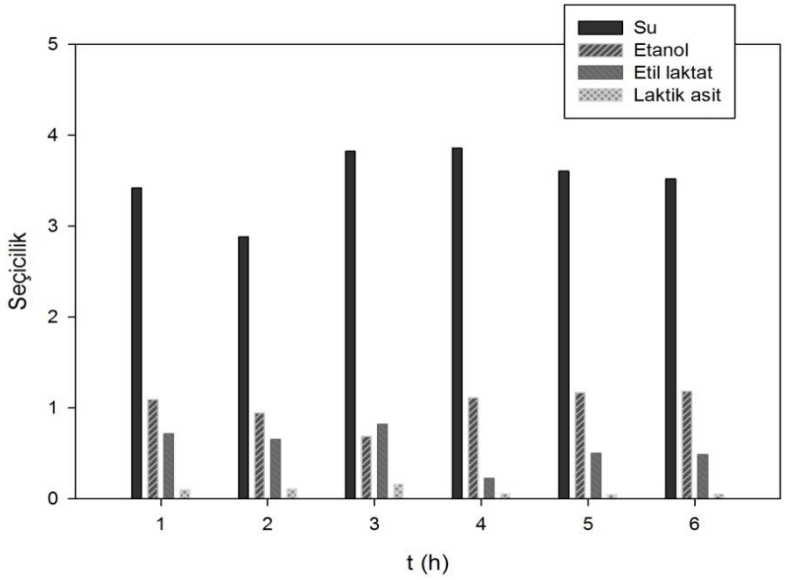


Şekil 4.33. Sıcaklığa bağlı su seçicilik değerleri (M=1)

Pervaporasyon çalışmalarında sıcaklık çoğunlukla akı değerini arttırırken seçicilik değerlerini düşürür. Çünkü akının artması membranın şişmesinden veya membran boyunca itici gücün artmasından kaynaklanmaktadır. Bahsedilen tüm bu etkilerde membranın seçici geçirgen özelliği azalmaktadır. Çünkü pervaporasyonda gözeneksiz membranlar kullanılmaktadır ve sıcaklıkla polimerler arası boşluklar büyüyüp daha büyük maddelerin geçmesine de olanak sağlamaktadır.

Yine yüksek sıcaklıklarda maddelerin buhar basınçlarının artması, difüzyon hızlarının artması itici gücü arttırdığı için artan boşluk hacmi ile birlikte diğer maddelerin sürüklenmesi de gerçekleşmektedir (Praptowidodo, 2012). Şekilde bu durumlara örnek görülmektedir.

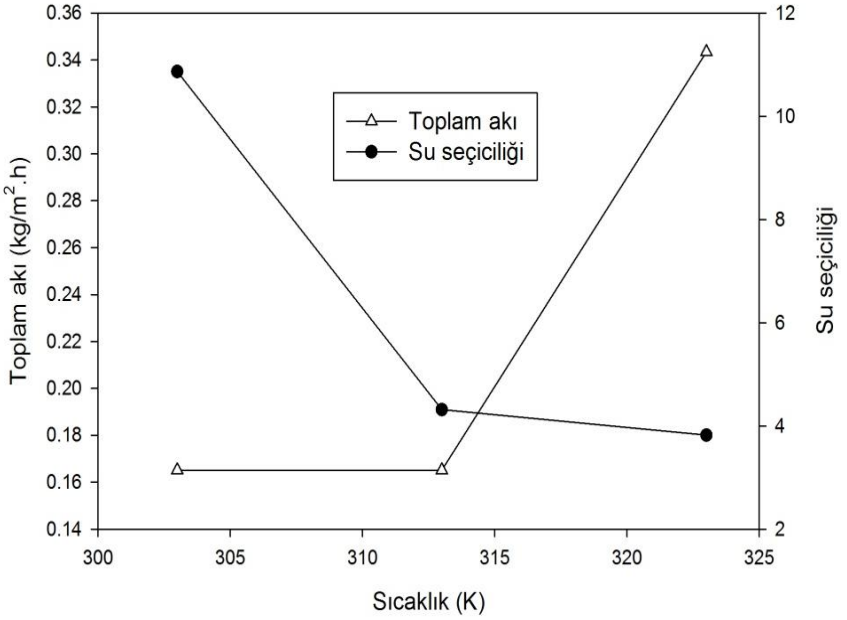
Şekil 4.34'de ise 323 K, M=1 oranında TL1 enzimi ile yüklü membranla yapılan PVBCMR deneyinde elde edilen zamana bağlı tüm maddelerin seçicilik değerlerine yer verilmiştir.



Şekil 4.34. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (323 K, M=1, TL1)

Şekil 4.34'de görüldüğü gibi su seçicilik değerleri neredeyse sabit bir değerde seyretmektedir. Ayrıca membran yüksek sıcaklıkta şiştiği için diğer bileşenlerin seçicilikleri de neredeyse bire yakındır.

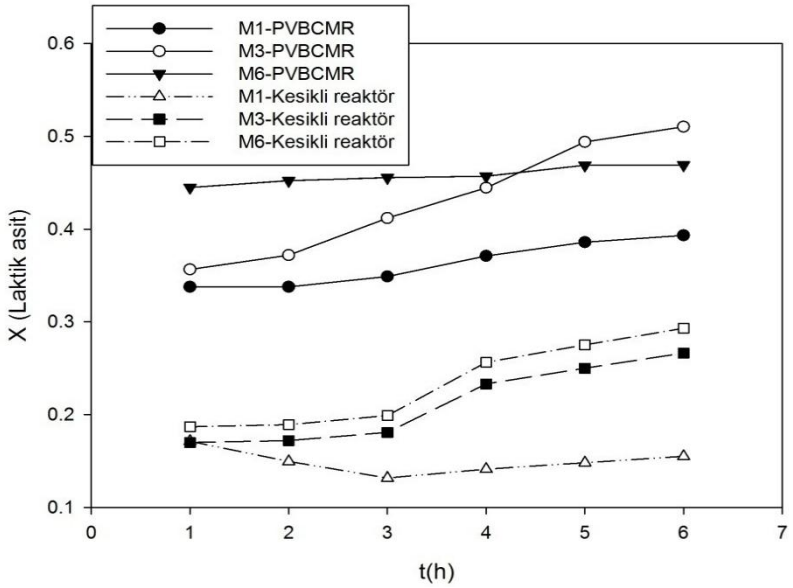
Şekil 4.35'de görüldüğü gibi daha önce yapılan deneylerden de gözlemlendiği gibi sıcaklık artışı toplam akı değerini arttırırken su seçicilik değerlerini azaltmıştır. Ayrıca Calb enzimiyle karşılaştırıldığında çok daha düşük seçicilik değerlerinin gözlemlendiği ve membranın yüzey hidrofobitesinin değiştiğinden dolayı diğer bileşenlerin geçişlerine daha çok izin verildiği görülmektedir.



Şekil 4.35. Sıcaklığa bağlı akı-seçicilik değişimi (323 K, M=1, TL1)

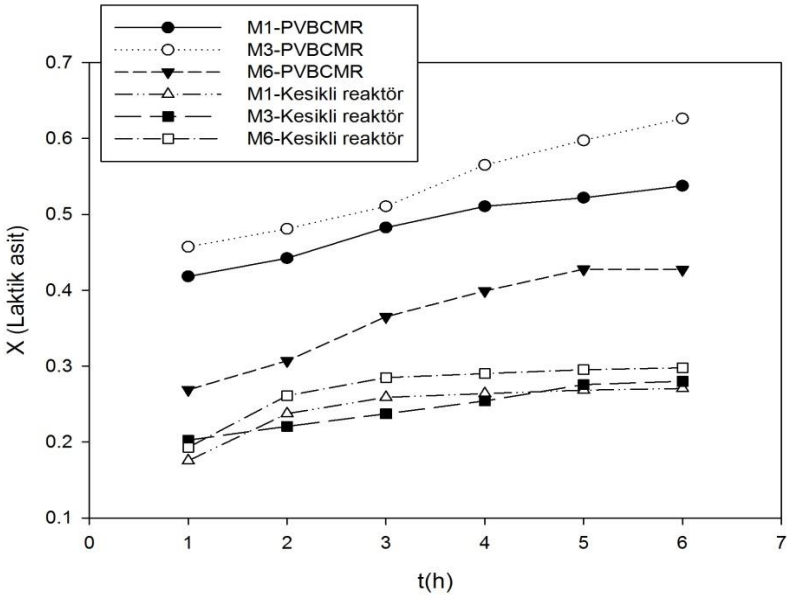
4.1.4.2. Molar besleme oranının laktik asit dönüşümüne ve ayırma performansına etkisi

Şekil 4.36, 4.37 ve 4.38'de görüldüğü gibi tıpkı Calb enzimi gibi bu enzimde de molar oranın M=6 değerine çıkması dönüşüm değerlerini düşürmüştür. Bu enzim türünde de yine inhibisyondan söz etmek mümkündür. Ayrıca, M=6 yükleme oranında oluşan su konsantrasyonu düşük olduğundan dolayı membran boyunca itici güç azalmış ve membrandan daha az su geçirilmiştir. Dolayısıyla daha az su ortamdan ayrıldığı için dönüşümün düşük olması beklenebilir bir sonuçtur. Çünkü M=6 oranında ortamda suyun az olması membranın yeterince şişmemesine sebep olmuştur.



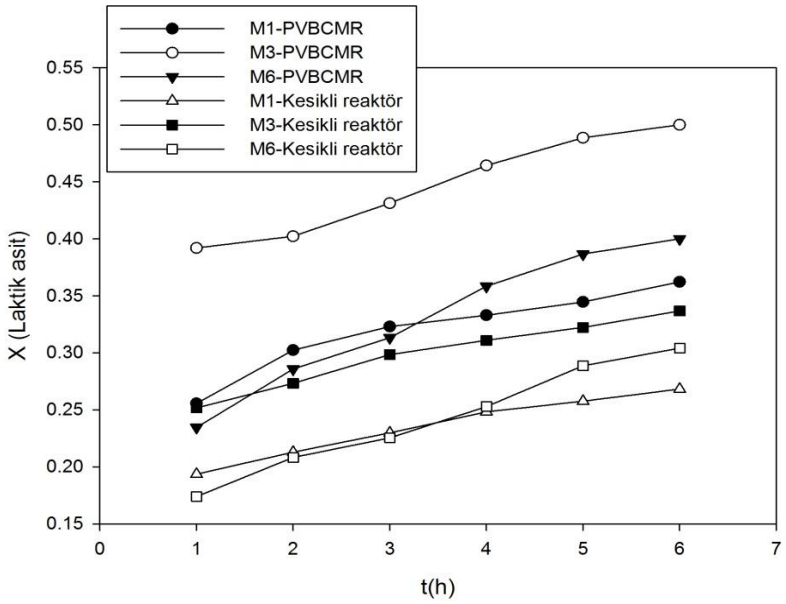
Şekil 4.36. TL0,5 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303 K)

En yüksek dönüşüm değerleri yine M=3 besleme oranında PVBCMR'de görülmüştür. Şekil 4.36'de yine PVBCMR'de M=6 yüklemede zamanla neredeyse dönüşümün hiç değişmediği görülmüştür. M=3 besleme oranının ise dördüncü saatten sonra ancak daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Calb enzimi ile karşılaştırıldığında düşük enzim yükleme oranlarında yine bir dengesizlik söz konusudur.



Şekil 4.37. TL1 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303 K)

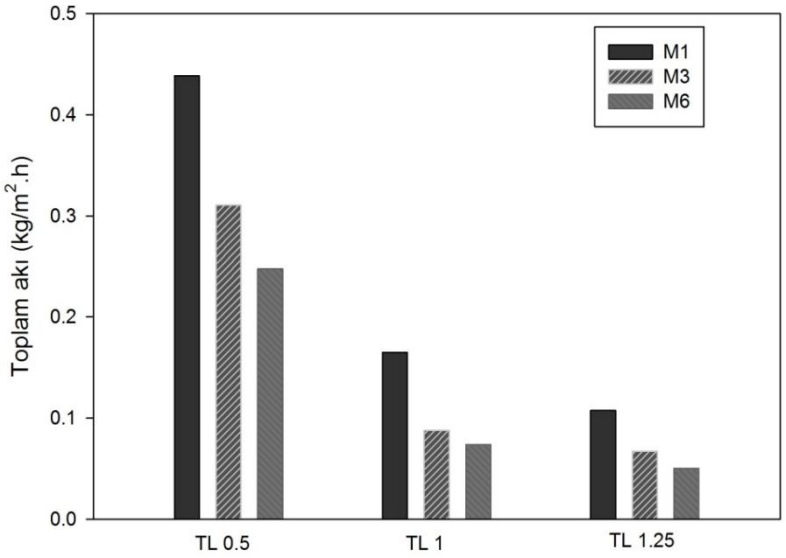
Enzimler için ortamda su bulunması her zaman olumlu bir durum değildir çünkü su da tıpkı alkol ve asit gibi enzimler için inaktivasyon anlamına gelmektedir (Hilal ve diğ, 2004). Bu sistemde kullanılan laktik asit %80 lik olduğu için reaksyion başlangıcından beri ortamda su bulunmaktadır. Ancak ortamda su bulunmaması da reaksiyonun verimi için uygun değildir. Çünkü laktik asit susuz ortamda laktolaktik asitlere (Tanaka ve diğ., 2002) dönüşebilmektedir. Ortamda su bulunursa tekrar serbest asitlere dönmektedir. Dolayısıyla bu sistem suyun tamamını bir anda çekmeyerek, ortamda su bulundurarak ancak membran hidrofilitesinden dolayı bu suyun inhibisyona neden olmayacak derecede tutulmasından dolayı laktik asit esterleşmesinde kullanılmak için uygundur. Dolayısıyla Şekil 4.37'de görüldüğü gibi M=1 ve M=3 alkol:asit oranı bu enzim türü ve bu reaksiyon için uygundur. Ancak enzimlerin fazla yüklenilmesi durumunda hem enzimin yüksek hidrofobitesinden dolayı membranda kümeleşmeler meydana gelmekte (SEM) , hem de su akısı azaldığı için dönüşümde düşmeler meydana gelmektedir.



Şekil 4.38. TL1,25 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303 K)

Hatta bu düşüşler o kadar fazladır ki Şekil 4.38'de görüldüğü gibi neredeyse çok yüksek ve düşük molar beslemelerde kesikli reaktörlerle aynı sonuçlar elde edilmektedir.

Şekil 4.39’ da TL0,5 ile yapılan deneylerden elde edilen akı sonuçları farklı molar besleme oranlarında 303 K’de yapılan reaksiyonlara göre değerlendirilmiştir. Beslemede su konsantrasyonu düştükçe akının düştüğü görülmüştür. Yani molar besleme konsantrasyonu arttıkça akı azalmaktadır. Çünkü alkol oranı fazla ancak asit oranı azdır ve başlangıçta asitle beslenen su miktarı da düşüktür.

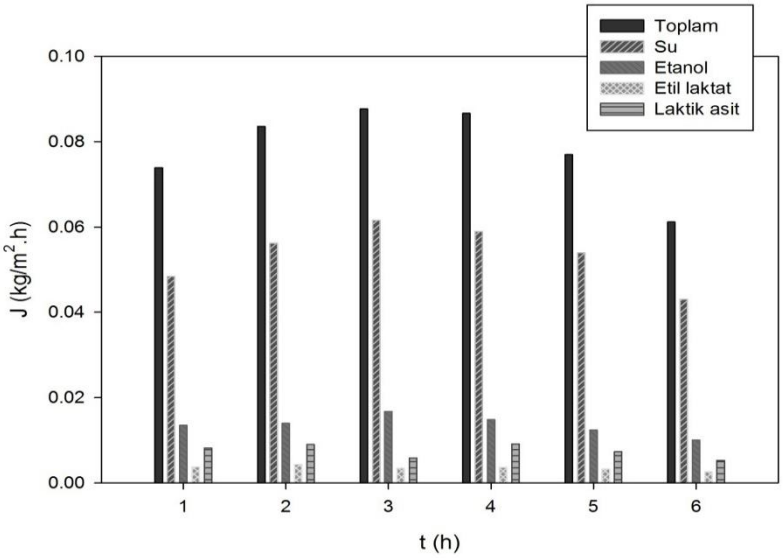


Şekil 4.39. Molar besleme oranının toplam akıya etkisi (T=303 K)

Reaktörde su konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa membran şişmesi o kadar fazla olacak ve bileşenler membrandan o kadar kolay geçecektir. Yüksek hidrofiliteye sahip aljinat membranda bu nedenle su konsantrasyonu azaldıkça akılar düşmüştür.

Şekilde membranda enzim yükleme oranı arttıkça elde edilen akıların azaldığı görülmektedir. Örneğin üçüncü saatte M=1 oranlarında TL0,5 ile 0,44 kg/ m^2.h akı elde edilirken TL1’de 0,165 kg/ m^2.h TL1,25’de ise 0,108 kg/ m^2.h değerleri elde edilmiştir. Bu düşüşün nedeni enzimlerin hidrofobik bir yapıya sahip olduğu için membran yüzeyini hidrofobik bir hale getirmesi ve membranın suya ilgisinin azalması olarak yorumlanabilmektedir (Hilal ve diğ., 2004).

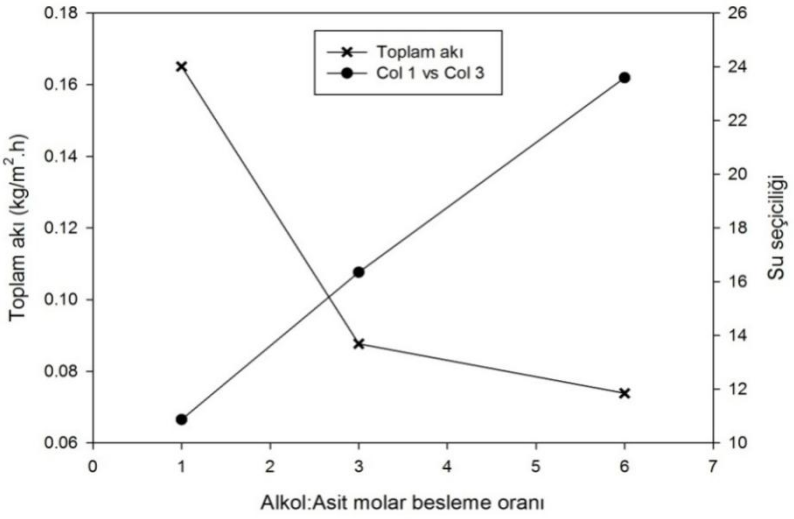
Şekil 4.40 da ise TL1’de M=3 yükleme oranında 303 K’de tüm bileşenlerin akısı zaman bağlı görülmektedir.



Şekil 4.40. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (T=303 K, TL1, M=3)

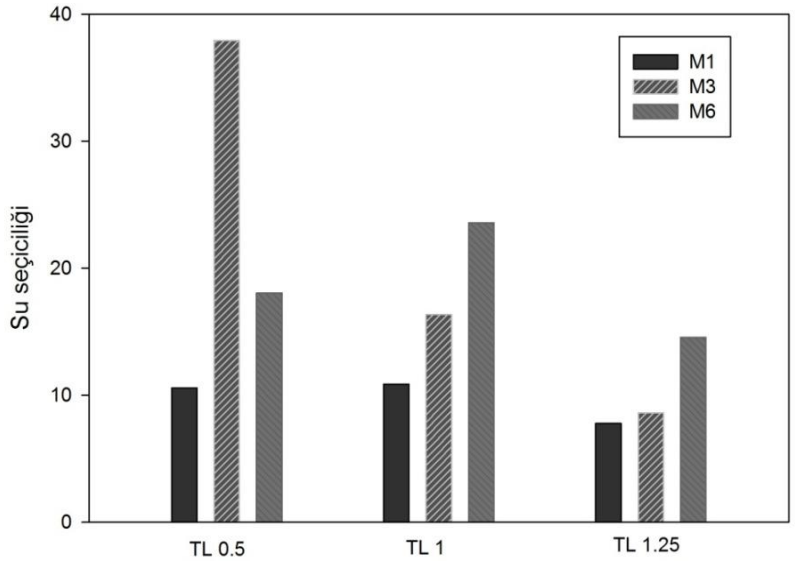
Zamana bağlı değerlendirildiğinde ilk üç saat akılar artmış sonra yine azalmaya başlamıştır. Bu deney sistemi için bu durum artık olağan bir durumdur. En yüksek akı değeri ise suya aittir.

Bir önceki bölümde anlatıldığı gibi pervaporasyon deneylerinde genellikle akı artarken seçicilik, seçicilik artarken de akı azalmaktadır. Yani akıyı arttıran faktörler (sıcaklık, molar besleme oranı gibi) seçiciliği azaltmaktadır. Şekil 4.41'de bu durum görülmektedir.



Şekil 4.41. Molar besleme oranına bağlı akı-seçicilik değişimi (303 K, TL1)

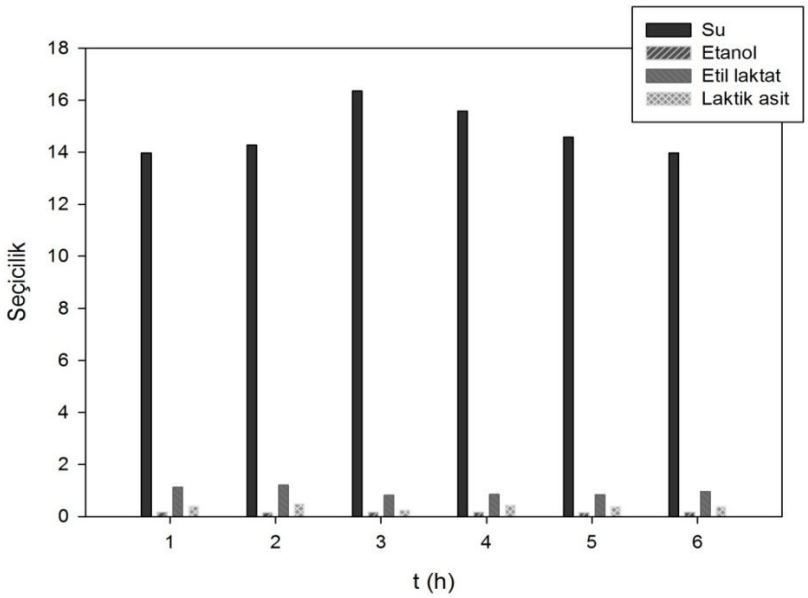
Şekil 4.41'de görüldüğü gibi molar besleme oranı arttıkça seçicilik membran şişmesinden dolayı azalmıştır. Şekil 4.42'de ise en yüksek seçicilik değerleri M=3'de görülmüştür.



Şekil 4.42. Molar besleme oranının su seçiciliğine etkisi (T=303 K)

Bu durumu beslemedeki başlangıçta asitin içinde bulunan su konsantrasyonunun dolayısıyla itici gücün azalmasına bağlamak doğru değildir. Çünkü bu durumda M=6 yüklemede daha yüksek seçicilikler görülmesi gereklidir. TL enzimi Calb enziminin aksine kümeleşme eğilimi gösterdiği, sıcaklığa ve molar beslemeye daha duyarlı olduğundan karşılaştırmak mümkün değildir. Çünkü düşük yükleme oranlarında Calb daha tutarlı sonuçlar vermektedir.

Şekil 4.36 (dönüşüm-zaman) grafiğine bakıldığında M=3 molar beslemedeki dönüşümün ilk 4 saatte M=6'dan daha düşük olduğu görülmüştür. Dolayısıyla su konsantrasyonu M=3 de ilk 4 saatte daha düşüktür.

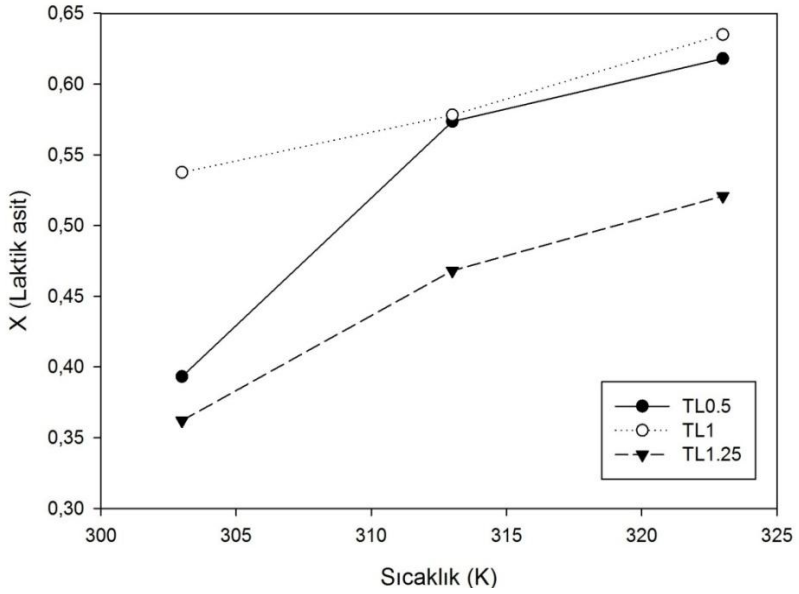


Şekil 4.43. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (303 K, TL 1, M=3)

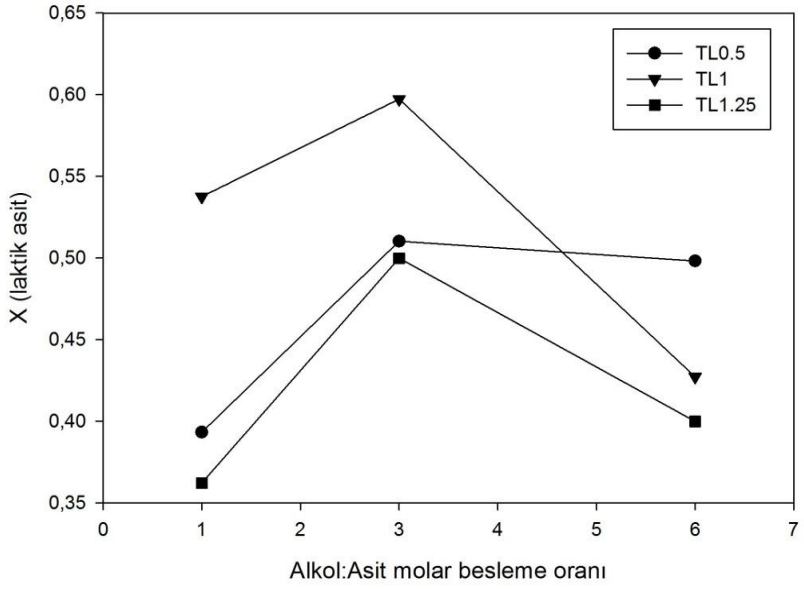
Şekil 4.43'e bakıldığında seçicilik değerlerin pek dalgalanma olmadığı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi neredeyse seçicilik sabitlenmektedir. Ayrıca şekile bakıldığında su seçiciliğinin diğer bileşenlere göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Su'dan sonra en yüksek seçicilik değeri etil laktat'a aittir.

4.1.4.3. Enzim yükleme oranının membran performansına etkisi

Sıcaklık, molar besleme ve enzim yükleme oranları her koşulda değerlendirilmiştir. Sonuç olarak düşük sıcaklıklarda TL enziminin sistemde kullanılmasının uygun olduğu, en iyi yükleme oranının TL1 olduğu en yüksek dönüşüm ve seçicilik değerlerinin bu oranda alındığı görülmüştür. Şekil 4.44'de görüldüğü gibi M=1 beslemede yüksek sıcaklıkta (313 K ve 323 K) TL0,5 ve TL1 in benzer sonuçlar aldığı dolayısıyla düşük enzim miktarı ile de çalışılabileceği görülmüştür.



Şekil 4.44. Sıcaklığa bağlı enzim yükleme oranının dönüşüme etkisi (M=1)



Şekil 4.45. Molar besleme oranına bağlı enzim yükleme oranının dönüşüme etkisi(303 K)

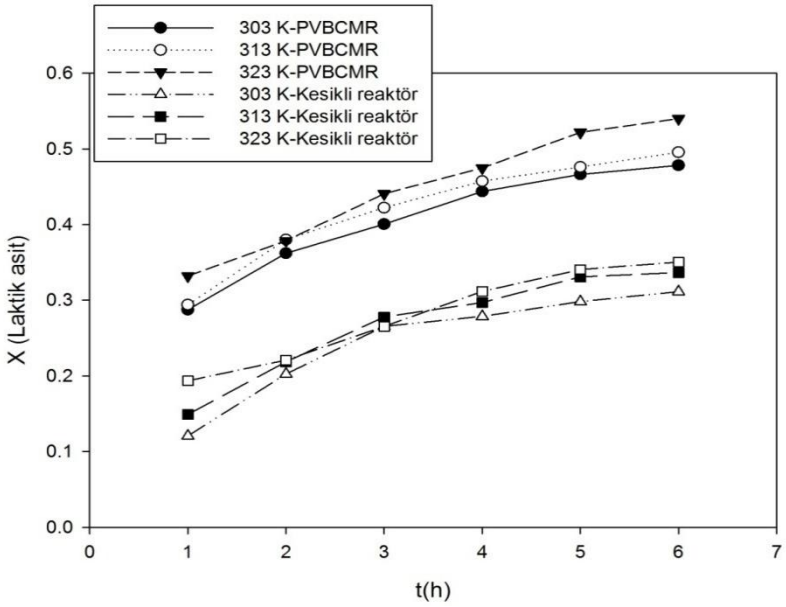
Şekil 4.45'de ise en iyi molar besleme oranının M=3 olduğu görülmüştür. TL0,5 ve TL1,25'in M=1 ve M=3'de benzer sonuçlar verdiği dolayısıyla eğer düşük besleme oranlarında çalışılacaksa enzimin fazla yüklemeye gerek olmadığı ve TL0,5 in yeterli olduğu görülmüştür.

4.1,5. Palatase 20000 L ile yapılan deneyler

Rhizomucor miehei mikroorganizmasından elde edilen bu enzim de esterleşme reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Deneyler hem tasarlanan yeni PVBCMR sisteminde hem de membranların parçalanarak kullanıldığı kesikli sistemde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Membranlar kullanılan enzimlerin isim kısaltmaları ve miktarları ile kodlanmıştır. Örneğin; RM=1 kodlamasında "RM" kullanılan enzim "1" ise membrana eklenen gram miktarıdır.

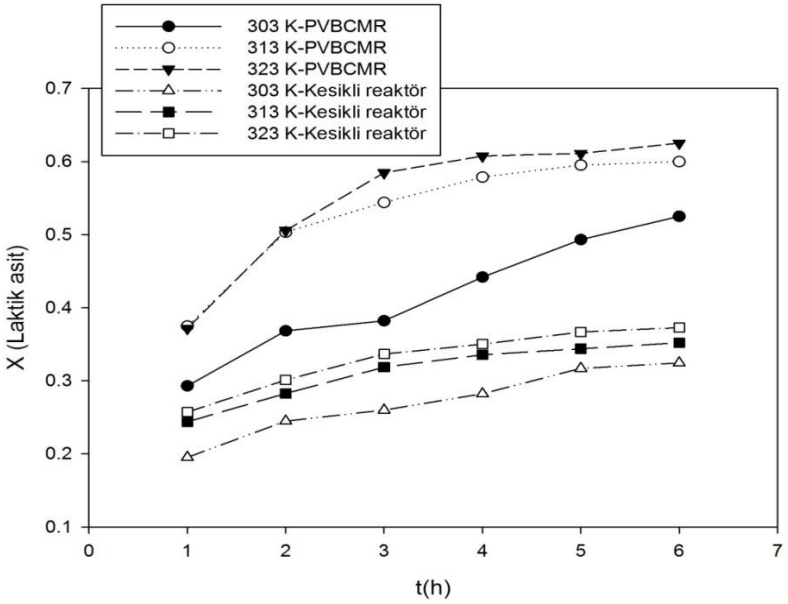
4.1,5.1. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne ve ayırma performansına etkisi

Diğer enzim türlerinde olduğu gibi sıcaklıkla birlikte laktik asit dönüşümü de artmıştır. TL enziminden farklı olarak RM enziminde de Calb'da gözlendiği gibi kesikli ve PVBCMR sistem dönüşümleri arasında Şekil 4.46'de gözlemlenebildiği gibi belirgin farklar görülmektedir.



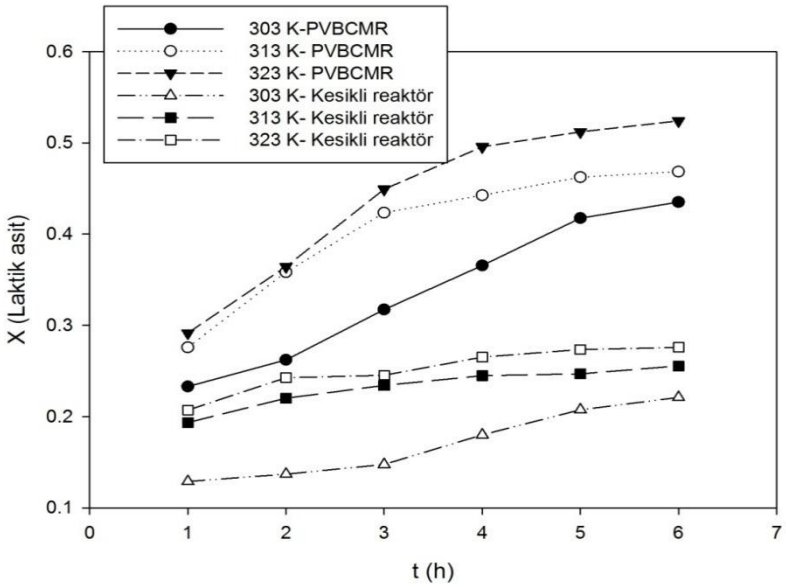
Şekil 4.46. RM0,5 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1)

Reaksiyonun ilk beş saatte kararlı duruma geldiği hem kesikli reaktörde hem de sistemde görülmektedir. Şekil 4.47 ve 4.48'de görüldüğü gibi 313 K ve 323 K sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Her üç şekil incelendiğinde en yüksek dönüşümün RM=1 ile elde edildiği gözlemlenmiştir.



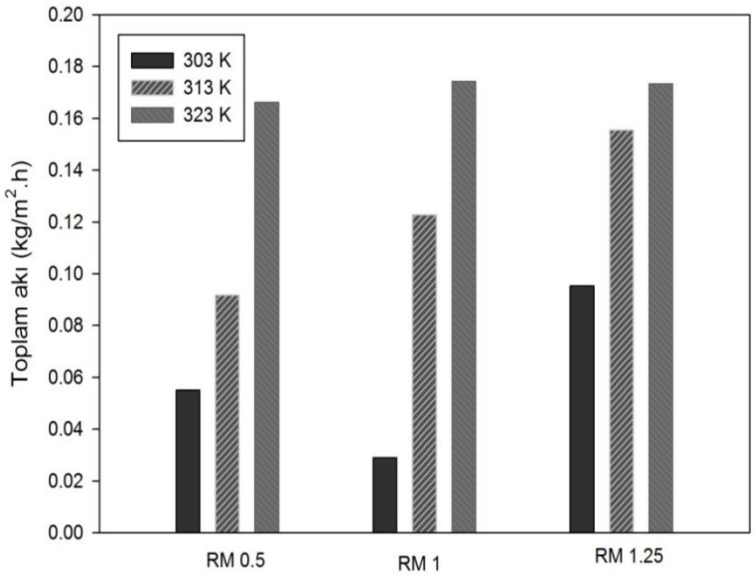
Şekil 4.47. RM=1 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1)

Dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda optimum RM yükleme oranının RM=1 olduğu görülebilmektedir. Sistem dönüşümlerinin kesikli dönüşümlerden daha yüksek olması beklenen ve istenen bir durumdur. Çünkü sıcaklık arttıkça hem reaksiyon hızı artacak, hem de membranın geçirgenliği artarak reaksiyon ortamından su çekiş hızı artacaktır. Dolayısıyla denge reaksiyonunda dönüşümün artması beklenmektedir. Kesikli reaksiyonda ise reaksiyon kısa sürede gerçekleşmesine rağmen yine dönüşümün zamanla arttığı görülmüştür. Bu durumda kullanılan katalitik membranın biyokatalitik etkiye sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca hidrofilik membran reaksiyon gerçekleştikçe kesikli reaksiyonda oluşan suyu çekerek dolaylı olarak yine dönüşümü arttırmaktadır. Bilindiği gibi enzim katalizli klasik reaksiyonlarda, reaksiyon geç başlayıp 24-48 saat arası sürelerde kararlı duruma gelmektedir.



Şekil 4.48. RM=1,25 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1)

Daha önceki bölümlerde de de açıkça anlatıldığı gibi hem polimerlerin zincir etkileşimlerinden hem de reaktanların difüzyon hızlarının ve kimyasal etkileşimlerinin artmasından dolayı sıcaklık arttıkça akı değerleri Şekil 4.49'da görüldüğü gibi her üç yükleme oranında da artmakttığı şekilde görülmektedir.

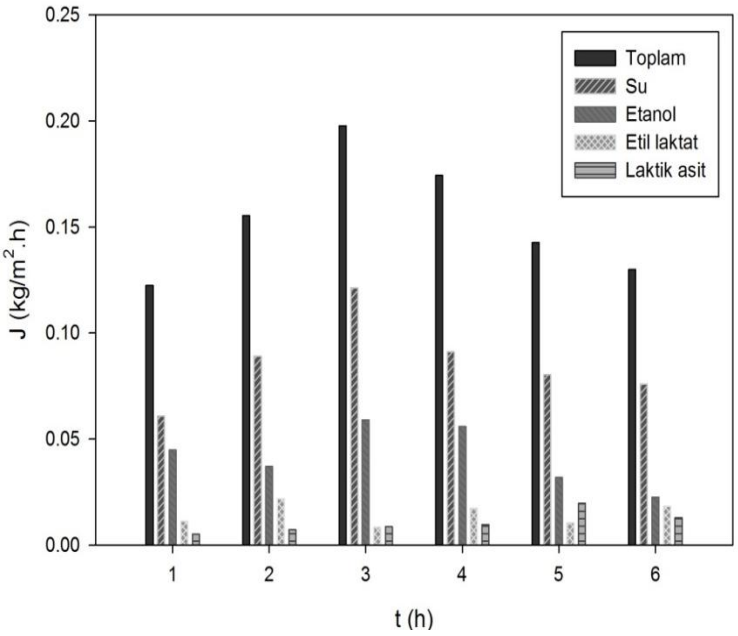


Şekil 4.49. Sıcaklığa bağlı bileşenlerin akı değişimi (M=1)

En yüksek akı değerleri RM=1 membranında görülürken daha düşük ve yüksek yüklemelerde akı düşmektedir. Bunun muhtemel nedeni yüksek yüklemede

hidrofobik enzimlerin membrana hidrofobik özellik kazandırarak yüzeyde su tutunmasını engellemesidir. Düşük enzim yükleme oranlarında ise enzimlerin substarata yetmemesinden dolayı reaksiyonu yeterince katalizleyememesine bağlı olarak dönüşümün düşük olması dolayısıyla oluşan su miktarının da düşük olmasıdır.

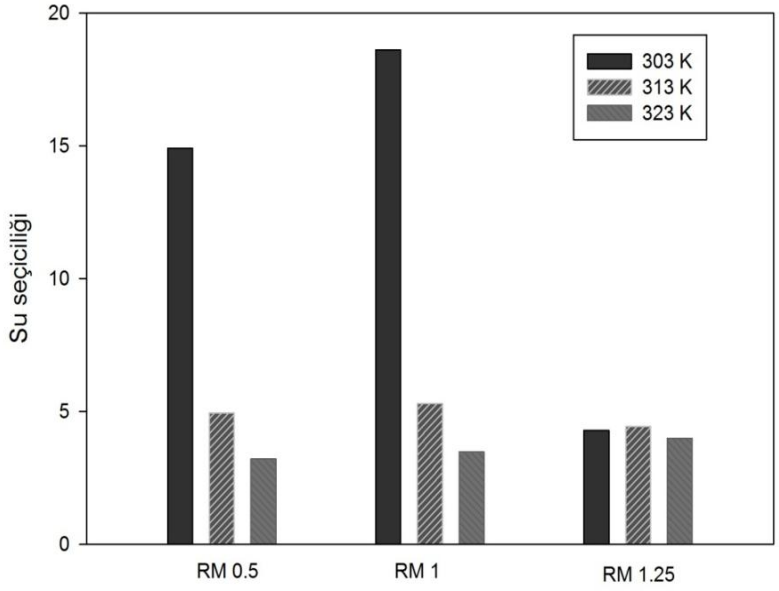
Şekil 4.50'de dönüşümlerin maksimum eğimle arttıkları saatler olan 3-4 saatleri arasında su oranının artışına bağlı itici gücün artmasından dolayı akı değerleri en yüksek değerlerde görülmektedir. Bu noktadan sonra hem dönüşüm artışının azalması hem de suyun sürekli, seçici olarak ortamdan ayrılmasına bağlı olarak akı değerleri düşmüştür.



Şekil 4.50. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (323 K, M=1, RM=1)

Şekil 4.51'de sıcaklığın seçicilik üzerine etkisi görülmektedir. Şekilde yükleme oranlarının da sıcaklık değiştikçe performans üzerine etkisi net olarak görülmektedir. Düşük sıcaklıkta RM0,5 ve RM 1 enzimli membranlarla daha yüksek su seçiciliği değerleri elde edilmiştir. Her üç yükleme oranında da sıcaklık artışı seçiciliği olumsuz etkilemiştir. Sadece RM 1,25 membranında sıcaklığın seçicilik üzerine etkisinin çok fazla olmadığı görülmektedir. Düşük sıcaklıkta bile düşük seçicilik değerleri elde edilmiştir.

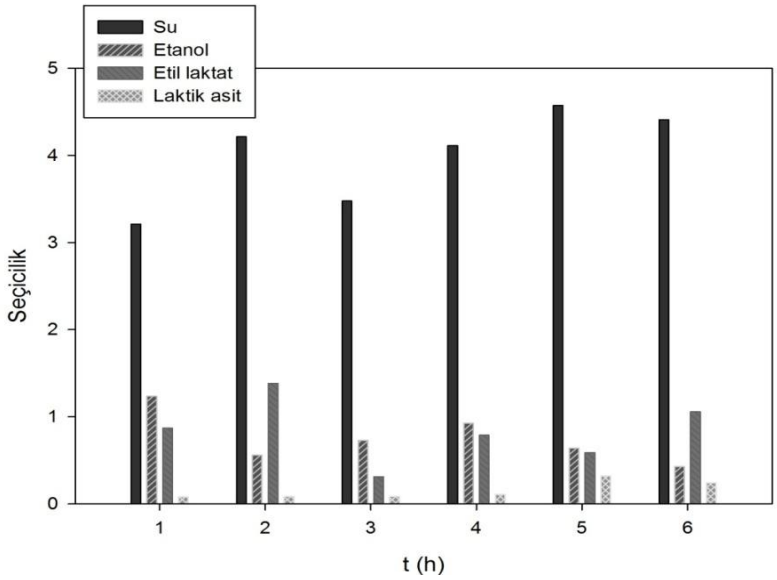
Membranın hidrofilik-hidrofobik dengelerinin yükleme oranından dolayı değişmesi olarak enzim yükleme oranına bağlı olarak seçicilikteki keskin dalgalanmasının nedeni olabilir. Örneğin aşırı yüklemenin yüzeyi hidrofobitesini arttırıp akının düşmesine neden olduğu belirtilmiştir. Akıdaki düşmeler genellikle seçiciliği arttırmaktadır ve bu nedenle literatürde hidrofilik membranlar hidrofobik malzemelerle modifiye edilmektedir. Ancak aşırı yükleme ile birlikte aglomerasyonların ve seçici olmayan bölgelerin oluşması SEM görüntülerinden gözlenmiştir. Bu nedenle seçicilik değerlerinin de düşmesi beklenen bir durumdur. Tüm bu değişkenler göz önüne alındığında seçicilikte dalgalanmaların olması kaçınılmaz bir durumdur. RM enzimlerinin sıcaklığa Calb enziminden daha duyarlı olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.51. Sıcaklığa bağlı bileşenlerin seçicilik değişimi (M=1)

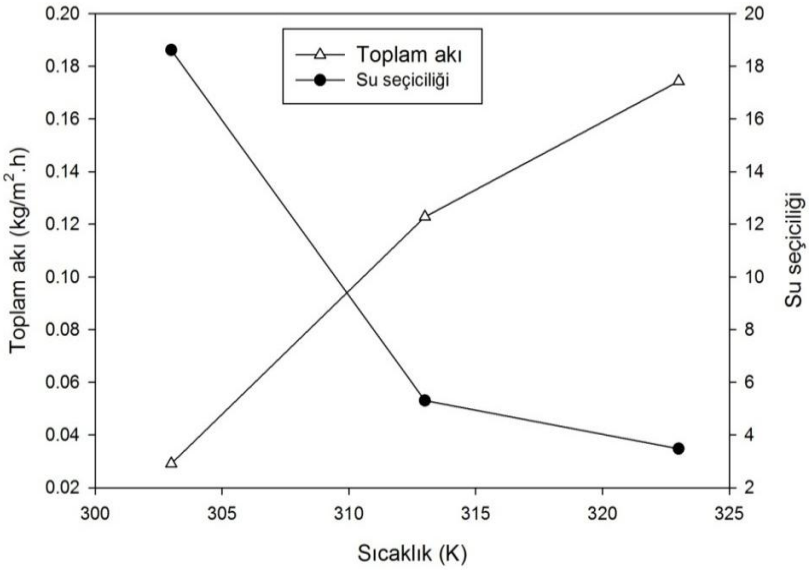
Sıcaklıkla artan faktörlerden biri bileşenlerin buhar basıncı ve artan itici güçtür. Bu durumda, reaktörde artan buhar basıncı, vakum basıncı sabit olduğu için membranın tarafları arasındaki basınçla yönlendirilen itici gücü arttırmaktadır. Böylece başta etanol olmak üzere kinetik çapı sudan daha büyük olan asit ve esterin de gözeneklerden geçişi kolaylaşmıştır (Sekulic, 2005).

Şekil 4.52'de görüldüğü gibi tüm maddelerin seçicilik değerlerinde dalgalanmalar görülmektedir. En yüksek seçicilik değeri suya ait olmasıyla birlikte saatlere göre etanol etil laktat seçicilikleri değişmektedir.



Şekil 4.52. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (323 K, M=1, RM=1)

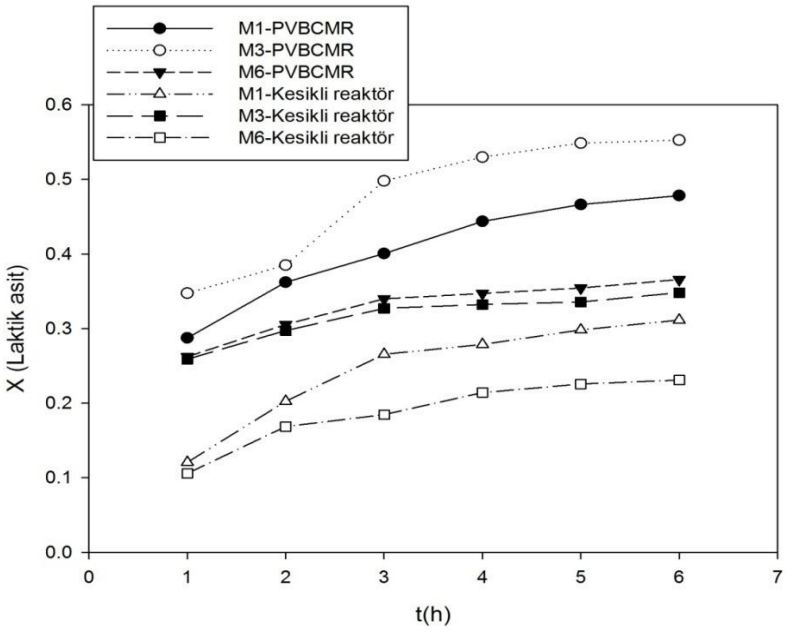
Aynı dalgalanma suyun seçicilik değerlerinde de olmasına rağmen de bu iniş-çıkışların $\pm$0,8 dolaylarında olduğu görülmüştür. Şekil 4.53'den de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça akı değerlerini arttıran faktörler seçicilik değerlerini azaltmaktadır. Örneğin sıcaklıkla artan polimerlerin zincir hareketleri molekülseller arası boşlukların genişlemesine ve su ile birlikte diğer bileşenlerin de sürüklenmesine neden olmuştur (Praptowidodo, 2012).



Şekil 4.53. Sıcaklığa bağlı akı-seçicilik değişimi(M=1)

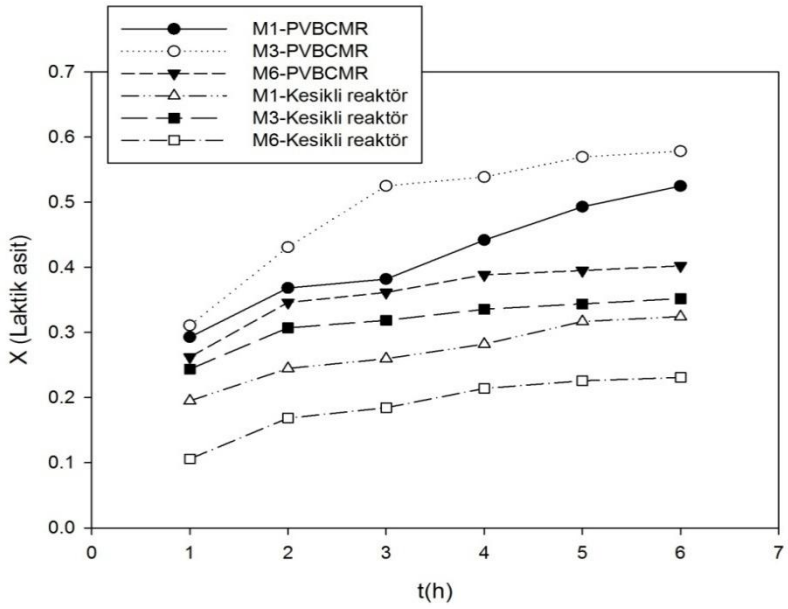
4.1,5.2. Molar besleme oranının laktik asit dönüşümüne ve ayırma performansına etkisi

Şekil 4.54'de RM0,5 enzimi ile yapılan deneylerin laktik asit dönüşüm sonuçları verilmiştir.



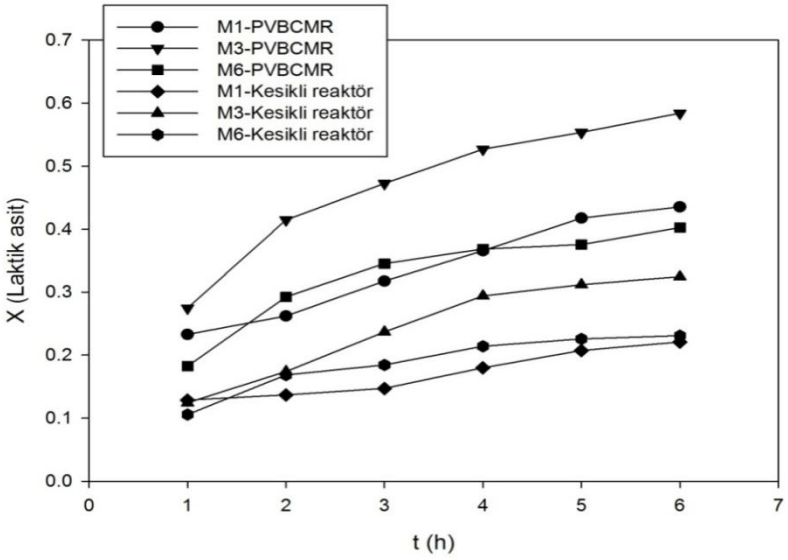
Şekil 4.54. RM0,5 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303 K)

Calb ve TL enzimlerinin kullanıldığı PVBCMR sitemlerinde olduğu gibi RM türünde de en yüksek dönüşüm M=3 besleme oranında gerçekleşmiştir. Eş molar besleme oranı M=6 besleme oranından daha iyi dönüşüm değerleri vermektedir. M=6 besleme oranında ise kesikli reaksiyonla hemen hemen aynı sonuçlar alınmıştır. Dolayısıyla RM enzimini düşük yükleme oranlarında M=3 besleme oranı ile çalıştırmak daha uygun görülmektedir. Çünkü etanol fazlasında inhibisyon gözlenmektedir.



Şekil 4.55. RM=1 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303 K)

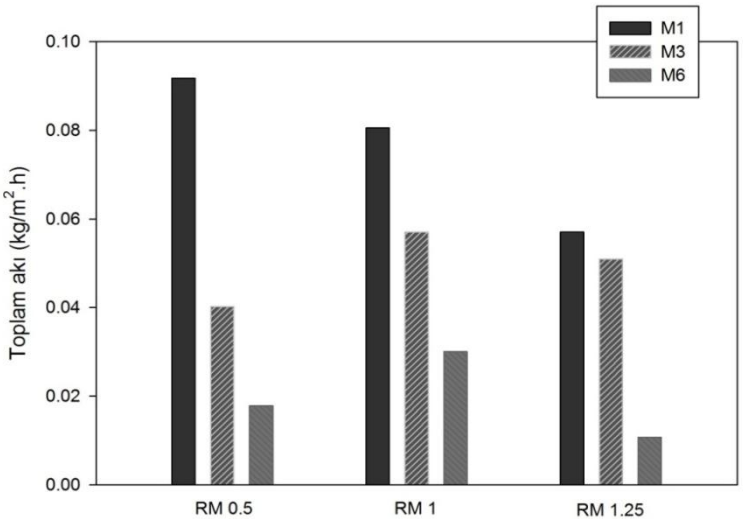
Şekil 4.55'de ise RM=1 yükleme oranı ile yapılan deney sonuçları görülmektedir. Grafiğe göre en yüksek sonuç yine M=3 besleme oranında görülürken M=1 ve M=6 sonuçları ilk üç saat birbirine yakındır. Ancak burada da inhibisyonun etkisi açıkça görülmektedir. Kesikli reaksiyonda da inhibisyonun etkisini görmek mümkündür. Şekil 4.56'da ise RM=1,25 yüklemeli membranla elde edilen sonuçlara yer verilmiştir. Bu grafikte M=1 ve M=6 membranlarının dönüşümlerinin oldukça düşük olduğu ve en başarılı sonucun açık farkla M=3 membranı ile elde edildiği görülmektedir. Görüldüğü gibi yükleme oranının artması enzimde performans düşüklüğüne sebep olmuştur.



Şekil 4.56. RM=1,25 Molar besleme oranının dönüşüme etkisi (T=303 K)

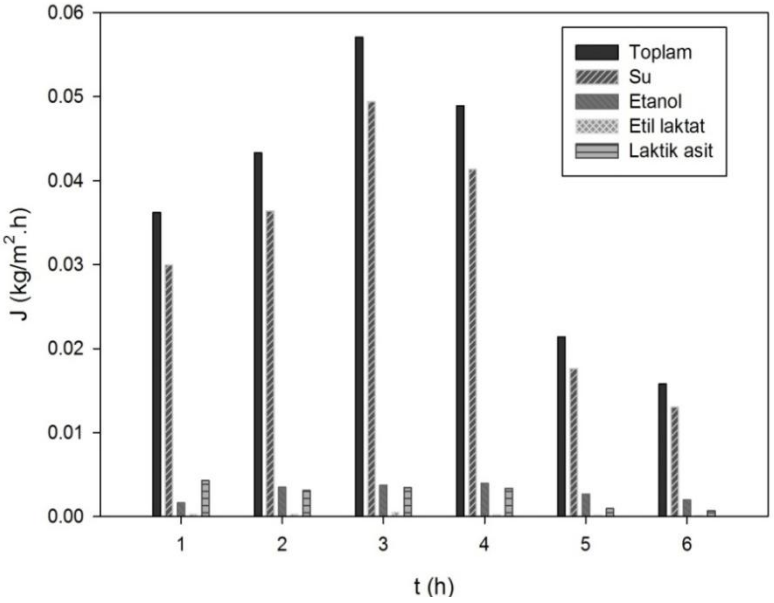
Bu enzimle de yüksek yüklemede çalışmaya gerek yoktur. Şayet yüksek yükleme oranlarında çalışılacaksa M=3 ve M=6 besleme oranlarında çalışmak doğru değildir.

Şekil 4.57'de görüldüğü gibi en yüksek akı değerleri M=1 besleme oranında elde edilmiştir. Çünkü diğer bölümlerde de bahsedildiği gibi beslemede alkol miktarı arttıkça su konsantrasyonu azalmıştır. Konsantrasyon gradientine bağlı olarak ayırmanın yapıldığı bu sistemde akının beslemedeki alkol oranı arttıkça azalması beklenen bir durumdur.



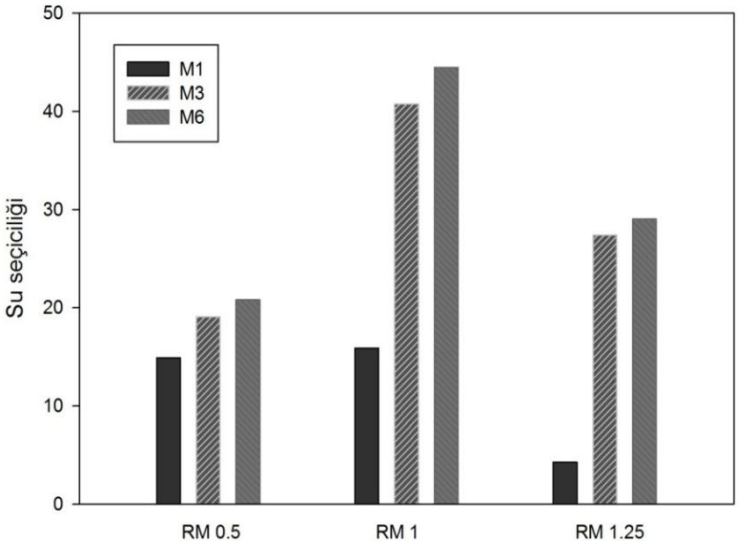
Şekil 4.57. Molar besleme oranının toplam akıya etkisi (T=303 K)

Şekil 4.58'de görüldüğü gibi yine üçüncü saatte membranın şişmesi en yüksek olduğu için hem toplam hem de su akı oranı en fazladır.



Şekil 4.58. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (T=303 K)

Şekilde ayrıca M=3 besleme oranıyla yapılan deneylerde membrandan etil laktatın çok az geçtiği görülmüştür. Ama etanol ve laktik asit geçişine rastlanmaktadır. Şekil 4.59'da sabit sıcaklıkta molar besleme oranının seçiciliğe etkisi görülmektedir. Yüksek molar besleme oranlarında daha yüksek seçicilik değerleri elde edildiği görülmüştür.

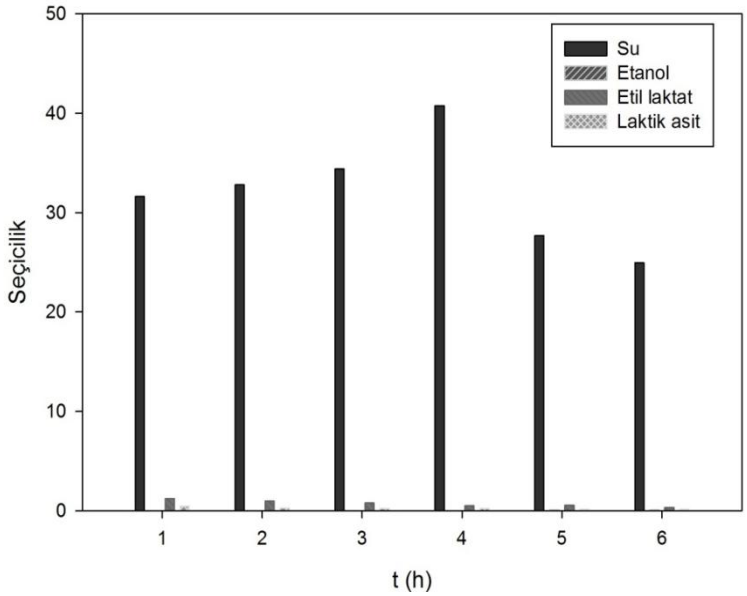


4.59. Molar besleme oranının su seçiciliğine etkisi (T=303 K)

Yüksek su konsantrasyonlarında yani eş molar beslemeye yakın noktalarda membranın yüksek hidrofilik özelliğinden dolayı daha yüksek şişme eğiliminde olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla akının artmasına neden olan polimerler arası zincir boşluklarının genişlemesi seçiciliğin düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle Şekil 4.59 de yüksek molar beslemede toplam su konsantrasyonu az olduğu için seçicilik değerleri daha yüksektir çünkü membran şişmesi kısıtlıdır.

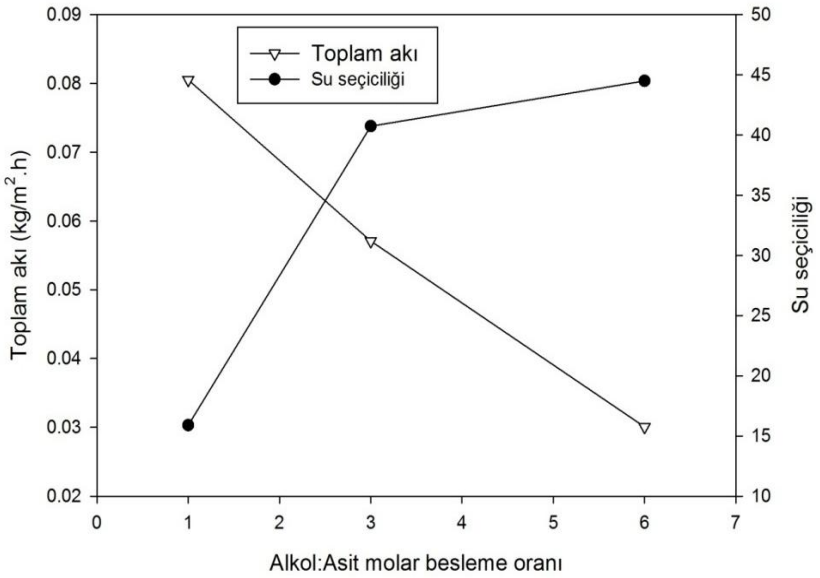
Şekil 4.59'da RM=1 ile yapılan deney sonuçları görülmektedir. RM0,5 ile yapılan deneylerden daha yüksek seçicilikler elde edildiği görülmüştür. RM0,5'te M=6 yüklemede en yüksek seçicilik değeri olarak 21 elde edilirken benzer noktada RM=1 ile 45 seçicilik değeri elde edilmiştir. Bu durumda hidrofobik etkinin membranın şişmesini kısıtlandırdığı ve seçiciliği iyileştirdiğini söylemek mümkündür. Ancak yüksek oranda eklenen enzimin seçicilikte düşmeye neden olduğu görülmektedir.

Şekil 4.60'da 303 K, M=3 oran ve RM=1 deneylerinde zamana bağlı tüm maddelerin seçicilik değeri görülmektedir. En yüksek seçicilik değerinin su olduğu görülürken, akısı çok düşük olan etil laktatın da diğerlerine oranla daha yüksek seçiciliğe sahip olduğu görülmektedir. RM membranının diğer enzimli akı değerleri daha düşük çıkmıştır çünkü RM enziminin hidrofilitesi daha düşüktür. Ancak seçicilik değerleri diğerlerine göre daha yüksektir. Bu sonuçlardan görülebileceği gibi herzaman yüksek hidrofiliteye sahip bir membran yüksek su seçiciliği vermeyebilir. Çünkü aşırı şişme ve seçimsiz bir geçiş söz konusu olacaktır. Bu nedenle yüksek hidrofiliteye sahip bir membranın ayırma performansını iyileştirmek için yüzey hidrofobikleştirme işleminin yapılması daha iyi sonuçlar alınmasına neden olabilir.



Şekil 4.60. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (303K, M=3, RM=1)

Şekil 4.61'de molar besleme oranının akı-seçicilik arasındaki ilişkiyi nasıl etkilediği görülmektedir.

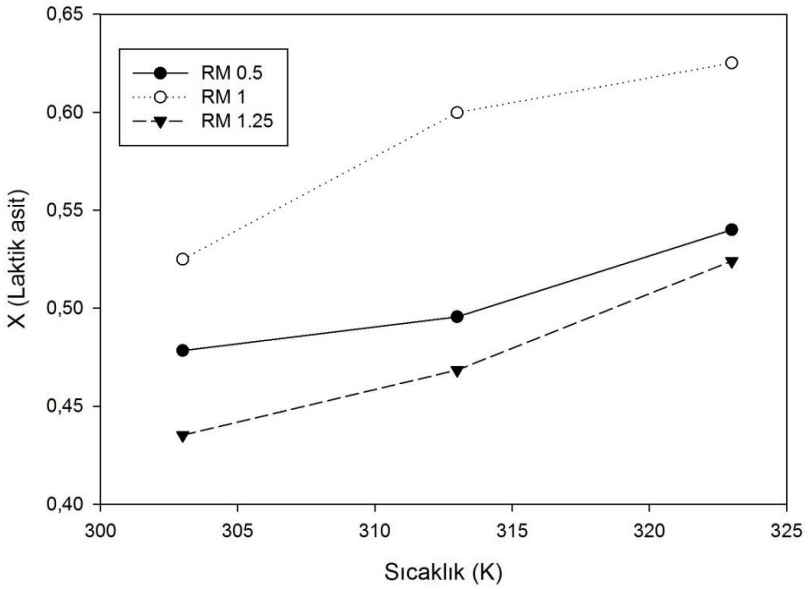


Şekil 4.61. Molar besleme oranına bağlı akı-seçicilik değişimi (303 K, RM=1)

4.1,5.3. Enzim yükleme oranının membran performansına etkisi

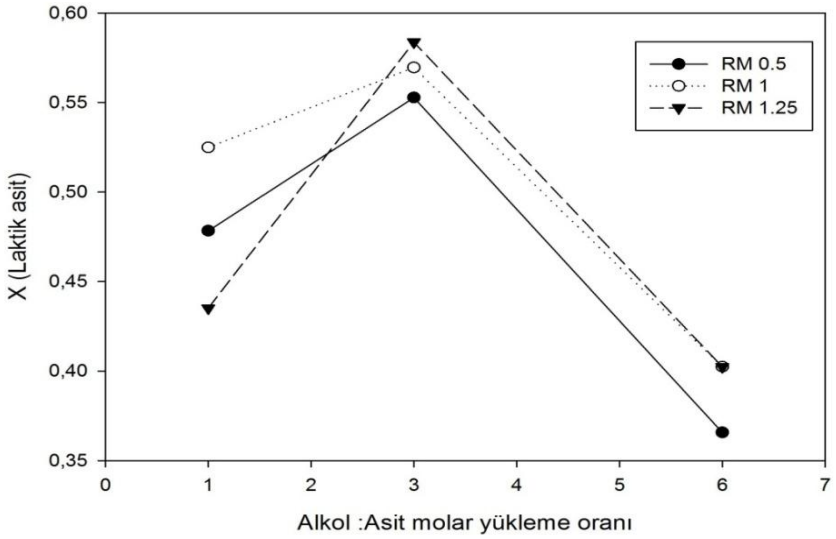
Şekil 4.62'de eş molar besleme oranlarında her üç enzim yükleme oranının da dönüşüme etkisi sıcaklığın fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Bölüm Hem

dönüşüm hem de akı ve seçicilik gibi membranın tüm performans parametrelerinde en iyi değeri RM=1 ile elde edildiği görülmektedir. Dolayısıyla yapılan deneylerde enzimlerin az kullanılması enzim maliyeti açısından önemlidir ve optimum oranla daha yüksek performans değerleri elde edilebildiği görülmektedir.



Şekil 4.62. M=1 besleme oranında enzim yükleme oranının dönüşüme etkisi

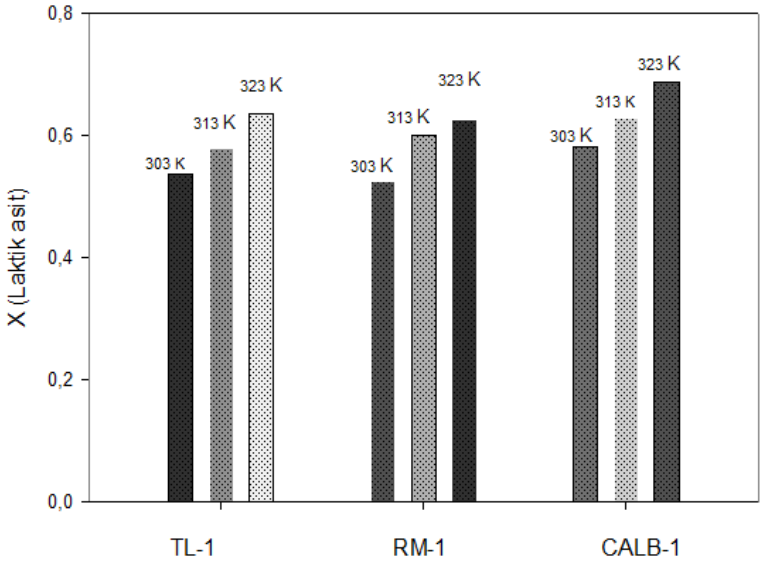
Şekil 4.63'de ise düşük operasyon koşullarında neredeyse oda sıcaklıklarında yapılan deneylerin sonuçları görülmektedir. Her üç enzim yükleme oranlarında da en yüksek dönüşümün M=3 besleme oranı ile elde edildiği görülmektedir. M=3'den sonra en iyi dönüşüm değerleri M=1 ile elde edilmiştir. Diğer enzim türleri gibi bu enzim türünde de alkol inhibisyonu olduğu ve düşük molar besleme oranlarının uygun olduğu açıkça gözlenmiştir.



Şekil 4.63. 303 K sıcaklıkta enzim yükleme oranının dönüşüme etkisi

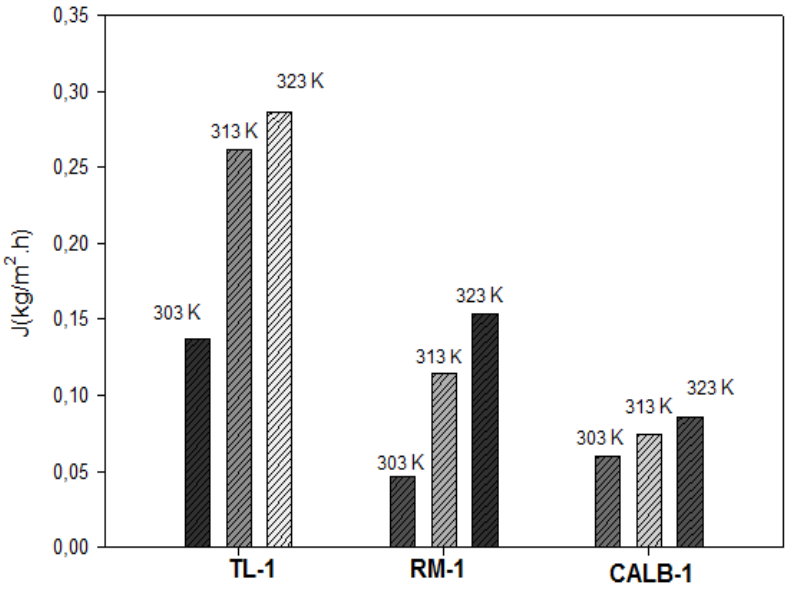
4.1.6. Enzim türlerinin karşılaştırılması

Yapılan deneyler sonucunda her üç enzim türünde de en iyi dönüşüm değerinin 1 (g enzim/19,625 c m^2) membran alanı yükleme oranlarında elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle enzimler bu oranlarda ve M=1 besleme oranlarında yapılan reaksiyonlarla karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.64. Enzim türlerinin laktik asit dönüşümüne etkisi

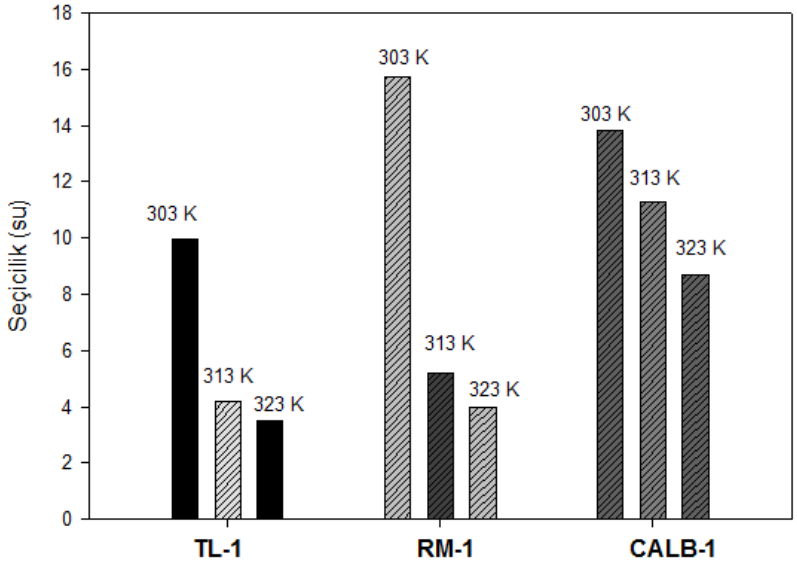
Şekil 4.64'de görüldüğü gibi en yüksek dönüşüm değeri 323 K'de (50 °C sıcaklıkta) Calb enzimi tarafından elde edilmiştir. Zaten literatürde yapılan deneylerde de esterleşmede en yüksek dönüşümlerin Calb türü ile elde edildiği bilgisine ulaşılmaktadır (Torben ve diğ., 2005). Calb1 ile 0,69 laktik asit dönüşümü elde edilirken, TL1 ile 0,64 RM ile ise 0,63 dönüşüm değerleri elde edilmiştir. 303 K'de ise Calb ile 0,582, TL ile 0,54, RM ile 0,525 dönüşümler elde edilmiştir. Eş-molar beslemede hem yüksek sıcaklıkta hem de düşük sıcaklıkta Calb enziminin daha uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 4.65. Enzim türlerinin toplam akıya etkisi

Enzimler protein yapıda malzemeler oldukları için özellikle açık yapılarının hidrofobik olduğu bilinmektedir. Enzimler membranın üst yüzeyine kaplandıkları için membran yüzeyini de hidrofobik hale getirmektedirler. Her lipazın hidrofobitesi türüne göre değişkenlik göstermektedir. Şekil 5.71'den de görüldüğü gibi akı değerleri en yüksek olan lipaz TL'dir. En düşük değerler de Calb lipazında elde edilmiştir. Dolayısıyla Calb'ın suya ilgisinin daha düşük olduğu veya Calb'ın membran hidrofobitesini arttırdığından dolayı aljinatın yüksek hidrofilik özelliğini dengelediği ve membranı daha az şişirdiğini söylemek mümkündür. Çünkü tüm sıcaklıklarda her üç enzim de aynı akı büyüklük sıralamasını vermişlerdir. Her sıcaklıkta TL > RM > Calb olarak akı değerleri sıralanmaktadır.

Akı yüksekliğinin dönüşüme etkisinden tek başına bahsedilemez. Membranın geçirgenliğinin iyi olması dönüşümü arttıracaktır, istenilen de budur ancak bu bileşenlerin içinde su yüzdesi ne kadar fazlaysa o kadar sonuca etkisi artar. TL enziminin akı değerleri yüksektir ancak Şekil 4.66'dan da görüldüğü gibi seçicilik değerleri düşüktür.

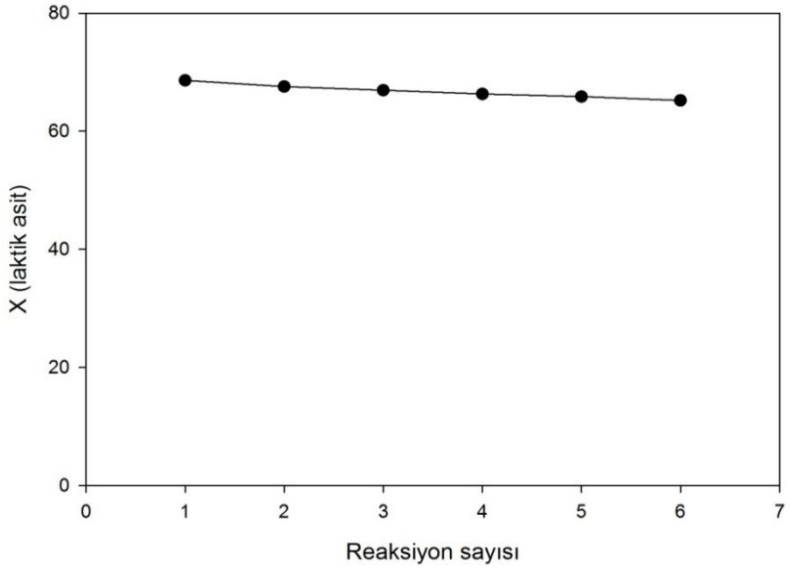


Şekil 4.66. Enzim türlerinin su seçiciliğine etkisi

Genele bakıldığında seçiciliği en yüksek olan Calb enzimidir. Dolayısıyla bu sonuçlara bakıldığında da akı ve seçicilik arasında ters bir etki olduğu görülmektedir. Şekil 4.66'da dönüşüm değerlerine bakıldığında Calb'ın daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştü. Dolayısıyla reaksiyon dönüşümü üzerine seçiciliğin etkisinin daha çok olduğunu söylemek mümkündür.

4.1.7. Biyokatalitik membranın tekrar kullanılabilirliği

Tüm deneyler sonucunda optimum verilerin elde edildiği koşullarda ve düşük mol oranlarında beslemede seçilen membranın aynı koşullardaki deneylerde tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu nedenle Calb1 membranı kullanılarak 323 K sıcaklıkla M=1 molar besleme oranında deneyler faklı zaman aralıklarında altı kez tekrarlanmıştır. Her kullanımdan sonra membranlar saf su ile hızlıca yukanıp 313 K sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Bu işlemin amacı asite maruz kalan membranların içindeki enzimlerin aktivasyonunu kaybetmemesi için asitlerin ve alkollerin uçurulmasını sağlamaktır.



Şekil 4.67. Calb1 enziminin tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi

Şekil 4.67'de görüldüğü gibi, farklı günlerde aynı koşulardaki reaksiyonlarda kullanılan membranın dönüşüm değerlerinin çok fazla azalmadığı görülmüştür. İlk deneyde 0,69 laktik asit dönüşümü elde edilen deneyden sonra altıncı kez PVBCMR sisteminde kullanılan aynı membran ile 0,652 laktik asit dönüşümü elde edilmiştir. Yani altı kullanımdan sonra bile biyokatalitik membranın aktivitesini %95 oranında koruduğu görülmüştür.

4.2. PVCMR Sisteminde Reaktif Polimer Harmanları İle Yapılan Deney Sonuçları

Bu aşamada membrana enzim yerine kimyasal katalizörler eklenerek deneyler yapılmıştır. Kimyasal katalizörler membranın içine veya üst tabakasına eklenebilmektedir. Reaksiyon için katalitik etki yapılan polimerler de ayrıca kimyasal katalizör olarak kullanılabilmektedir. Bu çalışmada ise hem reaktif polimerler hem de kimyasal katalizörler membrana eklenerek deneyler yapılmıştır.

Öncelikle esterleşme için katalizör görevi gören sülfo gruplu polimerler CMS polimerine eklenerek deneyler yapılmıştır. Polimer olarak poli(stiren sülfonik asit) ve poli (stiren sülfonik asit ko maleik asit) kullanılmıştır.

Polistiren sülfonik asit (PSSA) veya polistiren sülfonat, polistiren bazlı içinde aktif sülfonik grupların bulunduğu, çapraz bağlı hali suda çözünmezken bağlanmayan

durumda suda çözünen, hidrofilik yapılı reaktif bir polimerdir (Ye ve diğ., 2012; Nitanan ve diğ., 2013). Yüksek proton iletkenliğine sahiptir. İçerdiği sülfo gruplarının homojen dağılmasından ve yoğunluğunun yüksek olmasından dolayı birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Olefin hidrasyonu, eterleşme, esterleşme, alkol dehidrasyonu, fenol alkilasyonu, eter hidrolizi gibi birçok asit katalizli reaksiyonda kullanılmaktadırlar. Katalitik aktivitesi reaktanların asidik bölgeye ulaşabilirlik düzeyi ile paraleldir (Siril ve diğ., 2008).

Membran olarak ise tek başına kullanılmak yerine genellikle uyumlu bir polimerle karma membran yapılarak hazırlanıp farklı reaksiyonları gerçekleştirmede kullanılmaktadırlar. Karma membran yapma durumunda dahi hem PSSA'nın çözünmesini engellemek hem de PSSA malzemesini diğer polimerin matrisine hapsetmek için çapraz bağlama işlemi uygulanmaktadır (Zhu ve diğ., 2010; Sahu ve diğ., 2008; David ve diğ., 1992). David ve arkadaşları PVA ile karma haline getirilip çapraz bağlanan PSSA membranının 1-propanol-propiyonik asit arasındaki esterleşmede suya yüksek seçicilik gösterdiğini ve katalitik aktivitesinin de oldukça yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca PSSA'nın su geçirgenliğini arttırmak için kullanıldığı bazı çalışmalar da mevcuttur (Jung ve diğ., 2010).

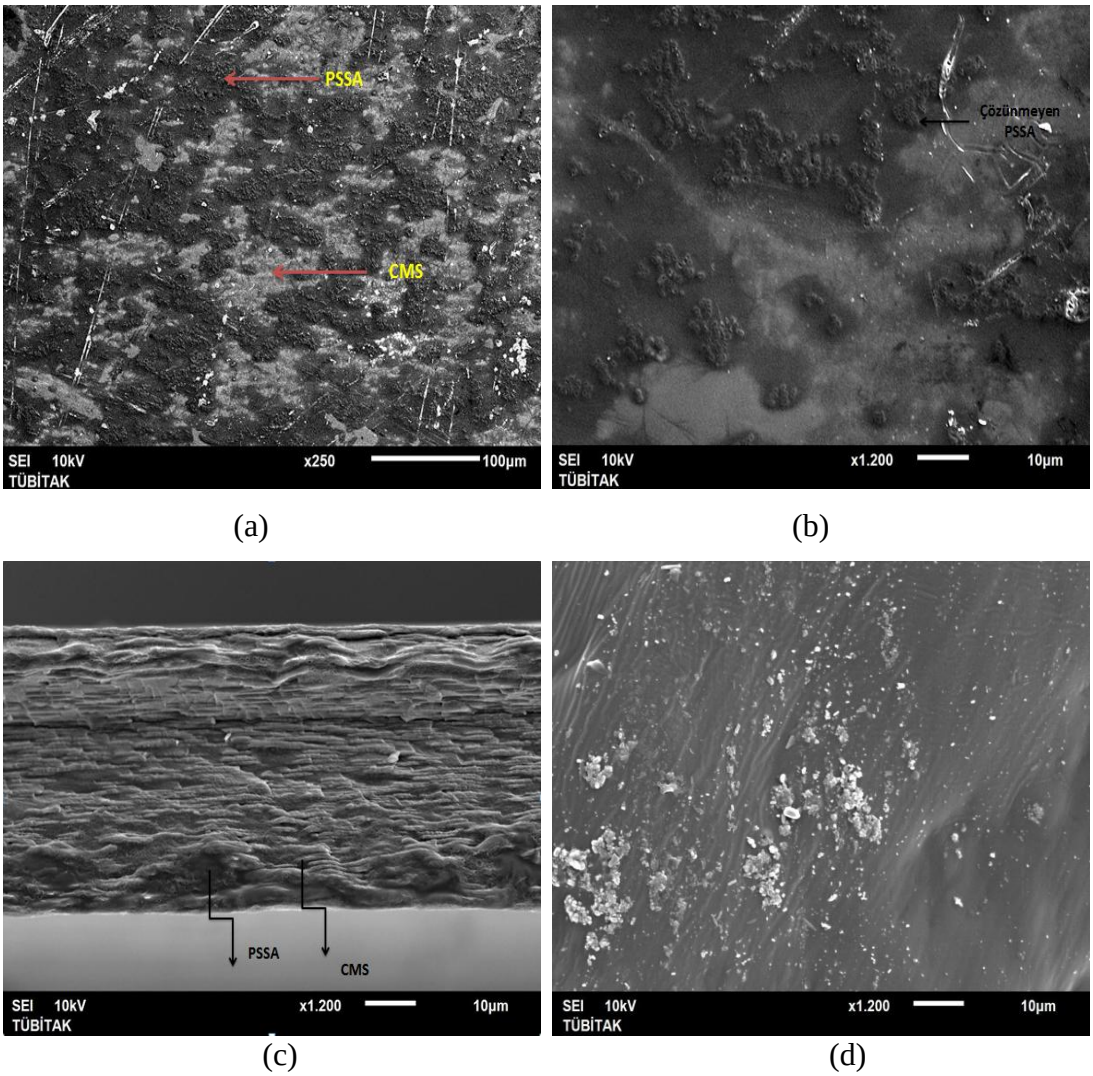
Bu sistemde CMS polimeri temel olarak kullanılmıştır ve farklı gramajda reaktif polimer ile harmanlanmıştır. Harmanlanan reaktif polimer miktarını göstermek için membranlar miktara bağlı adlandırılmıştır. Örneğin 1,5 g PSSA içeren polimer, 1,5 PSSA olarak gösterilmiştir. Ancak membrana polimer yükleme oranı karşılaştırıldığında, birimler toplam reaktan litresi başına düşen gram PSSA oranı olarak gösterilmiştir. Örneğin 0,75 g PSSA eklendiğinde 1,5 g PSSA/L reaktan olarak, 1,5 g PSSA eklendiğinde 3,5 g PSSA/L reaktan olarak, 2,5 g PSSA eklendiğinde 3,5 g PSSA/L reaktan olarak gösterilmiştir. Aynı durum PSMA için de geçerlidir.

4.2.1. Analiz sonuçları

4.2.1.1. SEM Analiz Sonuçları

Şekilde PSSA-CMS karma membranların hem yüzey hem de kesit görüntülerine yer verilmiştir. Tüm şekillerde görüldüğü gibi koyu tonlar PSSA açık tonlar ise CMS'yi

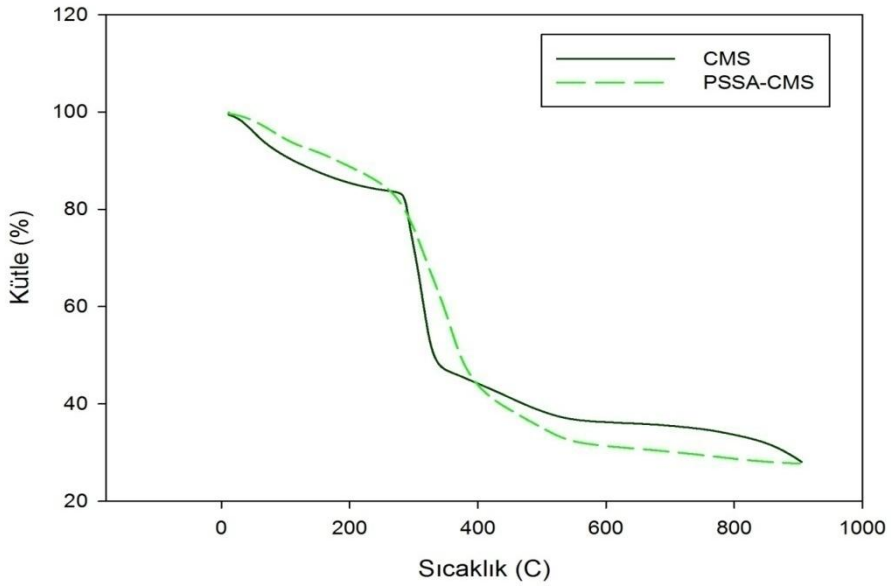
temsil etmektedir. Şekil 4.68a'da 1,5g eklenen PSSA ve CMS dağılımları görülmektedir. Görüldüğü gibi hem CMS hem de PSSA dağılımları yüzey boyunca homojendir. Şekil 4.68b'de ise çözünmeyen ancak yüzeyde sabitlenen PSSA parçacıklarını görmek mümkündür. Şekil 4.68c'de kesit görüntüsü görülen karma membranda tabakalı kısımlar CMS'yi diğer katman ise PSSA'yı göstermektedir. Kesit boyunca da yine homojen bir dağılım gözlenmiştir. Oda sıcaklığında kurutulan membranda buharlaşma süresinden dolayı herhangi bir çökme veya tabaka ayrışması görülmemiştir. Şekil 4.68d'de ise açık renkli PSMA parçacıklarını görmek mümkündür.



Şekil 4.68 (a) CMS-1,5PSSA yüzey görüntüsü X250 (b) CMS-1,5 PSSA yüzey görüntüsüX1200 (c) CMS-1,5PSSA kesit görüntüsü X1200 (d) CMS-1,5PSMA yüzey görüntüsü X1200

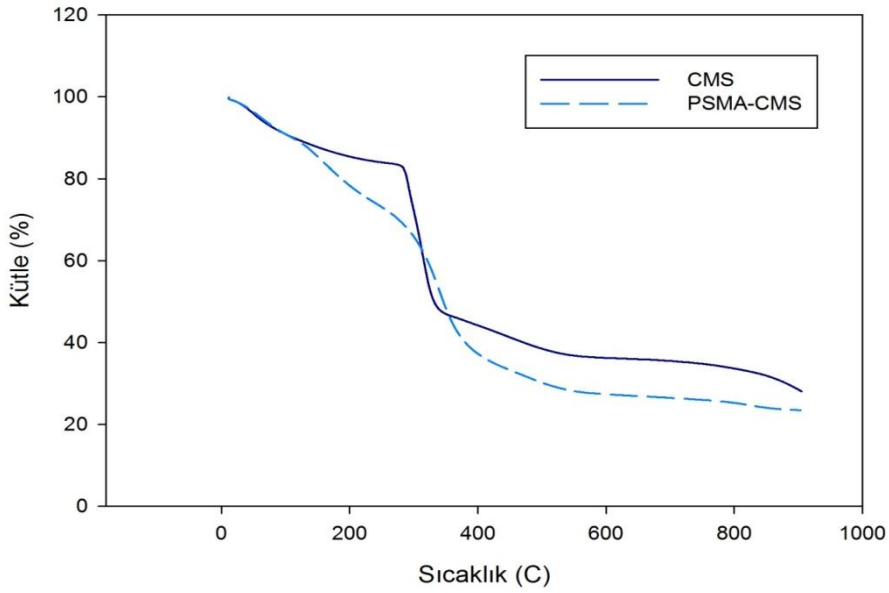
4.2.1.2. Saf ve katalitik membranların TGA test sonuçları

CMS polimer davranışına PSSA ve PSMA polimer eklenerek yapılan harmanların etkisi TGA grafikleri ile görülmektedir. Buna göre polimerin sıcaklık karşısında bozunma sıcaklıkları ve yüzdeleri değişmektedir. Şekil 4.69'da saf CMS polimeri ve PSSA ile harman yapılan katalitik membranın sıcaklığa bağlı kütle kaybı görülmektedir. Saf polimer ile daha keskin bozunma sıcaklıkları görülmekteyken PSSA eklendikten sonra ani değişimlerin olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca reaksiyon en yüksek çalışma sıcaklığında katalitik membranda görülen kütle kaybı ve sıcaklığa verilen tepki saf membrandan daha düşüktür. Bu nedenle PSSA eklenen membranın sıcaklığa karşı deformasyonunun saf membrandan daha iyi olduğu söylenebilir.



Şekil 4.69. Saf CMS ve CMS-PSSA katalitik membranın TGA analizi

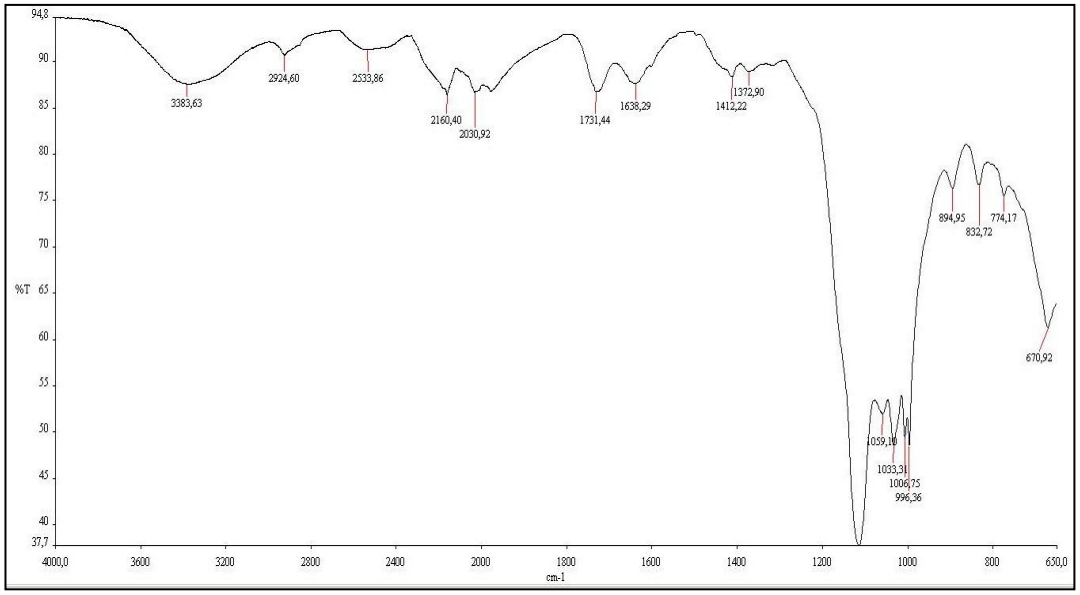
Şekil 4.70'de ise saf CMS ve PSMA-CMS membranın sıcaklığa karşı gösterdiği tepki ve kütle kaybı görülmektedir. Tıpkı PSSA gibi burada da keskin kütle kayıpları yok olmuştur. Ayrıca reaksiyon çalışma sıcaklığında hem saf hem de katalitik membranın verdiği tepki ve kayıp aynıdır.



Şekil 4.70. Saf CMS ve CMS-PSMA katalitik membranın TGA analizi

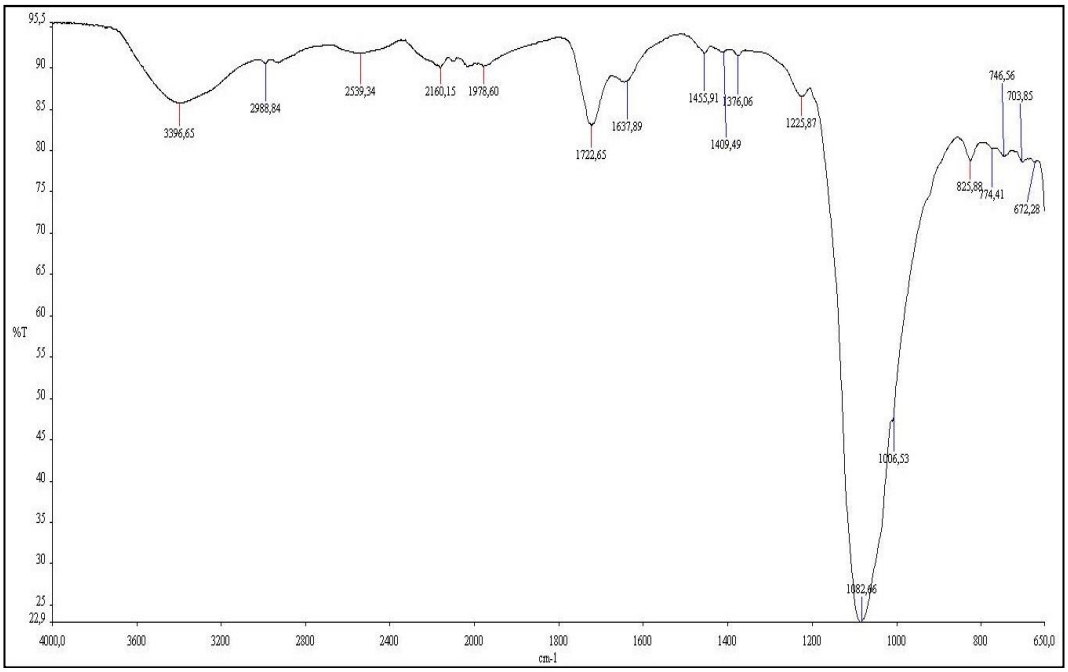
4.2.1.3. Katalitik membranların FTIR test sonuçları

Şekil 4.71'de PSSA polimerinin FTIR analizi görülmektedir. Şekilde 1000 cm^{-} altında görülen tüm pikler aromatik halkaya özgü pikler olup çapraz bağlanma piklerini ve gluteraldehitin serbest su ve aldehit gruplarını şekilde görmek mümkündür**.**



(a)

Şekil 4.71. (a) PSSA membranının (b) PSMA membranının FTIR analizi



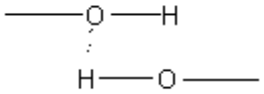
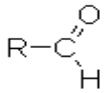
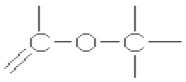
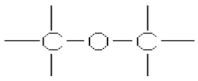
(b)

Şekil 4.71. (a) PSSA membranının (b) PSMA membranının FTIR analizi

Kullanılan PSSA polimeri aslında sodyum tuzu şeklindedir ve çapraz bağlama reaksiyonunda kullanılan HCl ile birlikte NaCl oluşur ve sodyumun bulunduğu yere hidrojen bağlanır. Şekil A.3.'de GA ve PSSA arasındaki çapraz bağlamayı görmek mümkündür. Kimyasal çapraz bağlama işleminde eklenilen kimyasalın büyük bir bölümü zincir arasında köprü oluşturmaktadır. Bu nedenle çapraz bağlanmanın kanıtı olan $R\text{-}SO_2\text{-}OR^-$ pikini analizde aramak gerekir. Şekilde de bu pik 1370-1400 cm^- bölgesinde görülmektedir.

PSMA grafiği'de Şekil 4.71(b)'de görüldüpü gibi PSSA grafiğine benzerdir çünkü PSMA polimeri PSSA polimerine maleik asit grubu eklenerek oluşturulan bir kopolimerdir. Dolayısıyla PSSA'nın bütün piklerinin yanısıra maleik asit grup piklerinin de görülmesi gerekir. Tablo 4.1'de görüldüğü gibi 1225 cm^- bölgesinde maleik asit grubuna ait keskin bir pik oluşmuştur. Aldehit ve PSSA'nın diğer pikleri Tablo 4.1'de görülmektedir.

Tablo 4.1 PSSA FTIR analiz sonuçları

%T	Bağlar
3350-	 (GA ve PSSA'daki H-O bağı)
2920	
2160 ve 2030	C=C
1730	 (GA'deki serbest aldehit grubu)
1639	-C=O (GA)
1412-1372 ve 1150	R-SO_2-OR' ve R-SO_2-R) GA-PSSA çapraz bağ)
1225	 (PSMA'daki maleik asit grubu)
1100-1150	 (GA-PSSA çapraz bağ)
-1000	Aramatik halkaya bağlı karakteristik pikler

4.2.2. PSSA-CMS karma membran ile yapılan deneyler

4.2.2.1. Saf CMS membranın ayırma performansı

Saf karboksimetil selüloz membranın ayırma performansı etanol-su ve etil laktat-su ikili karışımları için sabit sıcaklık, değişen konsantrasyon ve sabit konsantrasyon, değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Hem sıcaklığın hem de besleme bileşeni konsantrasyonunun membranın ayırma performansı üzerine etkisi büyüktür. Sıcaklıkla birlikte çözeltilerin difüzyon hızları ve buhar basınçları değişirken polimerin esnek zincir yapılarında değişiklikler meydana gelmektedir (George ve Thomas, 2001; Jewprasat ve diğ., 2015). Besleme konsantrasyonu ise daha çok

polimerin şişmesine bağlı olarak geçirgenliklerde değişim meydana getirmektedir. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi kütlece %5 su konsantrasyonundaki etanol-su çözeltisinin pervaporasyon testlerinde, sıcaklık arttıkça membrandan geçen madde miktarı dolayısıyla toplam akı değerleri de 0,061 (kg/ m^2h) değerinden 0,121 (kg/m^2h) değerine artış göstermiştir.

Tablo 4.2 Saf CMS membranın ayırma performansı

Sıcaklık	Su kons.	Etanol-su		Su kons.	Etil laktat-su	
(K)	(wt.%)	J (kg/m^2h)	α	(wt.%)	J (kg/m^2h)	α
328	5	0,061	2305	20	0,132	∞
338	5	0,097	2254	20	0,29	1021
348	5	0,121	1827	20	0,8	360
348	10	0,125	612	10	0,57	8991
348	20	0,143	446	30	0,96	192
348	30	0,17	251	40	1,11	110

Sabit konsantrasyonda sıcaklık arttıkça hem etanolün hem de suyun buhar basıncı artmış dolayısıyla membran boyunca basınç farkının artması konsantrasyon gradientinin de artmasına sebep olmuştur (Sekulic, 2005) Sıcaklıkla birlikte sıvı bileşenlerin difüzyon katsayılarının da artması ile birlikte akı değerlerinin artmasına neden olmuştur. Diğer bir etken ise sıcaklık ile birlikte camsı geçiş sıcaklığına yaklaşan polimerin zincirlerinin daha hareketli duruma gelmesi ve serbest boşluklarının artmasıdır. Artan boşluklar daha fazla madde geçişine izin vererek akının artmasına neden olmuştur. Benzer bir durumu etil laktat-su çözeltisinde de görmek mümkündür. Sıcaklık arttıkça kütlece %20 su bulunan etil laktat-su çözeltisinin akısı, sıcaklık 328 K'den 348 K' e çıktığında, 0,132 (kg/m^2h) değerinden 0,8 (kg/m^2h) değerine artmıştır.

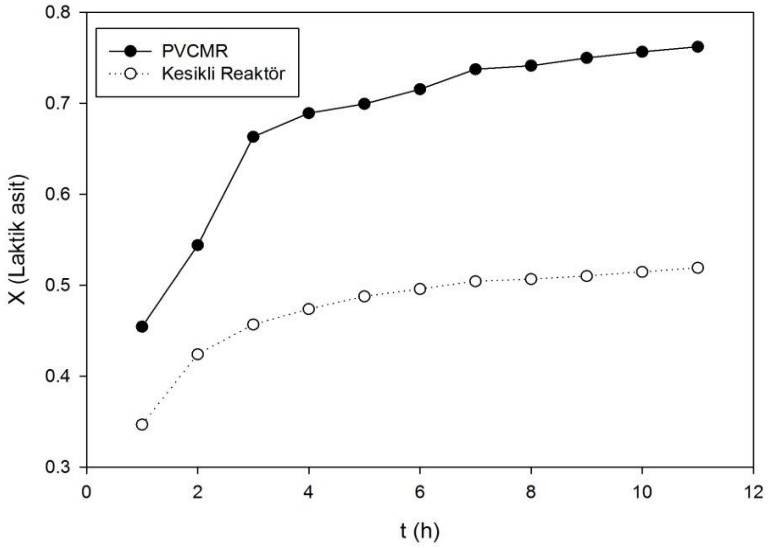
Akıyı arttıran etkenler özellikle polimerin yapısının değişmesi seçicilik değerlerinin düşürmektedir. Örneğin sıcaklıkla zincir boşlukları genişleyen membranda seçici olmayan geçişlerin olmuştur. Bu nedenle hem etanol-su hem de etil laktat-su ikili karışımlarda sabit konsantrasyonda sıcaklık arttıkça seçicilik değerleri düşmüştür.

Ancak literatürle karşılaştırıldığında seçicilik değerlerinin çok yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 4.2'de görüldüğü gibi 328 K sıcaklıkla %20 su-etil laktat çözeltisinde sonsuz seçicilik değeri elde edilmiştir. Yani geçen akımın tamamı (%100) sudur. Pervaporasyon deneylerinde kullanılan diğer bir değişken ise besleme konsantrasyonudur. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi 348 K sabit sıcaklıkta beslemede su konsantrasyonu arttıkça hem etil laktat-su hemde etanol-su karışımları ile yapılan pervaporasyon deneylerinde akı artmış, seçicilik azalmıştır. Bunun nedeni yüksek hidrofiliteye sahip CMS membranın beslemede su konsantrasyonu arttıkça şişme eğiliminin artmasıdır. Şişen membranla birlikte polimer molekülleri arası boşluklar genişlemiştir. Eğer deney sadece şişme deneyi olsaydı su veya organik bileşenin boşlukları tıkayarak geçişi engellemesi düşünülebilirdi. Ancak pervaporasyonda basınç farkı da yaratılarak sürekli bir geçiş işlemi gerçekleştiği için boşluklarda madde tutulması söz konusu değildir. Bu nedenle şişen ve genişleyen polimer boşlukları daha fazla madde geçişine olanak sağlayarak akıyı arttırmış ancak seçici olmayan bir geçişe neden olarak seçiciliği düşürmüştür. Su konsantrasyonu artışı ile akının artıp seçiciliğin düşmesine neden olan bir diğer etken ise, beslemedeki su konsantrasyonun artması ile membran boyunca konsantrasyon gradientinin arttırılmasıdır. Su konsantrasyonu arttıkça membran boyunca itici güç dolayısıyla akı artmaktadır (Aminabhavi ve diğ., 2001).

4.2.2.2. Reaksiyon süresinin belirlenmesi

Reaksiyon süresinin belirlemek için seçilen koşulda hem PVCMR hem de kesikli reaktör deneyleri yapılmıştır. Kesikli reaksiyon deneylerini uzatmak ve belirli süre sonunda almak mümkündür ancak PVCMR sistemi için bu söz konusu değildir. Çünkü proses güvenliği için sürekli kontrol altında tutmak gereklidir. Bu nedenle 11 saat sürdürülen deneyler sonunda en uygun reaksiyon süresi Şekil 4.72' de de görüldüğü gibi yedi olarak belirlenmiştir. Kesikli reaktör deneylerinde yaklaşık beş saatte denge dönüşümüne ulaşılmasına karşın PVCMR sisteminde altı-yedi saat arasında alınan veriler daha güvenilir görülmektedir.



Şekil 4.72 PVCMR ve kesikli reaktörde reaksiyon süresinin belirlenmesi (348 K, M=1, %1,5 CMS, 2,5 PSSA)

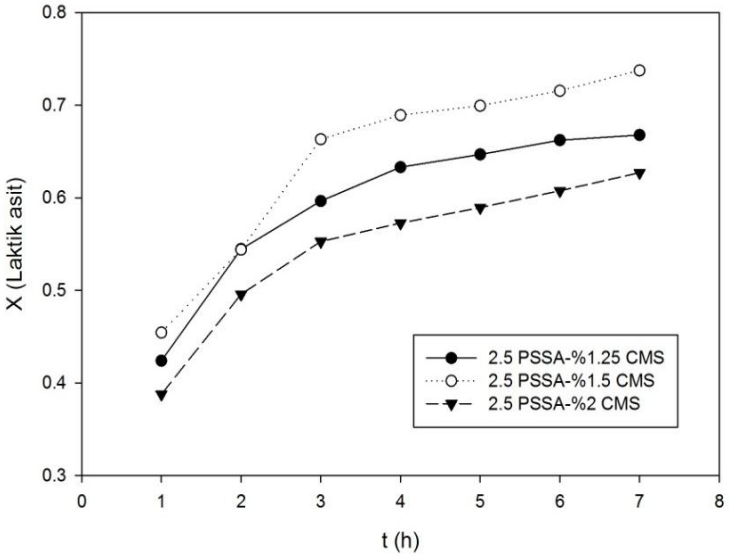
PVCMR sisteminde sabite yakın bir artış olsa da dönüşüm artışı sürekli devam etmektedir. Çünkü ortamdan sürekli su çekilmekte ve denge durumunun bozulması söz konusudur. Ancak yedi saatten sonra dönüşüm değişimi %1,5 'in altında olduğu için bu sürenin uygun olduğu düşünülebilir.

4.2.2.3. CMS konsantrasyonunun reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

Membranın malzemesinin konsantrasyonu, kalınlığı kısacası fiziksel özellikleri hem ayırma performansı hem de katalitik aktivitesi açısından oldukça önemlidir (Zhang ve diğ., 2014). Özellikle membranın malzemesinin konsantrasyonu ile birlikte değişen membran sıkışıklık-gevşeklik yapısı ya da diğer bir ifade ile membranın sertliği değişmektedir. Membranın esnek veya sert olması birincil olarak geçirgenliği değiştirmektedir. Ancak katalitik membranlarda katalizör eğer membranın yapısına katılacaksa bu hem doğrudan hem de dolaylı olarak katalitik aktiviteyi de etkilemektedir. Örneğin daha rijit veya sert bir membranda ürün geçirgenliği azalacağı için dönüşümün azalması beklenebilir. Ancak artan sertlik geçirgenliği azaltacağı gibi ürün seçiciliğini de arttırarak dönüşüme pozitif anlamda katkı sağlayabilir.

Şekil 4.73'de değişen CMS-su konsantrasyonlarının laktik asit dönüşümüne etkisi görülmektedir. En iyi konsantrasyonun %1,5 CMS olduğu dönüşüm sonuçlarından

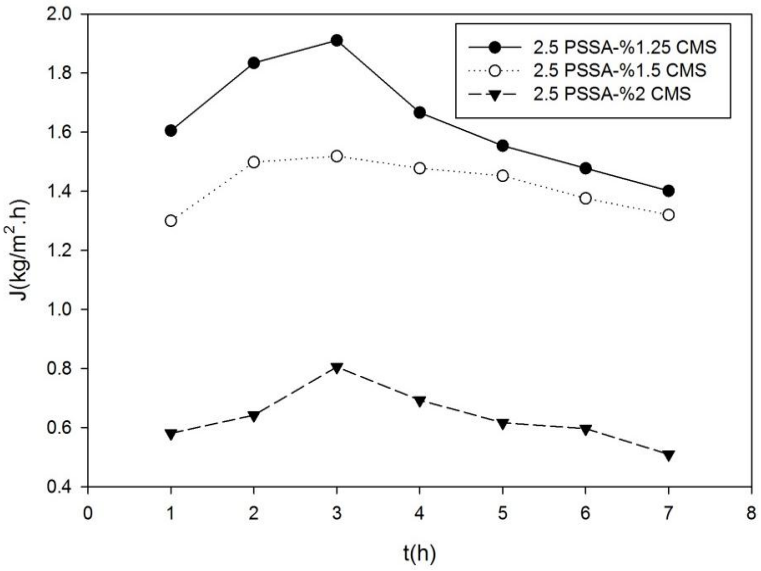
görülmektedir. CMS konsantrasyonu %2 iken en düşük dönüşüm sonuçları elde edilmiştir.



Şekil 4.73. CMS konsantrasyonunun laktik asit dönüşümüne etkisi (348 K, M=1)

Dolayısıyla daha seçici olduğu düşünülen bu membran türünde %2 CMS konsantrasyonu ile daha düşük dönüşüm sonuçları elde edildiği için, bu membran ve bu reaksiyon için dönüşüm üzerine geçirgenliğin seçicilikten daha etkin olduğunu söylemek mümkündür. En iyi CMS konsantrasyonu olarak %1,5 belirlendiği için bundan sonraki membran ve deney değişkenlerinde bu konsantrasyon ile membranlar hazırlanmıştır.

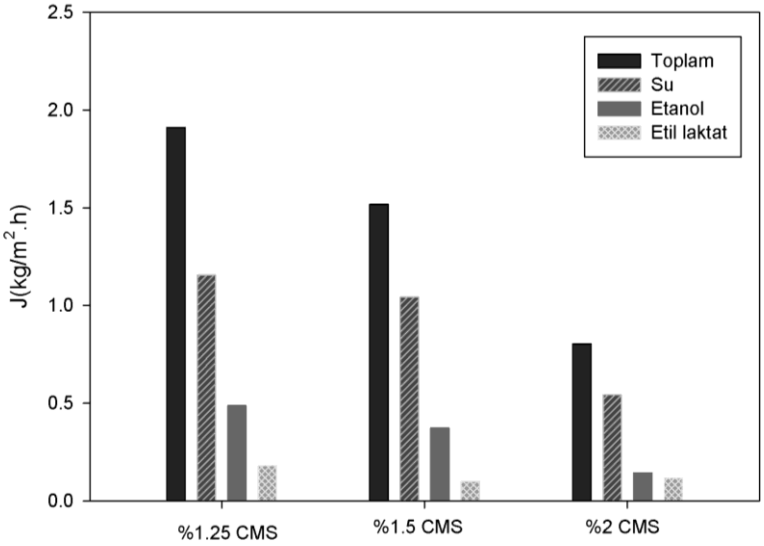
Şekil 4.74'de polimer konsantrasyonunun toplam akıya etkisi zaman bağlı görülmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi beklenen durum membranın sertliği arttıkça akısının düşmesidir (Mustaffar ve diğ., 2005; Jamil, 2010). Nitekim şekilde CMS konsantrasyonu arttıkça akı değerlerinin düştüğü gözlenmektedir.



Şekil 4.74. CMS konsantrasyonunun toplam akıya etkisi (348 K, M=1)

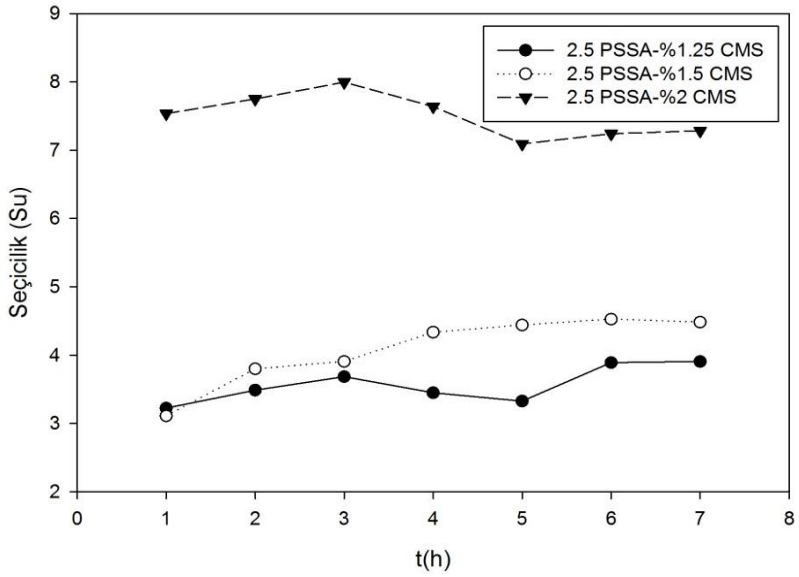
Akı değerlerinin üç ile dört saat arasında en yüksek değere ulaştığı gözlenmektedir. Bunun dışındaki süreçte düşük eğimli azalan-artan bir yönelim izlemektedir. Dördüncü saatlere kadar dönüşüm değerleri daha hızlı artış gösterdiğinden bu saatlerde su üretim hızı da yüksektir. Dolayısıyla bu saatlerde akının da artması beklenen bir sonuçtur. Bu süreçten sonra dönüşüm çok düşük bir eğimle arttığı ve su üretimi nispeten azaldığı için akı değerleri de azalmıştır. Ancak genel görüntüye bakıldığında akının durağan ve neredeyse sabit bir yönelim izlediğini görmek mümkündür.

Şekil 4.75'de ise CMS konsantrasyonunun tüm bileşenlerin akısına etkisi görülmektedir. CMS'nin hidrofilitesinden dolayı en yüksek akı değerleri su ile elde edilmektedir. En düşük değerler ise etil laktat ile elde edilmiştir.



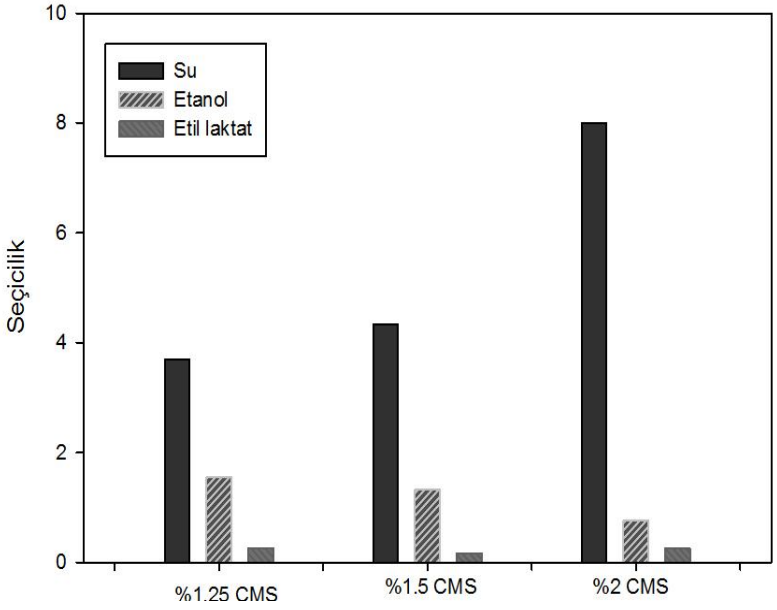
Şekil 4.75. CMS konsantrasyonunun bileşen akılarına etkisi (348 K, M=1)

Şekil 4.76'da görüldüğü gibi tıpkı akı gibi polimer konsantrasyonu ile seçicilik değerleri de değişmiştir ancak kendi içinde neredeyse sabit bir değişim izlenmektedir.



Şekil 4.76. CMS konsantrasyonunun su seçiciliğine etkisi (348 K, M=1)

Tüm bileşenlerin seçicilik değerlerine Şekil 4.77' de yer verilmiştir. Öngörüldüğü gibi membranın daha sıkı bir yapıda olması membran seçiciliğinin olumlu yönde etkilemiş ve %2 CMS konsantrasyonunda çok daha yüksek seçicilik değerleri elde edilmiştir.



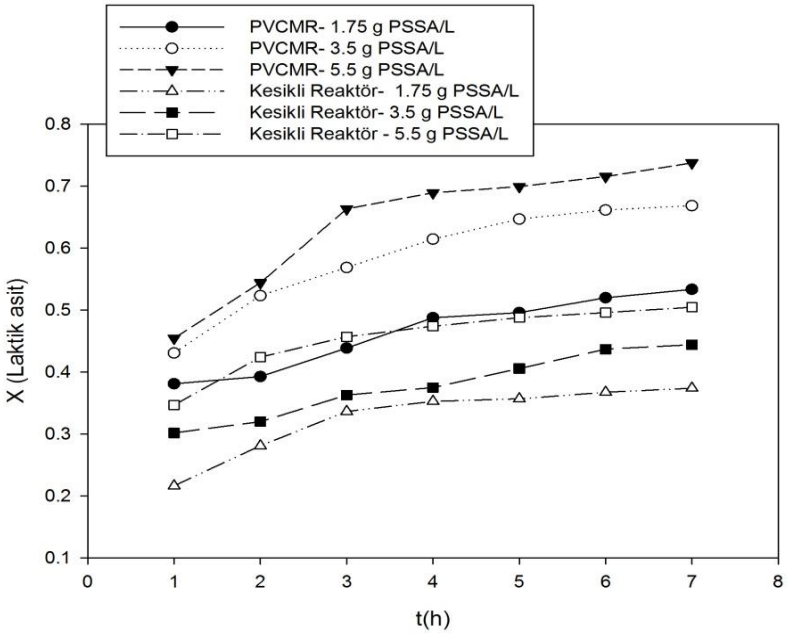
4.77. CMS konsantrasyonunun bileşen seçiciliklerine etkisi (348 K, M=1)

Ancak hem akı hem de seçicilik birlikte değerlendirilmesi gereken iki önemli performans ölçütüdür. Bu nedenle her iki faktör için de en uygun membranın % 1,5 CMS konsantrasyonunda hazırlanan membran olduğunu söylemek mümkündür.

4.2.2.4. PSSA oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

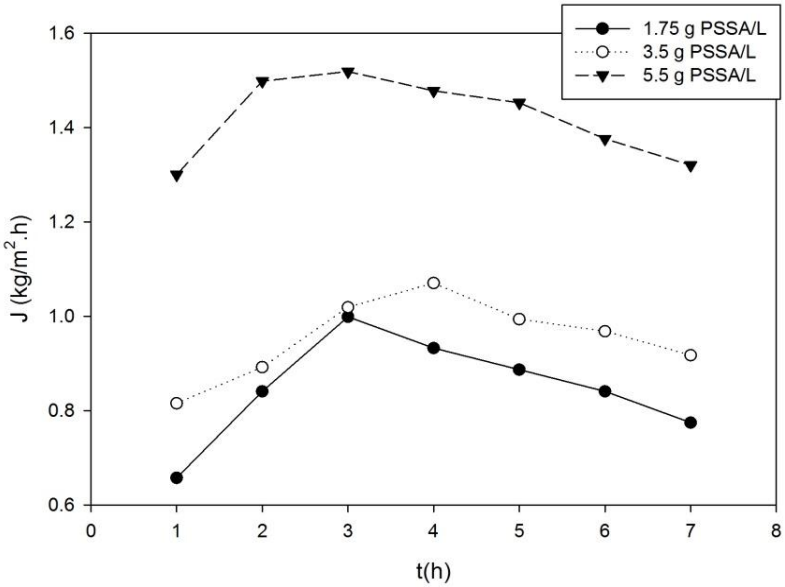
Katalizör yüklü membranlarda hem reaksiyon aktivitesini hem de membranın ayırma performansını etkileyen diğer bir faktör de katalizör oranıdır. Burada katalizör yerine kullanılan reaktif polimer PSSA olduğu için PSSA oranlarının değiştirilmesi ile reaksiyon aktivitesinin ne yönde etkileneceği araştırılmıştır. 2,5 g, 1,5 g ve 0,75 g olarak eklenen üç farklı PSSA miktarı ile hem PVCMR hem de kesikli reaktörde belirlenen membran özelliği ve reaksiyon koşullarında (%1,5 CMS, 348 K, M=1) deneyler yapılmıştır. PSSA polimerinin gram miktarı kullanılan laktik asit çözeltisinin hacmine bölünerek 5,5, 3,5 ve 1,75 g PSSA/ L reaktan olarak PSSA oranları belirlenmiştir. Kesikli reaksiyonlar ise PVCMR sisteminde kullanılan membran alanı ve kesikli sistemde kullanılan reaktör hacmi belirlenerek ve hesaplanan alanlardaki membranlar kesilerek yapılmıştır. Örneğin PVCMR sisteminde 134 ml reaktan hacmi ve 19,625 cm^2 aktif membran alanı kullanılmış ise kesikli reaktörde 13,4 ml reaktan hacmine 1,9625 cm^2 alanına sahip membranlar kesilerek reaktör içine eklenmiş ve kesikli reaktörde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.78'de görüldüğü gibi membrana eklenen PSSA miktarı arttıkça dönüşüm değerleri de artmıştır. Çünkü PSSA oranı arttıkça etken madde olan SO_3 gruplarının yoğunluğu da artmaktadır (Ye ve diğ., 2012; Siril ve diğ., 2008).



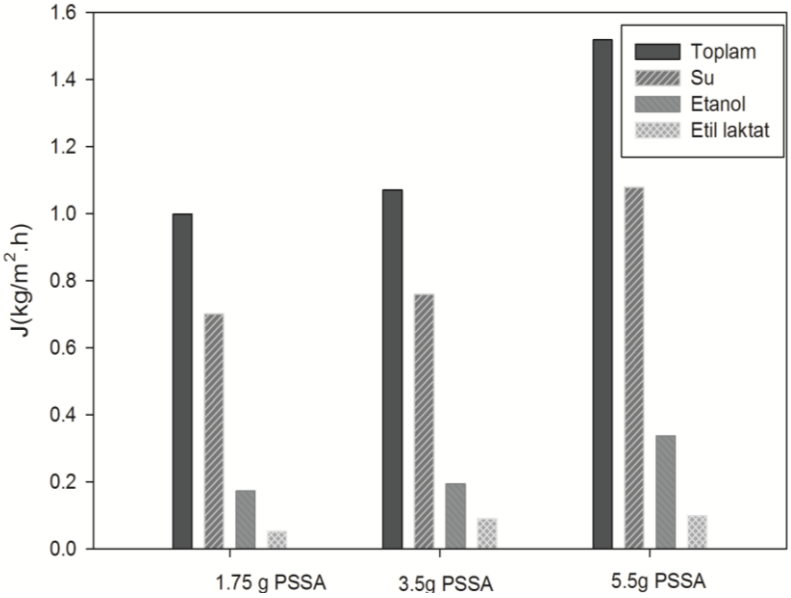
Şekil 4.78. PSSA oranının laktik asit dönüşümüne etkisi (348 K, M=1)

Reaksiyonun dördüncü saatten sonra neredeyse kararlı duruma geldiği de görülmektedir. En yüksek dönüşüm değerleri 0,74 olarak 5,5g PSSA /L yükleme oranında (2,5 g PSSA) elde edilmiştir. Aynı koşullardaki kesikli reaktörde ise 0,5 dönüşüm elde edilmiştir. Şekil 4.79'da PSSA oranının toplam akıya etkisi görülmektedir. Şekilden de anlaşılabileceği gibi, PSSA oranı arttıkça akının arttığı görülmüştür



Şekil 4.79 PSSA oranının toplam akıya etkisi (348 K, M=1)

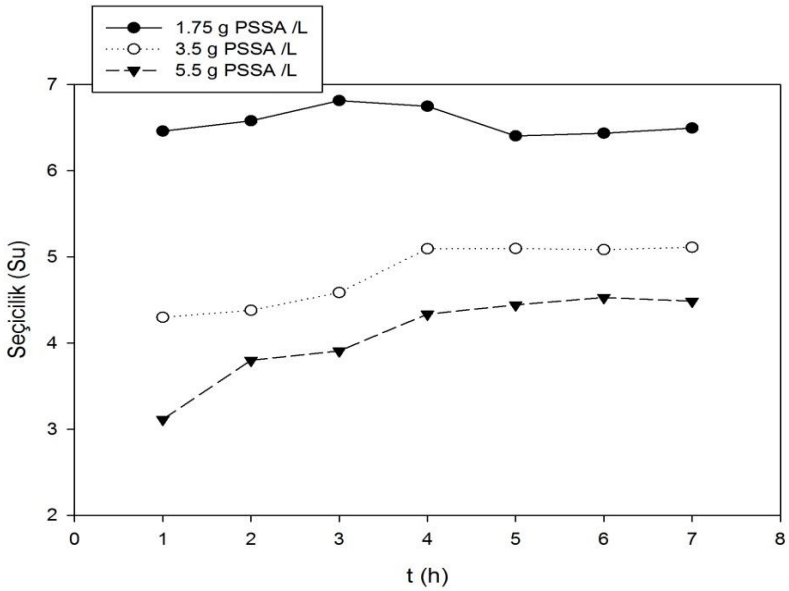
Şekil 4.80'de ise PSSA oranlarının tüm maddelerinin akı artışına etkisi gözlemlenmektedir. Buna göre en yüksek artış su molekülünde görülmektedir.



Şekil 4.80. PSSA oranının bileşen akılarına etkisi (348 K, M=1)

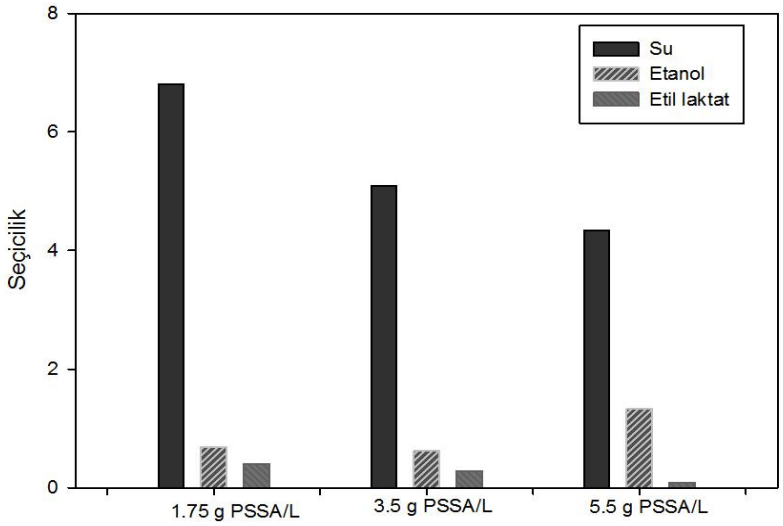
PSSA hidrofilik bir polimer olduğu için oran arttıkça geçirgenliğin artması beklenen bir durumdur (Ye ve diğ., 2012). Literatürde bazı çalışmalarda PSSA su geçirgenliğini arttırmak için de kullanılmıştır (Jung ve diğ., 2010). Ancak geçirgenlik arttıkça Şekil 4.81'de ve Şekil 4.82'de görüldüğü gibi su seçiciliği azalmıştır. En

yüksek seçicilik değeri 1,75 g PSSA/L (0,75g) yükleme oranlı membranla elde edilmiştir. Bunun nedeni de beklendiği üzere yüksek hidrofiliteye bağlı şişmeden dolayı su ile beraber diğer organik bileşenlerin de sürüklenerek seçiciliği azaltmasıdır.



Şekil 4.81. PSSA oranının su seçiciliğine etkisi (348 K, M=1)

Seçicilik grafiğinde hafif dalgalanmalar dışında neredeyse sabit bir değişim görmek de mümkündür.

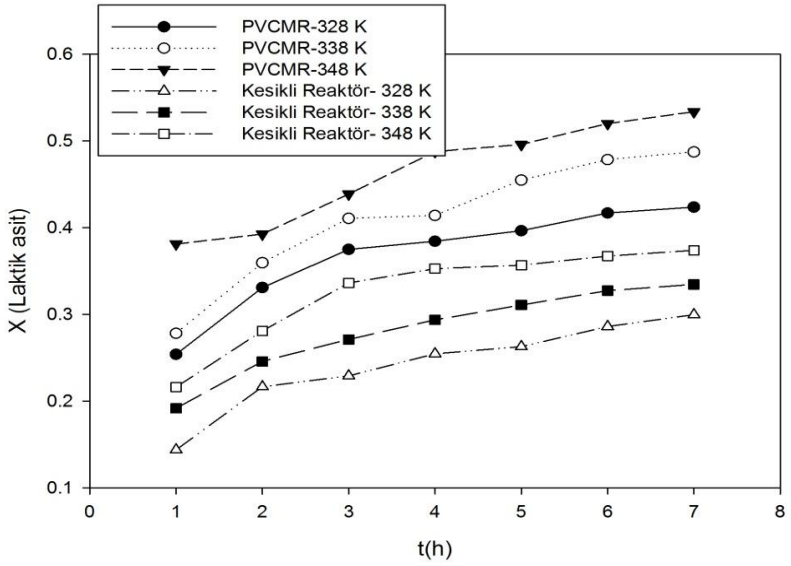


Şekil 4.82. PSSA oranının su seçiciliğine etkisi (348 K, M=1)

4.2.2.5. Reaksiyon sıcaklığının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

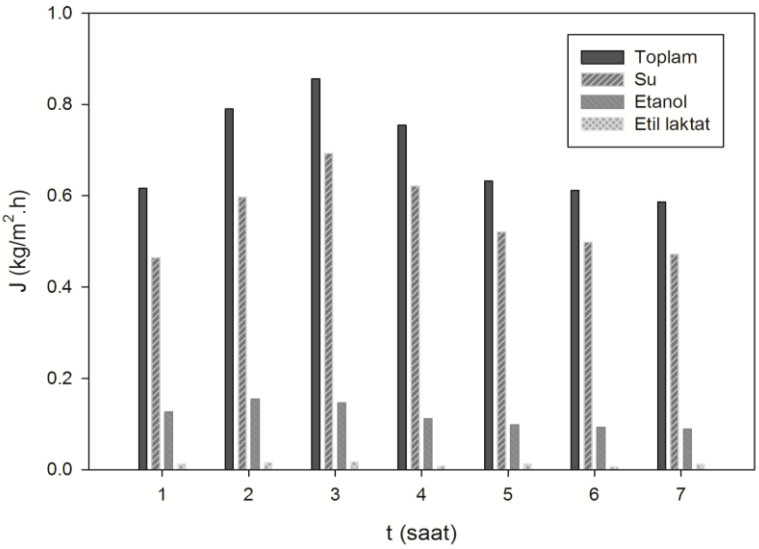
Reaksiyon basıncının sabit olduğu sıvı faz reaksiyonlarda reaksiyon sıcaklığı dönüşümü etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle sıcaklığın laktik asit dönüşümüne etkisine üç farklı PSSA yükleme oranında yer verilmiştir.

Şekil 4.83'da 0,75 g PSSA yüklü membranın kullanıldığı PVCMR ve kesikli reaktörde laktik asit dönüşüm sonuçları verilmiştir. Sıcaklık arttıkça Arrhenius denklemine göre hız sabiti arttığı için dönüşüm değeri de artmıştır. En yüksek değer 348 K'de 0,53 olarak elde edilirken kesikli reaktörde 0,37 olarak elde edilmiştir.



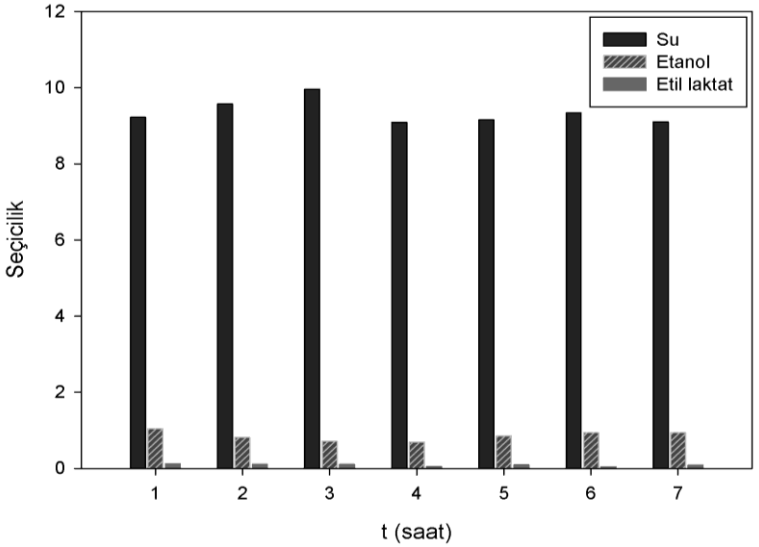
Şekil 4.83. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne etkisi (0,75 g PSSA, %1,5 CMS, M=1)

Şekil 4.84 ve 4.85 de akının ve seçiciliğinin zamana bağlı değişimi tüm bileşenler için ayrı ayrı verilmiştir. Membrandan hiç laktik asit geçişi olmadıgı (Ek-F) için hem seçicilik hem de akı değerleri "sıfır" olarak değerlendirilmiş ancak grafikte yer verilmemiştir. Şekil 4.84' de görüldüğü gibi en yüksek akı değeri suya aittir. Bunun nedeni hem CMS hem de PSSA polimerlerinin hidrofilik gruplarının bulunmasından dolayıdır.



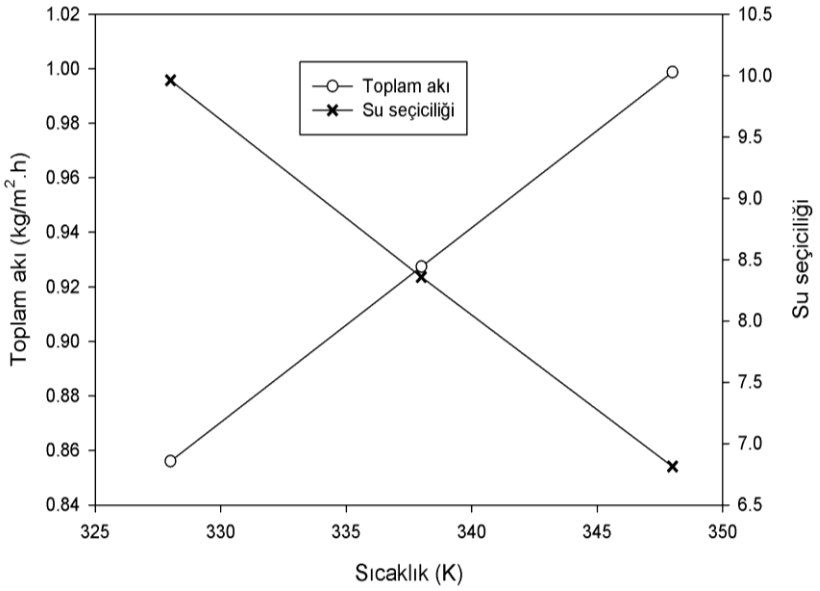
Şekil 4.84. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (328 K, 0,75 g PSSA, %1,5 CMS, M=1)

Su akılarının ardından en yüksek akı değerleri etanole aittir çünkü etanol de nispeten polar bir çözücüdür. En düşük akı değeri etil laktat'a aittir. Etil laktatın hem polaritesi etanole göre daha düşüktür hem de molekül boyutu daha büyük olduğu için geçişi daha zordur (URL-4). Benzer bir görüntüyü Şekil 4.85'de de görmek mümkündür. Membranın suya seçici olmasından dolayı en yüksek seçicilik değerleri su molekülünde elde edilmiştir.



Şekil 4.85. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (328 K, 0,75 g PSSA, %1,5 CMS, M=1)

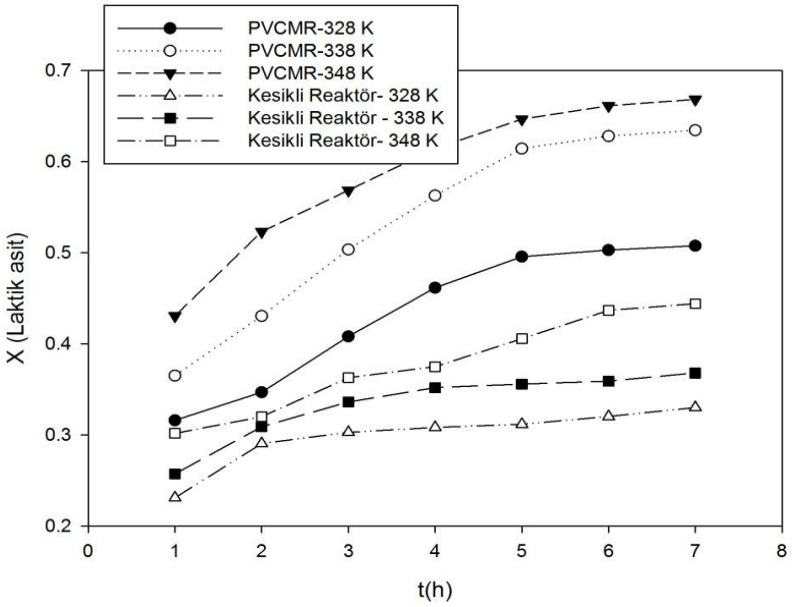
Sıcaklık artışının akı ve seçiciğe etkisini Şekil 4.86'de görmek mümkündür. Sıcaklıkla birlikte hem polimerler arası boşluklar genişlediği, hem maddelerin difüzyon hızı arttığı için akı değerleri de artış göstermiştir (Aminabhavi ve diğ., 2001; Li ve diğ., 2001). En yüksek dönüşümün elde edildiği dolayısıyla su üretiminin en yüksek olduğu saatlerde akı değerleri de daha yüksektir.



Şekil 4.86. Sıcaklığın toplam akıya ve su seçiciliğine etkisi (0,75 g PSSA, %1,5 CMS, M=1)

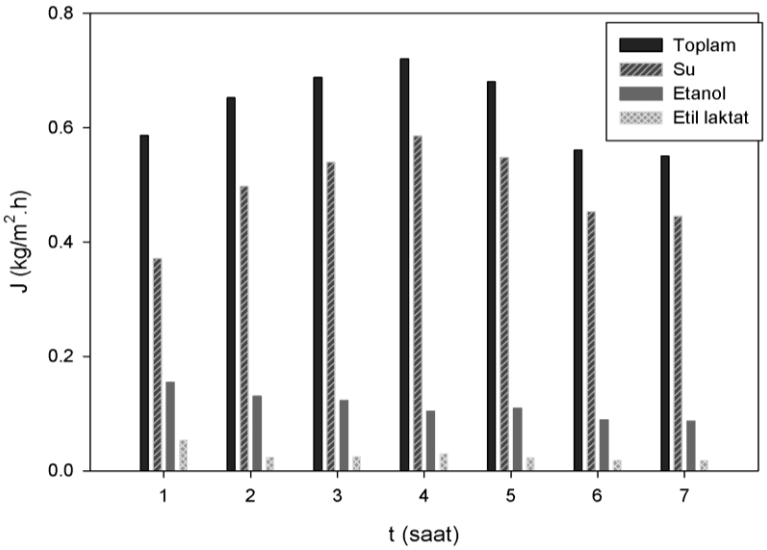
Akıyı arttıran faktörler Şekil 4.86'da görüldüğü gibi seçiciliğin azalmasına neden olmuştur. Polimerlerin artan hareketliliği, genişleyen gözenekler su ile birlikte başta etanol olmak üzere diğer bileşenlerin de geçmesine olanak sağlamıştır (George ve Thomas, 2001).

Hem membranın seçici karakteri hem de reaksiyon açısından seçiciliğin düşmesi olumsuz bir faktördür. Çünkü seçilerek ayrılması istenen ürünlerle birlikte reaktanların da reaktör bölümünden ayrılması dönüşümü olumsuz etkileyecektir. Bu noktada membranın yapısı ve reaktanların moleküler boyutu çok önemlidir. Hem etil laktat hem de laktik asit etanol ve suya nispeten oldukça büyük kinetik çapa sahiptirler. Bu nedenle su ile birlikte sürüklenme olasılıkları da çok düşüktür. Nitekim GC sonuçları incelendiğinde laktik asit geçişinin %0,5 in altında olduğu gözlenmiştir.

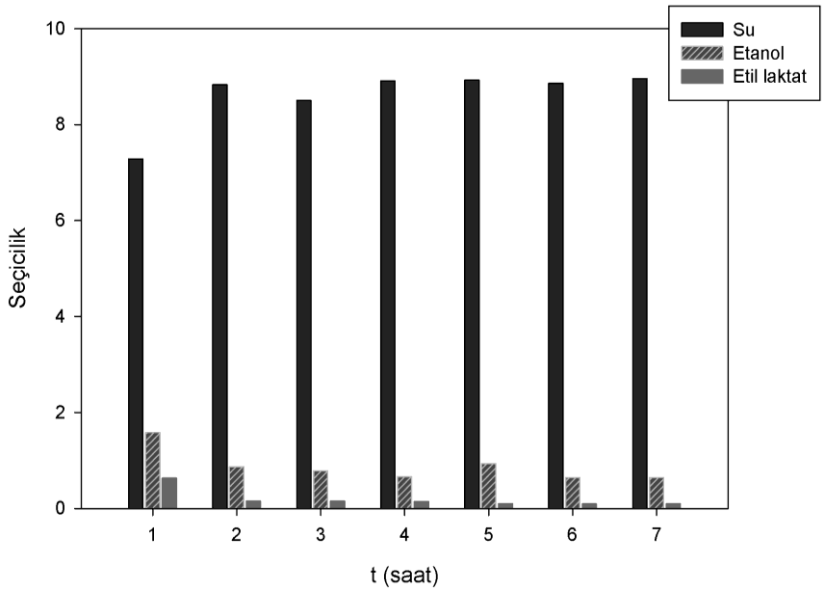


Şekil 4.87. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne etkisi (1,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1)

Benzer dönüşüm sonuçları Şekil 4.87'de de görülmüştür.1,5 g PSSA polimerinin kullanıldığı sistemde de PVCMR ile elde edilen dönüşüm değerleri kesikli reaktör sonuçlarından çok daha yüksektir. 348 K'de PVCMR ile 0,67 dönüşüm elde edilirken, kesikli reaktörde bu değer 0,44 'tür. Şekil 4.88 ve 4.89'dan görüldüğü gibi tüm bileşenler içinde akı ve seçicilik değerlerindeki en yüksek artış yine suya aittir.

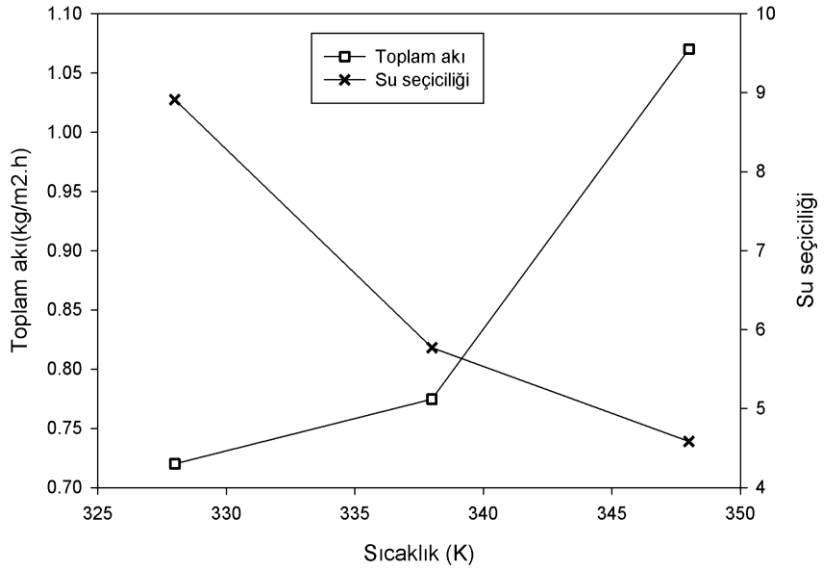


Şekil 4.88. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (1,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1)



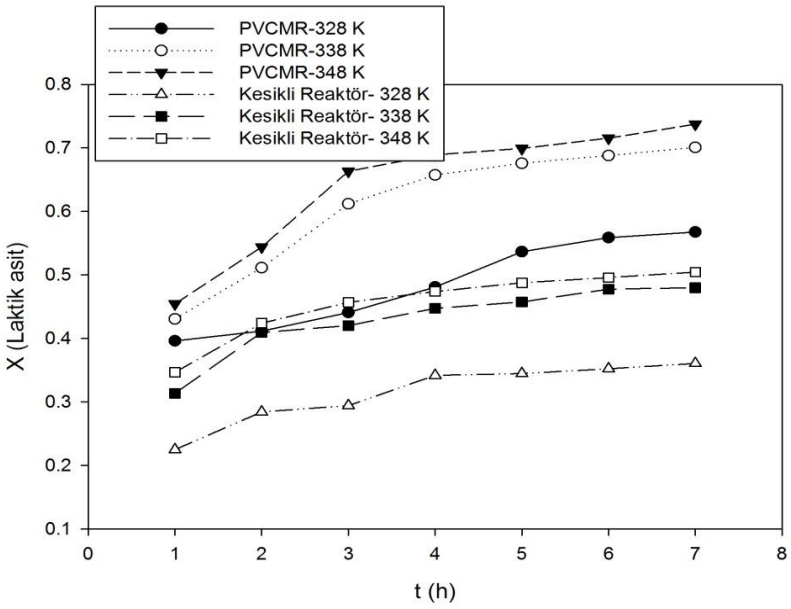
Şekil 4.89. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (1,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1)

Sıcaklık ile bileşenlerin difüzyon hızları da artmaktadır (Semenova ve diğ., 1997). Difüzyon hızları arttıkça membranın birim alanı başına madde geçişi de artmaktadır. Dolayısıyla akının artması beklenen bir durumdur. Seçicilik ise benzer nedenlerden dolayı düşmektedir (Crespo ve Brazinha, 2015). Seçicilik ve akı arasındaki sıcaklığa bağlı artış azalış değişimi Şekil 4.90'da görülmektedir.



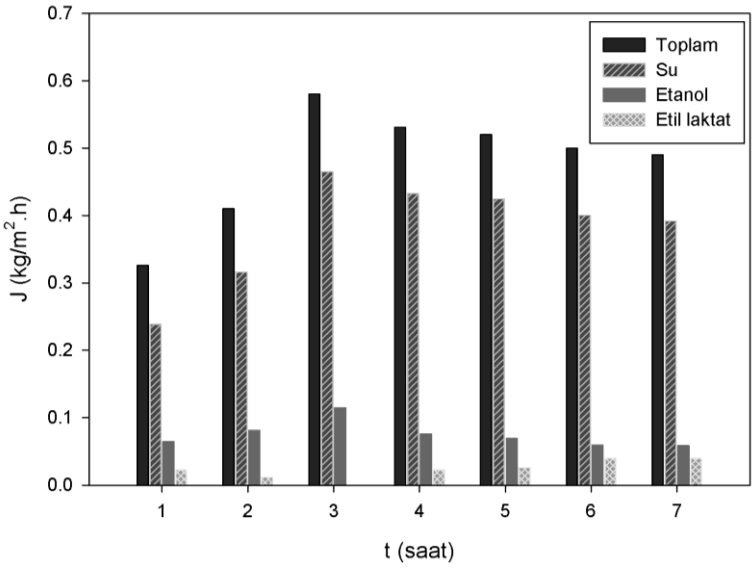
Şekil 4.90. Sıcaklığın akı ve seçiciliğe etkisi (1,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1)

Tıpkı 0,75 g ve 1,5 g yüklemede olduğu gibi Şekil 4.91'de görüldüğü gibi 2,5 g PSSA yükleme de sıcaklık artışı ile dönüşüm artmaktadır. PVCMR sisteminde 348 K sıcaklıkta 0,74 dönüşüm elde edilirken, kesikli reaktörde 0,5 dönüşüm elde edilmiştir.

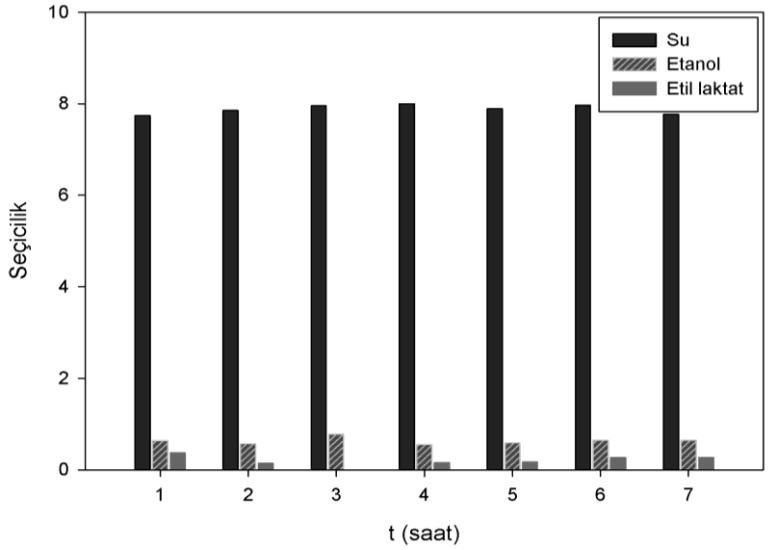


Şekil 4.91. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne etkisi (2,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1)

Şekil 4.92'de ve Şekil 4.93'de 328 K sabit sıcaklıkta zamana bağlı tüm akı ve seçicilik değişimleri görülmektedir.



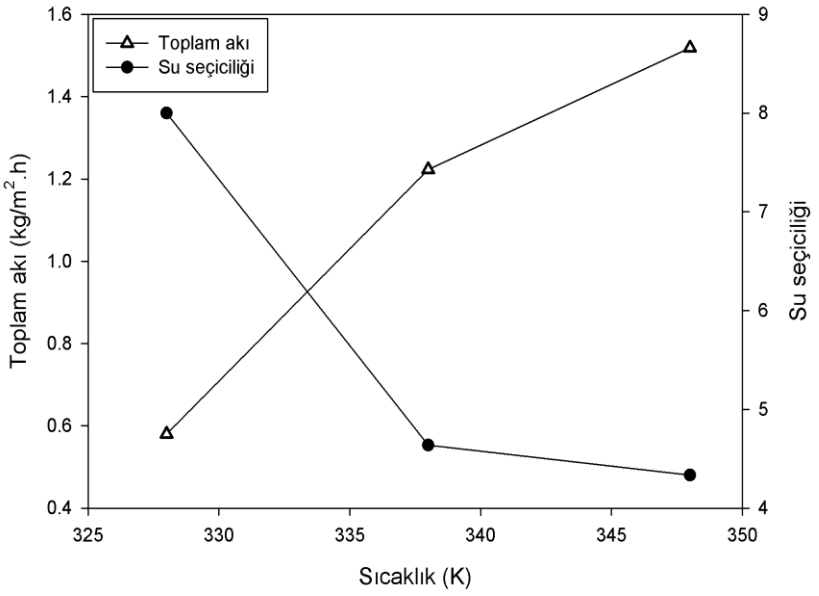
Şekil 4.92. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (328 K, 2,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1)



4.93. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (328K, 2,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1)

Şekil 4.94'de sıcaklığın akıya ve etkisi görülmektedir. Sıcaklıkla birlikte polimerik yapıdaki değişikler ve sıvıların difüzyon hızları ile birlikte maddelerin buhar basınçları da artmaktadır. Artan buhar basıncı membranın iki tarafı arasındaki itici gücü arttırarak konsantrasyon farkı oluşmasına neden olmaktadır (Fen, 2005).

İtici gücün artması ile birlikte akı değerlerinde de artış görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi üçüncü saatten sonra akıda azalan bir eğim gözlenmektedir. Bunun nedeni reaksiyon dönüşümün artık denge değere yaklaşmasıyla ortamda su üretiminin azalmasıdır. Belli bir geçirgenliğe sahip olan membranda ortamda su azaldığı için daha az madde geçişi sağlanmıştır. Artan buhar basıncı seçiciliğin düşmesine neden olmaktadır. Çünkü ortamda su ile birlikte etanol de vardır ve etanolün buhar basıncı sudan daha yüksektir.



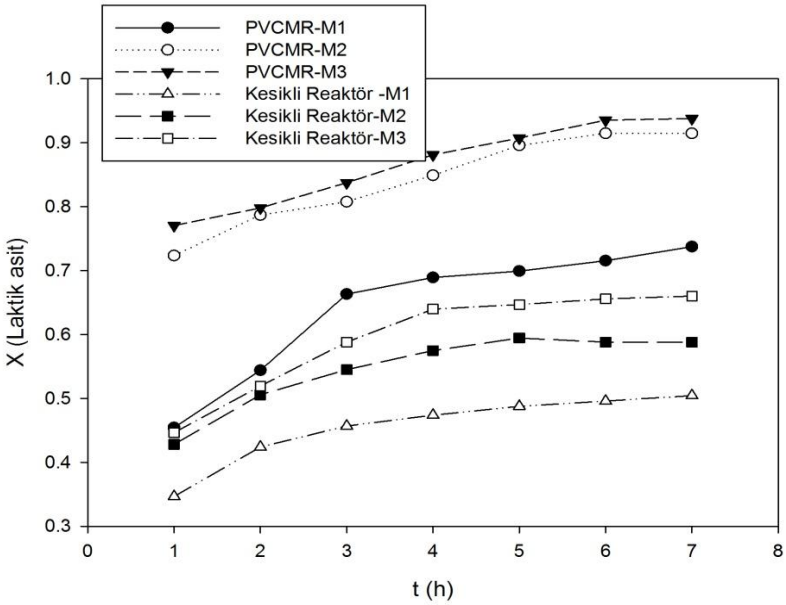
Şekil 4.94. Sıcaklığın su seçiciliğine ve toplam akıya etkisi(2,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1)

Bu nedenle Şekil 4.94'de de görüldüğü gibi artan buhar basıncı su ile birlikte diğer maddelerin de zorlanmış olarak geçişine olanak sağladığı için seçicilik değerleri düşmüştür (Sekulic, 2005; Fen 2005).

4.2.2.6. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

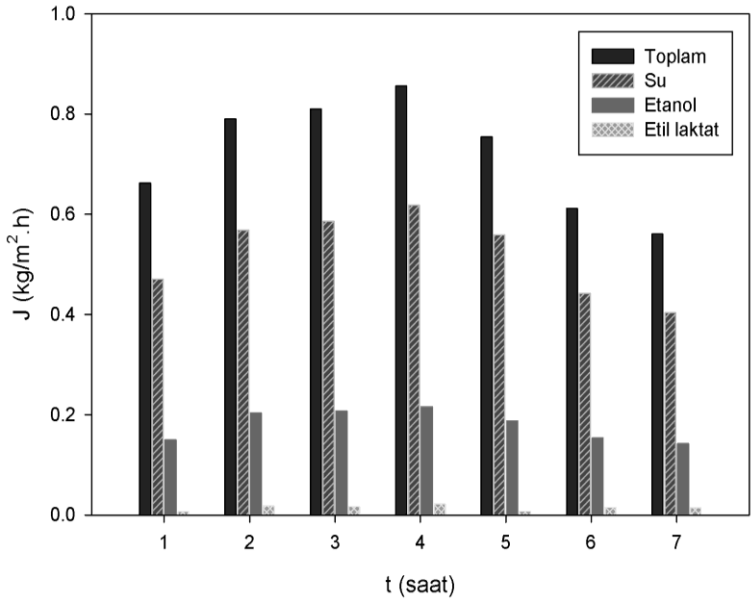
Özellikle tersinir reaksiyonlarda reaksiyon verimi ve seçiciliğini sıcaklık basınç gibi operasyon parametrelerini değiştirmeden arttırmanın yollarından biri de reaktanlardan birinin fazla beslenmesidir (Delgado ve diğ., 2010; Ma ve diğ., 2009). Ancak bu yöntemde hem daha büyük reaktör hacmi gerekir, hem ham madde maliyeti artar hem de son ürünün saflaştırılması için daha büyük çapta işlemler gerekir. Bu nedenle tercih edilen eş molar olarak reaksiyonun geçekleşmesidir. Tez çalışmasının bu aşamasında başlangıç molar konsantrasyonunun (alkol:asit = M) dönüşüme, akıya ve seçiciliğe etkisi gözlenmiştir.

Şekil 4.95'de görüldüğü gibi hem PVCMR sisteminde hem de kesikli reaktörde başlangıç molar konsantrasyonu arttıkça dönüşüm değerleri artmıştır. Ancak bu artış PVCMR'de daha belirgindir. Çünkü ortamdan sürekli su çekilmesi ile zaten ortamda fazla bulunan alkol ile alkol-asit ve katalitik polimer teması da artmıştır.

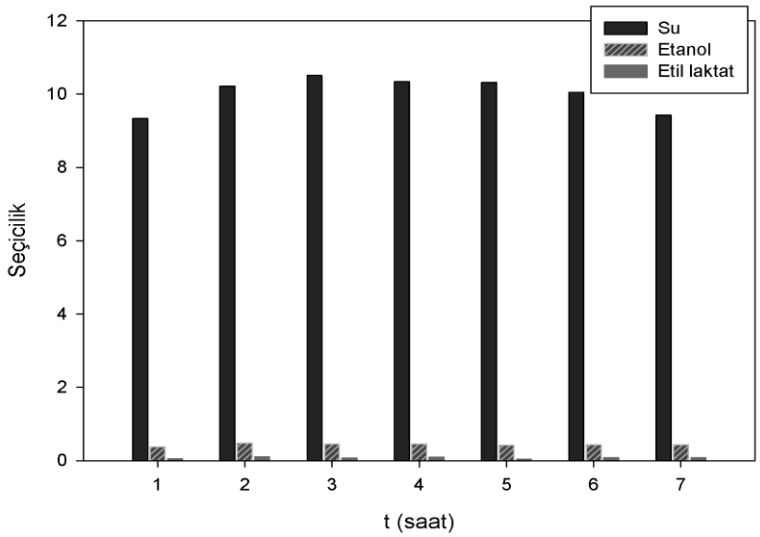


Şekil 4.95. Molar besleme oranlarının laktik asit dönüşümüne etkisi (2,5 g PSSA, %1,5 CMS, 348 K)

Başlangıç molar besleme oranı M=1'den M=3'e çıktığında PVCMR sisteminde dönüşüm 0,74'den 0,94'e çıkarken kesikli reaktörde bu artış 0,5'den 0,66'ya artış şeklinde olmuştur. 348 K ve M=3 koşullarında membrandan geçen tüm maddelerin akı ve seçicilik değişimleri Şekil 4.96' da ve Şekil 4.97'de görülmektedir.

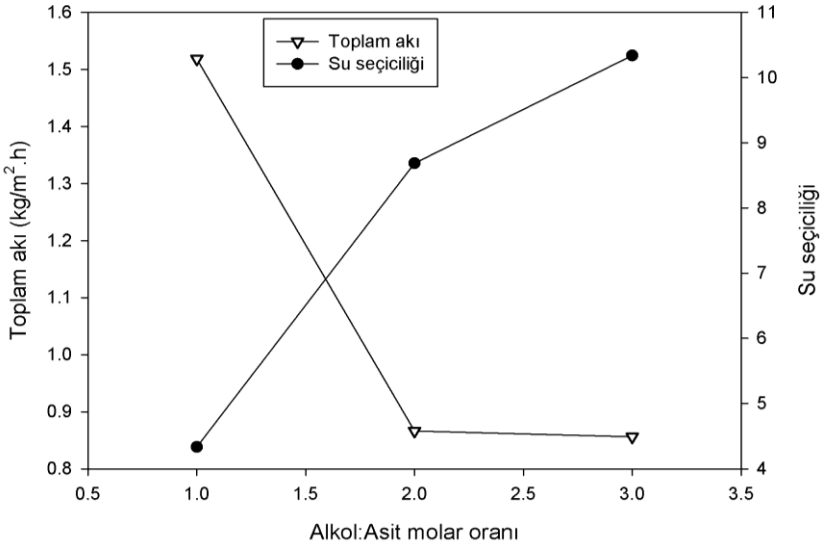


Şekil 4.96. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (2,5 g PSSA, %1,5 CMS, 348 K, M=3)



Şekil 4.97. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (2,5 g PSSA, %1,5 CMS, 348 K, M=3)

Molar besleme oranına bağlı akı ve seçicilik değişimi Şekil 4.98'de görülmektedir. Buna göre molar besleme oranı arttıkça akı değerleri düşmüştür. Bu düşüş M=1 ve diğerleri arasında çok daha belirgindir. Başlangıçta laktik asit içinde de yaklaşık %20 oranında su bulunmaktadır. Ortamda etanol miktarı arttıkça toplam su konsantrasyonu da azalmaktadır. Bu nedenle alkol:asit oranı arttıkça başlangıçta ortamda bulunan su miktarı azaldığı için membran şişmesi nispeten azalmış ve toplam akı değeri düşmüştür. Çünkü CMS suya seçicidir.

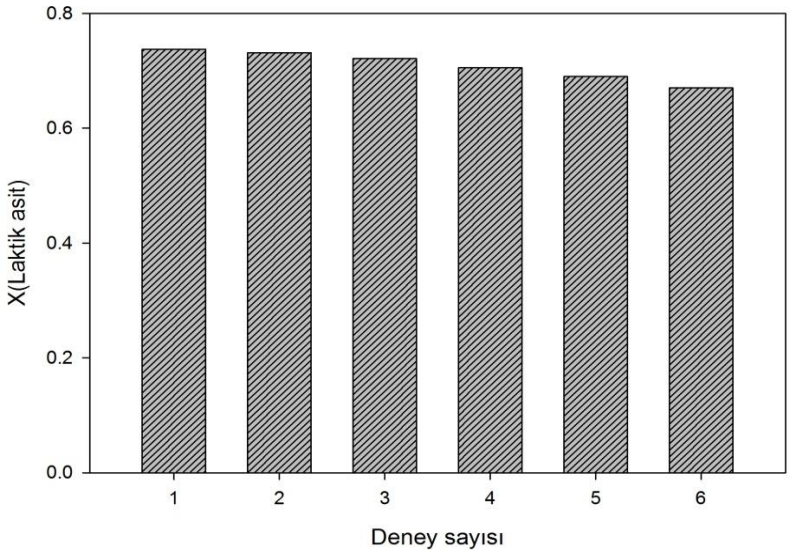


Şekil 4.98. Molar besleme oranlarının toplam akıya ve su seçiciliğine etkisi (2,5 g PSSA, %1,5 CMS, 348 K)

Bu nedenle şekilde görüldüğü gibi molar besleme oranı arttıkça, başlangıçtaki su miktarı ve buna bağlı membran şişmesi azaldıkça seçicilik değerleri de yükselmiştir.

4.2.2.7. PSSA membranının kararlılığı

Katalitik membranların en büyük özellikleri katalizörleri yapısında tutarak hem reaksiyon ortamına geçerek ekstrakte olmasını engellemesi hem de son üründen ayrıştırma zorluğunu ortadan kaldırmasıdır. Bu sayede membranın tekrar kullanılabilirliği de artmaktadır ki bu hem proses maliyeti hem de son ürün saflığı açısından oldukça önemlidir. Şekil 4.99' da görüldüğü gibi hazırlanan katalitik etkili reaktif PSSA-CMS membranı altı kullanımda bile aktivitesini %91,4 oranında korumaktadır.



Şekil 4.99. PVCMR deneylerinin tekrarlanabilirliği (2,5 g PSSA, %1,5 CMS, M=1, 348 K)

PSSA polimeri kükürt içerikli renkli bir polimer olduğu için ortama geçmediği görünür bölge absorpsiyon spektrofotometresi ile de kanıtlanmıştır. İlk üç deneyde aktivite kaybı sadece %2'dir ve bu değer ihmal edilecek kadar küçüktür. Bu nedenle fonksiyonel ve reaktif PSSA-CMS membranın PVCMR sisteminde oldukça başarılı ve kararlı sonuçlar verdiğini belirtmek mümkündür.

4.2.2.8. PSSA membranının teorik deneysel model karşılaştırması

✓ Reaksiyon hız sabitinin bulunması

Hız sabitinin bulunması için Bölüm 3'de öneriler yapılmıştı. Hesaplamalara geçmeden önce reaksiyon için bazı kabuller yapılmıştır. Bunlar;

- Yalancı homojen model kabulu yapılmıştır.
- Reaksiyonun yedinci saatte dengede olduğu varsayılmıştır.
- Geçen akım akımına laktik asit geçmediği ve sınırlı bileşen laktik asit olduğu için denklemler laktik asit üzerinden kurulmuştur.
- Başlangıçta reaktörde bulunan ürünler ihmal edilmiştir.
- Reaksiyon ortamında oligomer olmadığı varsayılmıştır.

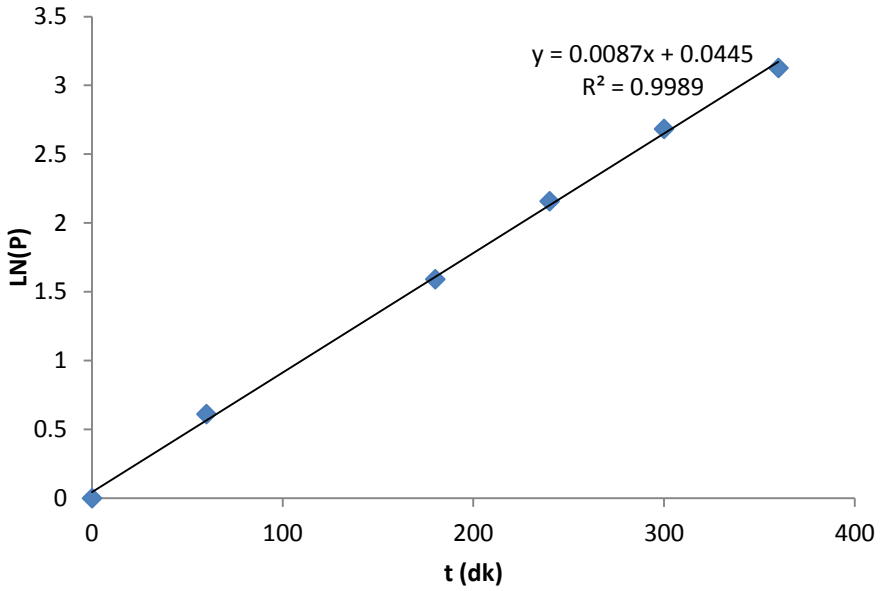
Yapılan deneyler için deneysel dönüşüm değerleri belirlendikten sonra Denklem (2.19)'dan teorik k_{obs} değerleri hesaplanarak teorik dönüşüm değerleri grafiğe geçirilmiştir. Karşılaştırmalar M=1 oranında besleme ile 5,5 g PSSA/ L reaktan (2,5 g PSSA) oranında katalizör içeren membranla 348 K'de yapılan deneyler baz alınarak yapılan karşılaştırmalardır.

$$\ln\left[\frac{(1/C_{Ao})(x_e + x) - 2x_e.x}{(1/C_{Ao})(x_e - x)}\right] = 2.k_{obs}.(1/x_e - 1).C_{Ao}.t$$

Denkleminde x_e reaksiyon dengeye ulaştıktan sonraki dönüşüm değeri, x her t anındaki dönüşüm değeridir. Şekil 4.100'de görüldüğü gibi lineer hale getirilen denklemde parantez içi değere P olarak adlandırılırsa ln (P) ye karşı t grafiği çizildiğinde eğim değeri

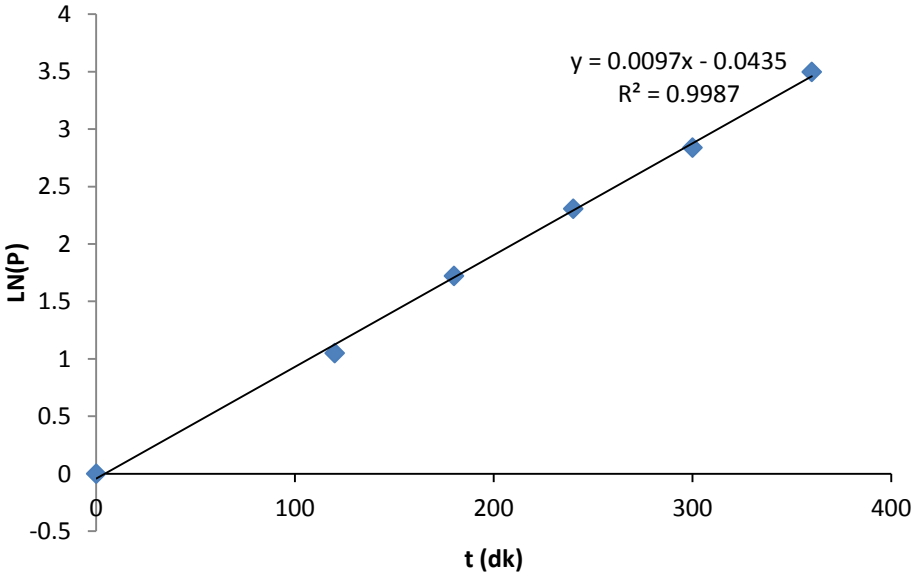
$$2.k_{obs}.(1/x_e - 1).C_{Ao}$$

değerini verecektir. Buradan k_{obs} bulunur.

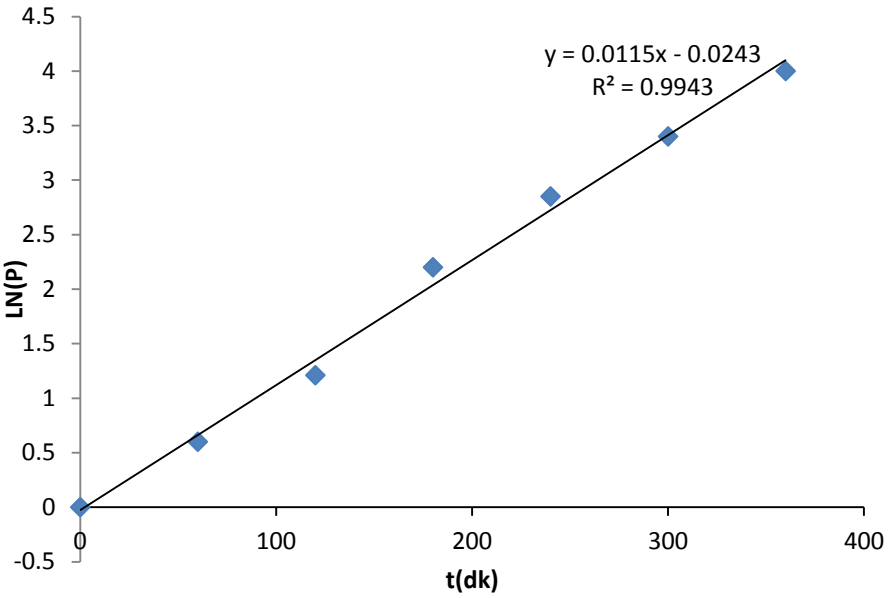


Şekil 4.100. Hız sabitini belirleyen zamana karşı P grafiği (M=1, 2,5 g PSSA, 348 K)

Şekik 4.101 ve Şekil 4.102'de görüldüğü gibi aynı işlemler 338 K ve 328 K'de yapılan deneyler için de yapılırsa ve bilinenler yerine konulursa C_{A0}=5,25 ve her üç sıcaklığa göre ulaşılan en yüksek denge dönüşümleri yerine konularak Tablo 4.3'deki k_{obs} değerleri hesaplanır.



Şekil 4.101. Hız sabitini belirleyen zamana karşı P grafiği (M=1, 2,5 g PSSA, 338 K)



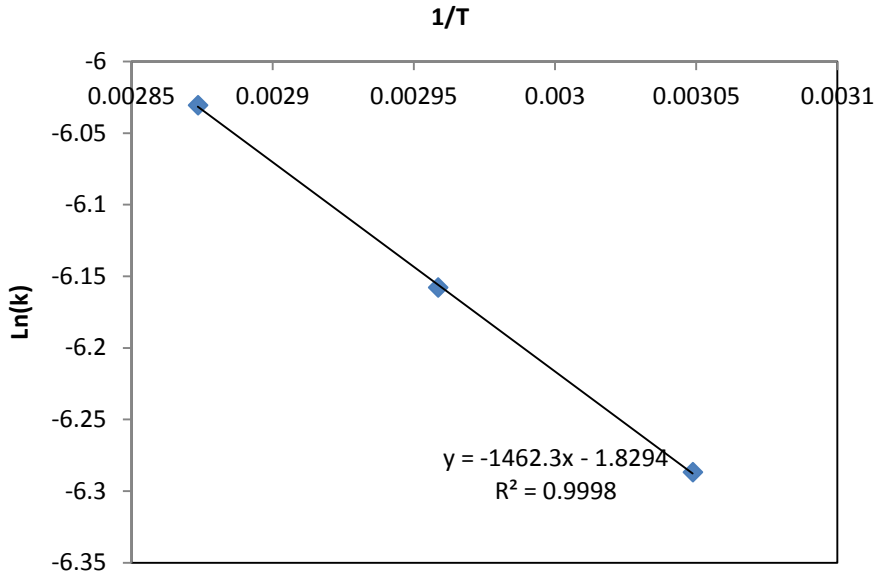
Şekil 4.102. Hız sabitini belirleyen zamana karşı P grafiği (M=1, 2,5 g PSSA, 328 K)

Tablo 4.3. Hesaplanan ampirik k_{obs} değerleri

Sıcaklık (K)	**k_{obs} (L.dk/mol) değerleri**
328	0,00186
338	0,002251
348	0,002591

✓ Reaksiyonun aktivasyon enerjisinin bulunması

Reaksiyon ortamına katalizör eklemek reaksiyon verimini arttırmaktadır. Bunun birincil nedeni katalizörlerin reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmesidir. O halde beklenen PSSA membranın kullanıldığı sistemde, aktivasyon enerjisinin katalizörsüz reaksiyona göre düşük çıkmasıdır. Aktivasyon enerjisini hesaplamak için gerekli olan farklı sıcaklıklardaki k değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.103'de görüldüğü gibi düzgün bir eğri elde edilmiştir.



Şekil 4.103. Aktivasyon enerjisi (M=1, 2,5 g PSSA)

$\ln k = \ln k_o - E_a./RT$

Bölüm 2'de verilen Denklem (2.22)'ye göre eğim – Ea/R değerini vermektedir ve bu reaksiyon için aktivasyon enerjisi 12,15 kj/mol olarak hesaplanır. Bamoharram ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışmada Preyssler heteropoli asit kullanılmış ve aktivasyon enerjisi 343 K, alkol:asit molar besleme oranı bir olduğunda 47 kj/mol olarak bulunmuştur. Bu çalışmada ise oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu da reaksiyonunun daha düşük enerjide gerçekleşebildiğini göstermektedir.

✓ Teorik ve deneysel dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması

Karşılaştırma yapmak amacıyla 348 K, alkol:asit molar besleme oranı bir (M=1) ve 5,5 g PSSA / L reaktan (2,5g PSSA) olan membran seçilmiştir.

$$C_{Ao}\,(d(1-x)/dt) = -kobs.C_{Ao}(1-x).(C_{Bo}-C_{Ao}.x)+\frac{1}{K}.(C_{Ro}+C_{Ao}.x).(C_{Ho}+C_{Ao}.x)$$

Denklemde K değeri hariç tüm değerler bilinmektedir. K değeri ise aktivasyon enerjileri ile veya literatürden alınarak hesaplanabilmektedir. Literatürde etil laktat eslerleşmesi için gerekli K değerinin bulunabileceği birkaç yöntem araştırmacılar tarafından verilmiştir. Delgado ve diğ., tarafından 2010 yılında önerilen formülasyona göre;

ln(K) = 7,893-2431,2/T (K)

olarak K değeri bulunabilmektedir. Bu çalışma için 348 K sıcaklıkta K değeri 2,477 olarak bulunmaktadır. Ancak bu formülasyonda bazı termodinamik değişkenler hesaba katılmamıştır.

Pereira tarafından 2009'da önerilen ve 323 K ve 362 K aralıklarında kullanımı uygun olan formülasyonda ise;

ln (K) = 2,9625- 515,13/ T(K)

olarak K değeri standart bir değerde bulunmuştur. Bu çalışma için 348 K sıcaklıkta K değeri 4,4 olarak bulunmaktadır

Diğer yöntem ise aktivite katsayıları ve denge mol fraksiyonlarının kullanıldığı

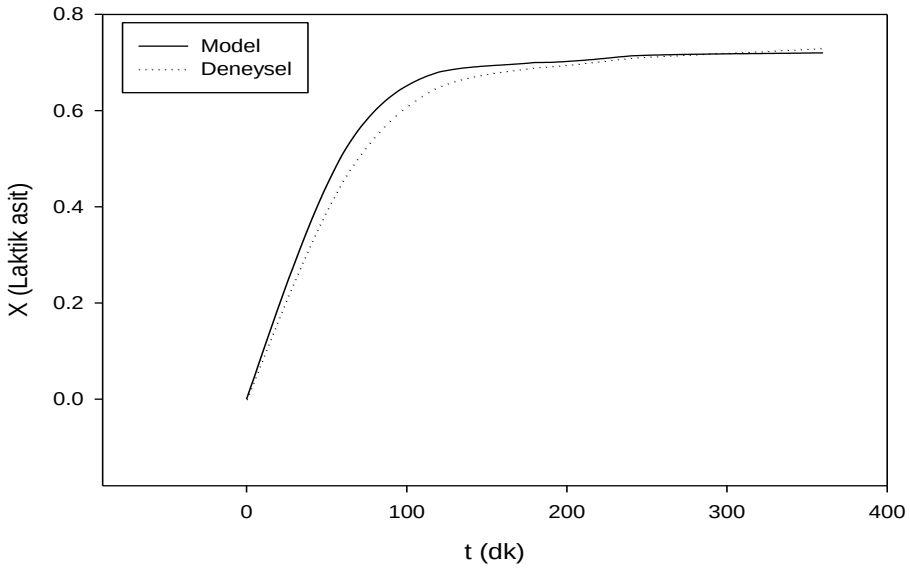
$$K = \left(\frac{X_R.X_H}{X_A.X_B}\right).\left(\frac{\gamma_R.\gamma_H}{\gamma_A.\gamma_B}\right)$$

formülüdür. X_i değerleri deney esnasında GC'den alınan verilerle bulunabilmektedir. Aktivite katsayıları ise literatürden bulunabilir. Etil laktat esterleşmesi için bazı sıcaklık aralıklarında aktivite katsayıları Ek-G'de verilmiştir. Bu çalışma için 348 K sıcaklıkta K değeri 5,3 olarak bulunmaktadır. Tüm K değerleri MATLAB programı üzerinde denendiğinde en tutarlı sonucun K=4,4 ve K=5,3 olduğunda elde edildiği görülmüştür. K=5,3 değerinde Ek-H'de verilen MATLAB programı çözümlendiğinde Ek-I'da dönüşüm (X) değerleri elde edilmiştir. Bileşenlerin ilk konsantrasyon değerleri ise tabloda verilmiştir. Başlangıçta laktik asitte yaklaşık %20 oranında su bulunduğu için değerler titrasyon ile hesaplanıp Tablo 4.4'e geçirilmiştir.

Tablo 4.4. Başlangıç reaktan konsantrasyonları

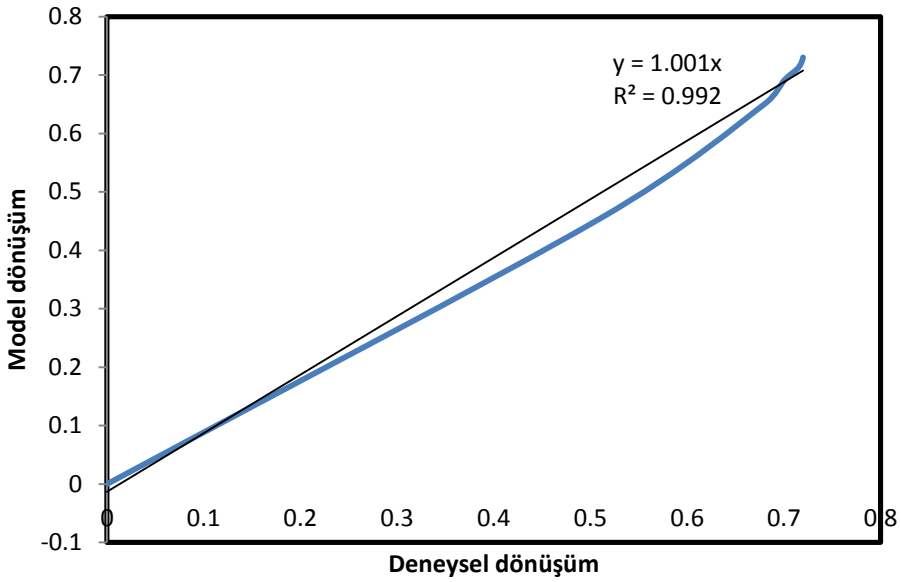
C_{A0} (mol/L)	C_{B0} (mol/L)	C_{R0} (mol/L)	C_{H0} (mol/L)
5,255	7,5	0	2,255

Bu dönüşüm değerleri deney esnasında elde edilen dönüşüm değerleri ile beraber zamana karşı grafiklendirildiğinde Şekil 4.104'deki eğri elde edilmiştir. Burada model ve deneysel sonuçların çok iyi uyum sağladığı görülmektedir.



Şekil 4.104. Model ve deneysel dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (2,5 g PSSA-CMS, 348 K, M=1)

Şekil 4.105'de ise model ve deneysel veriler karşılıklı grafiğe geçirildiğinde eğim değerinin 1,001 olduğu görülmektedir ki bu mükemmel bir uyumun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.105. Model dönüşümüne karşı deneysel dönüşüm grafiği (2,5 g PSSA-CMS, 348 K, M=1)

4.2.2.9. Klasik kesikli reaktör, membran kesikli reaktör ve PVCMR sonuçlarının karşılaştırılması

PSSA ile yapılan tüm deneyler üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada PSSA polimerinde bulunan sülfonik gruplara sahip sülfürik asit deney ortamına serbest halde katılarak deneyler yapılmıştır. İkinci aşamada PSSA-CMS membranı kesilip parçalara ayrılarak kesikli reaktörde heterojen katalizör olarak kullanıldığı kesikli reaktörde (membran kesikli reaktör) deneyler yapılmıştır. Son aşamada ise PVCMR deneyleri yapılmıştır. Klasik kesikli reaktörde ortamdan saat başı örnek alınması ortamın katalizör miktarını azaltacağı için yedi saat sonunda tek veri alınmıştır. Membran reaktör türleri için bu durum geçerli değildir çünkü katalizör membranın yapısında olduğu için bir kayıp söz konusu değişdir. Her üç reaktör tipini karşılaştırmak için membran reaktörlerde de yedinci saat sonundaki dönüşüm değerlerine yer verilmiştir (Tablo 4.5)

Tablo 4.5. PSSA-CMS membranı için reaktörlerin dönüşüm kıyaslaması

Membran Türü	Sıcaklık(K)	Molar oran	Membran kesikli reaktör	Klasik kesikli reaktör	PVCMR
%1,5 CMS, 0,75 g PSSA-CMS	328	1	0,30	0,268	0,423
	338	1	0,334	0,272	0,487
	348	1	0,374	0,341	0,533
%1,5 CMS, 1,5 g PSSA-CMS	328	1	0,33	0,34	0,508
	338	1	0,37	0,41	0,634
	348	1	0,44	0,475	0,668
%1,5 CMS, 2,5 g PSSA-CMS	328	1	0,360	0,358	0,538
	338	1	0,480	0,486	0,701
	348	1	0,504	0,459	0,737
%1,5 CMS, 2,5 g PSSA-CMS	348	2	0,59	0,61	0,915
	348	3	0,66	0,65	0,938

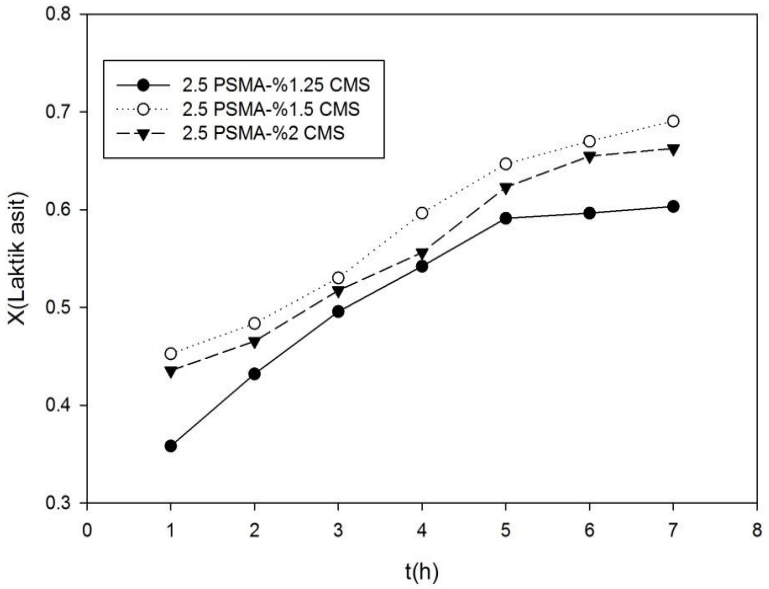
Tabloda görüldüğü gibi kesilerek kullanılan membranlar, ortamda homojen olarak buluna ve kuvvetli sülfürik asit katalizörü ile hemen hemen aynı, birçok yerde de daha yüksek dönüşüm değerleri vermiştir.

4.2.3. PSMA-CMS karma membranı ile yapılan deneyler

PSMA polimeri ve PSSA polimeri benzer yapıya sahiptirler aradaki tek fark PSMA polimerine eklenen maleik asit ile birlikte polimerin kopolimer haline gelmesidir. Ancak yapılan deneylerde PSMA ile daha sert ancak çözelti ortamında çözünen bir yapı meydana getirdiği görülmüş bu nedenle bu polimeri hazırlarken hem çapraz bağlayıcı hem kükürt verici görevini gören SSA eklenmiştir. Yapılan deneylerde kesikli reaksiyon için belirlenen miktarlarda membranlar kesilerek kullanılmıştır. Bunun yanında değişken olarak SSA oranları da eklenmiştir. PSMA deneylerinin de aynı sürede yani yedi saatte kararlı duruma geldiği görülmüştür.

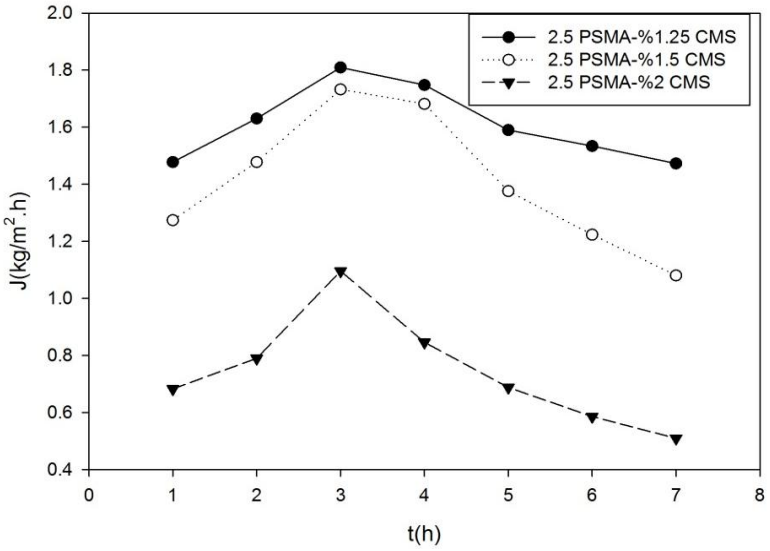
4.2.3.1. CMS yoğunluğunun reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

Polimer matrisinin katalitik reaksiyon mekanizmaına etkisi incelenmek üzere CMS konsantrasyonu değiştirilerek hazırlanan membranlar PVCMR sisteminde kullanılmıştır. Şekil 4.106'da görüldüğü gibi en iyi dönüşüm değerleri ağırlıkça %1,5 CMS kullanılan membranda elde edilmiştir. Bu nedenle diğer proses parametreleri bu konsantrasyonla hazırlanan membranlar ile test edilmiştir. Ancak sonuçlara bakıldığında çok belirgin bir fark olmadığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle sadece reaksiyon performansı olarak değil ayırma ve reaksiyon performansı olarak CMS konsantrasyonlarını değerlendirmek doğru olacaktır.

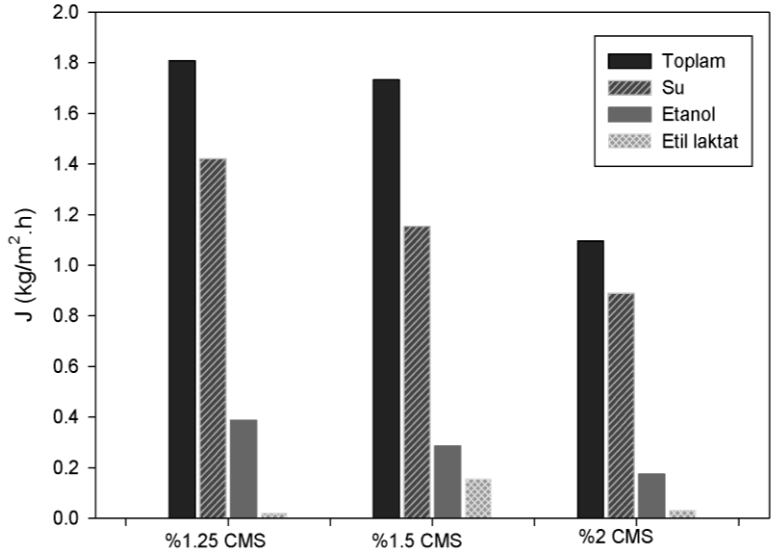


Şekil 4.106. CMS yoğunluğunun laktik asit dönüşümüne etkisi (0,5 g SSA, M=1, 348 K)

Şekil 4.107'de konsantrasyona bağlı toplam akı değerleri Şekil 4.108' de ise herbir bileşenin akı değerleri görülmektedir. Şekil 4.107'de görüldüğü gibi en yüksek akı değeri %1,25, en düşük akı değerleri %2 CMS konsantrasyonu ile elde edilmiştir.



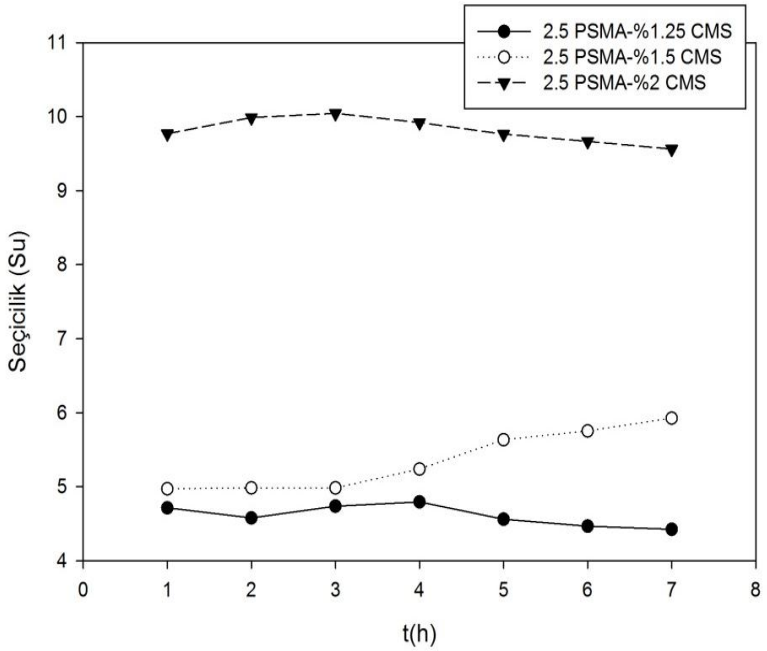
Şekil 4.107. CMS yoğunluğunun toplam akıya etkisi (0,5g SSA, M=1, 348 K)



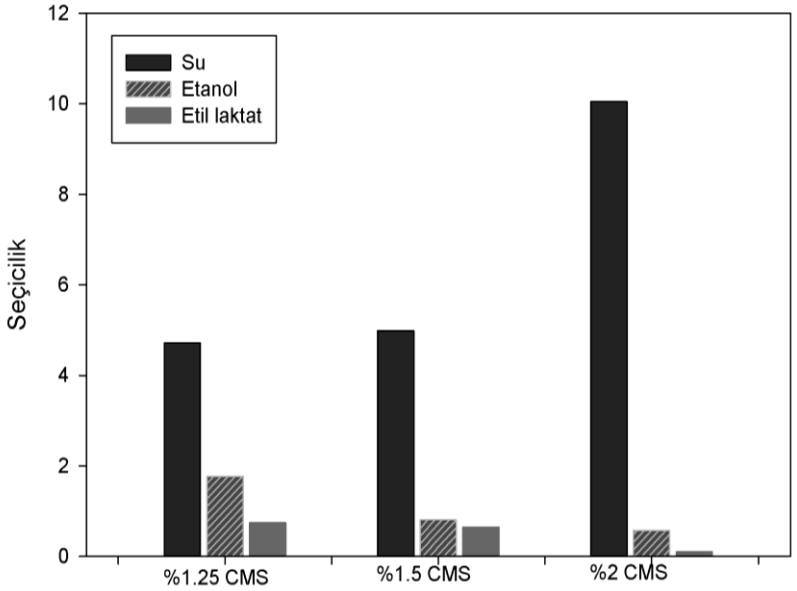
Şekil 4.108. CMS yoğunluğunun bileşen akılarına etkisi (0,5g SSA, M=1, 348 K)

Bu beklenen bir sonuçtur çünkü polimerin viskozitesi arttıkça, membranın yapısı daha sıkı bir hale gelmektedir. Daha sıkı hale gelen membranın belirlenen koşullarda geçirgenliği daha gevşek yapılı olanlardan daha azdır. Çünkü sıkı yapılı membranın şişme yüzdesi gevşek yapılıdan daha fazladır. Bunu polimerin zincir esnekliği ile açıklamak da mümkündür. Daha sıkı yapılı polimerin zincir hareketliliği daha kısıtlı olacağından akısının da düşük olması beklenmektedir. Bu durumda membranın daha seçici bir ayırma yapması beklenebilir çünkü şişme ve polimer esnek zincir

hareketliliği gibi seçiciliği düşüren etkenler daha azdır. Nitekim Şekil 4.109'de de görüldüğü gibi en yüksek seçicilik değerleri %2 CMS konsantrasyonu ile elde edilmiştir. CMS konsantrasyonun diğer bileşen seçiciliklerine etkisi de Şekil 4.110'da görülmektedir.



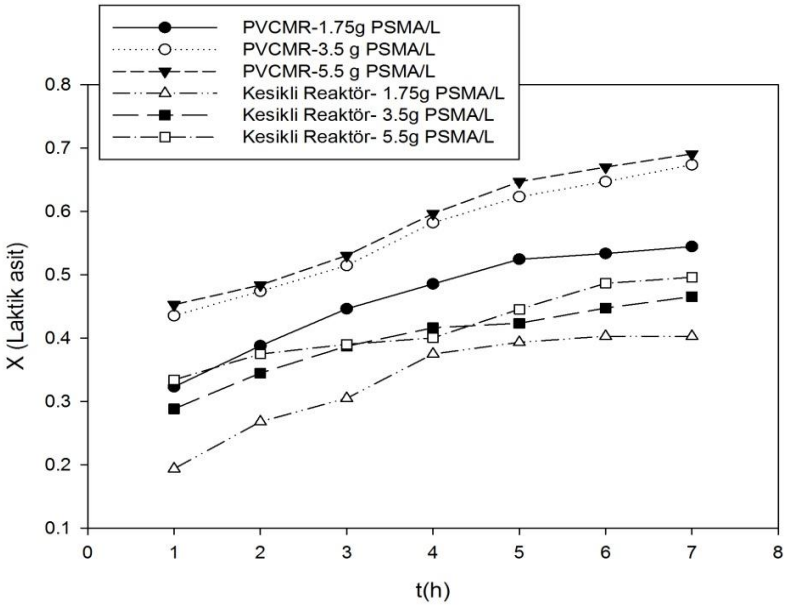
Şekil 4.109. CMS yoğunluğunun su seçiciliğine etkisi (0,5g SSA, M=1, 348 K)



Şekil 4.110. CMS yoğunluğunun tüm bileşen seçiciliklerine etkisi (0,5g SSA, M=1, 348 K)

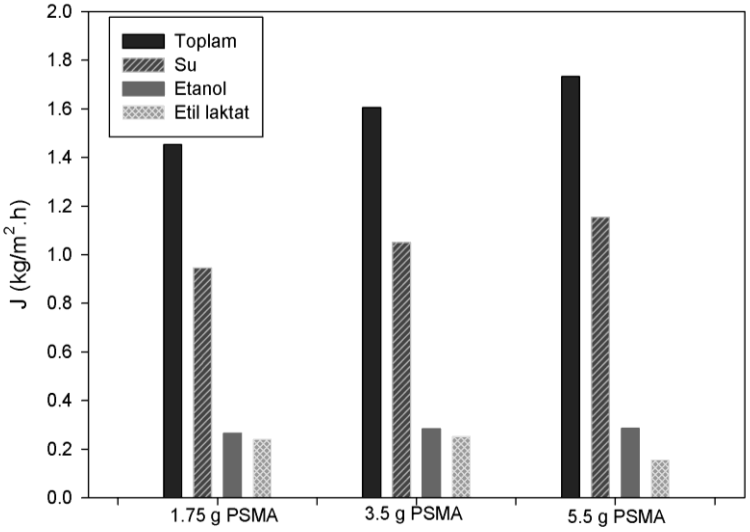
4.2.3.2. PSMA oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

Tıpkı PSSA gibi PSMA polimerinde de sülfonik aktif gruplar içermektedir ve hidrofilik bir yapıya sahiptir. Bu nedenle PSMA miktarı arttıkça laktik asit dönüşümünün artması beklenmektedir. Şekil 4.111'de görüldüğü gibi PVCMR sisteminde, PSMA yükleme oranı 1,75 g PSMA/L 'den (0,75 g PSMA) 5,5 g PSMA/L'ye (2,5 g PSMA) çıkarıldığında dönüşüm değeri de 0,54'den 0,69'a çıkmıştır. Kesikli reaktörde ise 5,5 g PSMA/L yüklemede 0,5 laktik asit dönüşümü dönüşüm elde edilmiştir.

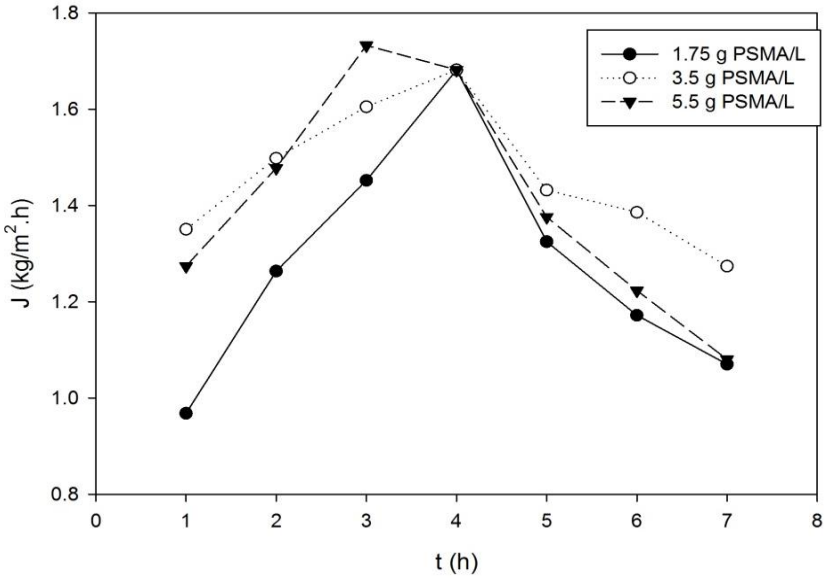


Şekil 4.111 PSMA miktarının laktik asit dönüşümüne etkisi
(% 1,5 CMS, 0,5g SSA, M=1, 348 K)

Ancak şekilden de anlaşılacağı gibi 3,5 g PSMA/L yükleme (1,5 g PSMA) ve 5,5 g PSMA/L yükleme oranları arasında çok açık bir dönüşüm farkı yoktur. Bu nedenle sadece dönüşüm değerlerine bakıldığında 3,5 g PSMA/L yükleme oranlı membranın kullanımı da uygun gözükmektedir. Ancak katalitik membran uygulamalarında dönüşüm önemli bir faktör olmakla birlikte membranın ayırma performansı da oldukça önemlidir. Şekil 4.112'de tüm bileşen akılarının PSMA oranına bağlı değişimi, Şekil 4.113'de ise yükleme oranlarının akıya etkisi görülmektedir.



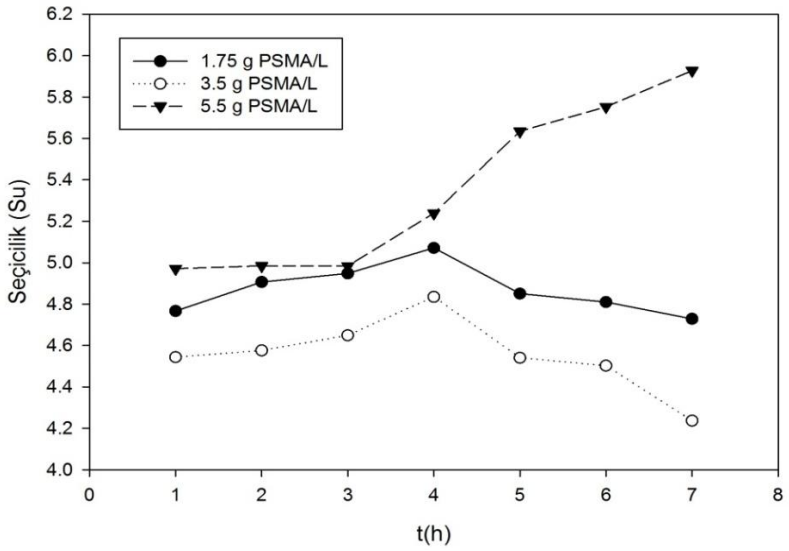
Şekil 4.112. PSMA oranının bileşen akılarına etkisi (% 1,5 CMS, 0,5g SSA, M=1, 348 K)



Şekil 4.113. Toplan akının PSMA oranına bağlı değişimi (% 1,5 CMS, 0,5g SSA, M=1, 348 K)

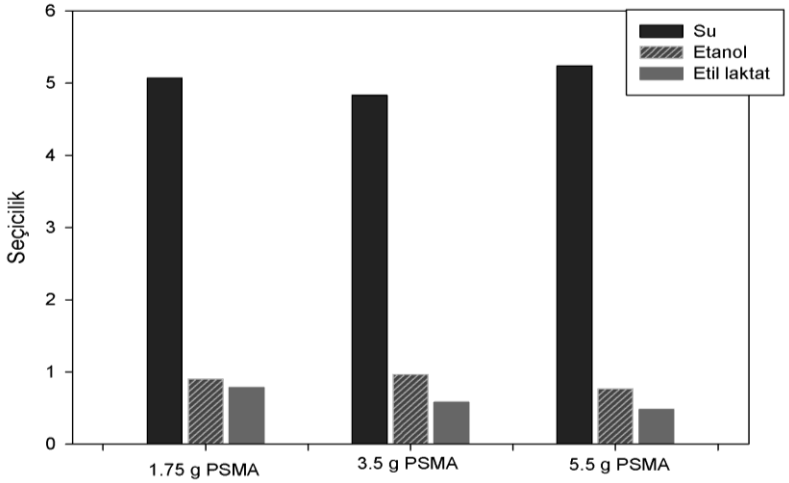
Akının ilk üç saatte yükselip sonra azalan bir eğim göstermesinin nedeni ilk üç saat boyunca daha yüksek dönüşüm veriminden dolayı ortaya çıkan su üretimidir. Hidrofilik membranda hem itici güç hem de şişme arttığı için akı değerleri artmıştır (Aminabhavi ve diğ., 2001). Daha sonra dönüşüm sabite yakın bir artış gösterince kısıtlanan su miktarı ile ortamdan da sürekli su çekildiği için reaktör ortamında su konsantrasyonu azalmış ve akı düşmüştür. Şekil 4.113'e bakıldığında yükleme oranları ve akı arasında da çok açık bir fark görülmemektedir.

PSMA hidrofilik bir yapıda olduğu için yükleme oranı arttığı için akının artığı seçiciliğin düşeceği düşünülebilir. Ancak bu her zaman doğru değildir. PSSA polimerinden farklı olarak PSMA maleik asit içermektedir ki bu birçok hidrofilik membran için çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca polimer yapımında kullanılan SSA'da PSMA'nın daha sıkı bir yapı oluşturmasına neden olmuş olabilir. Bu nedenle şekil 4.114'den de görüleceği gibi PSMA oranı arttıkça seçicilik değeri de artmıştır.



Şekil 4.114. PSMA miktarının su seçiciliğine etkisi (% 1,5 CMS, 0,5g SSA, M=1, 348 K)

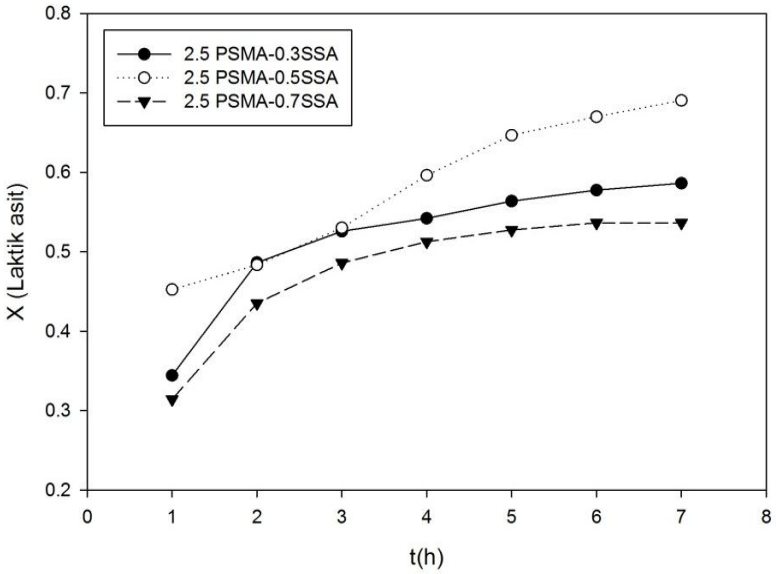
Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, 5,5g PSMA/L yükleme oranının uygun olduğu görülmüştür ve sıcaklık, molar besleme oranı gibi değişkenler bu membran ile test edilmiştir. Şekil 4.115'de ise şeçiciliğin tüm diğer bileşen dağılımlarına etkisi görülmektedir.



Şekil 4.115. PSMA miktarının tüm seçiciliklere etkisi (% 1,5 CMS, 0,5g SSA, M=1, 348 K)

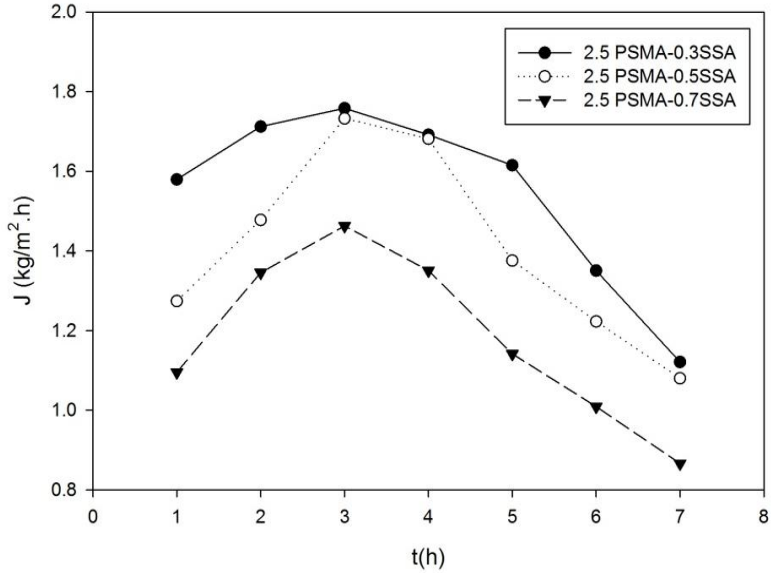
4.2.3.3. SSA oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

Sülfo süksinik asit (SSA) birçok membran çalışmalarında hem kükürt verici hem de çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Tez çalışmasının membran yapma ve deneme kısmında PSMA ile yapılan membranların reaktörde birkaç saatten fazla dayanamadığı görülünce, polimer çözeltisine SSA eklenerek membranın kararlılığı arttırılmaya çalışılmıştır. Ancak bu ekleme miktarı; hem akı hem seçicilik hem de dönüşümü etkileyeceği için değişkenler arasına alınmıştır. SSA kükürt verici olarak kullanıldığı için beklenen SSA oranı arttıkça dönüşüm değerlerinin artmasıdır. Ancak Şekil 4.116'dan da görüldüğü gibi en yüksek dönüşüm değerleri 0,5 g SSA ile elde edilmiştir. Çünkü SSA sadece kükürt verici değil aynı zamanda çapraz bağlayıcıdır. Yani tek başına dönüşümü arttırması beklenirken hem ayırma hem de katalizör görevi gören bir membranda kullanılınca ayırmaya etkisini de değerlendirmek gerekmektedir.



Şekil 4.116. SSA miktarının laktik asit dönüşümüne etkisi (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, M=1, 348 K)

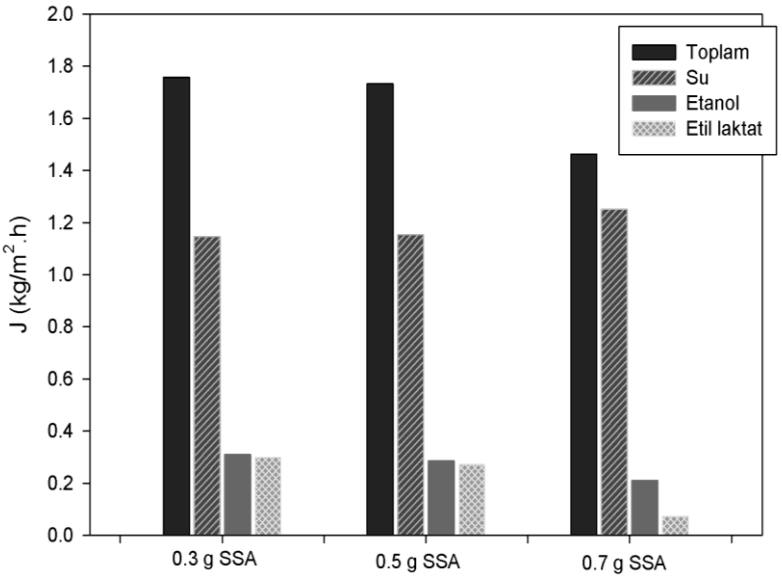
Şekil 4.117'de görüldüğü gibi SSA oranı arttıkça akı değerleri düşmüştür. Çünkü membranda daha sıkı bir yapı oluşmuştur.



Şekil 4.117. SSA miktarının toplam akıya etkisi (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, M=1, 348 K)

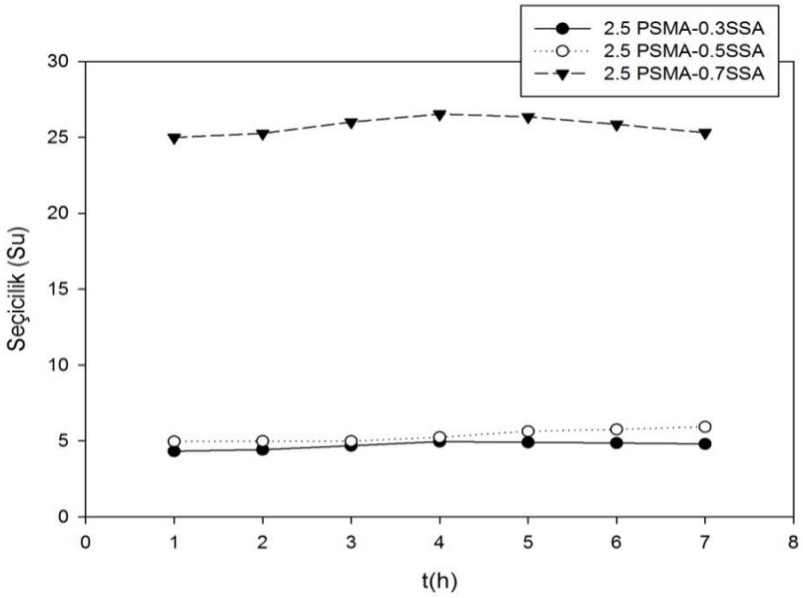
Hem membranın şişmesi hem de madde geçişi sınırlandığı için geçirgenliğin düşmesi beklenen bir durumdur. Katalitik membran çalışmalarında akı değerleri doğrudan olarak dönüşümü etkileyebilmektedir. Çünkü daha sıkı bir yapıda madde geçişi yarı yarıya düştüğü zaman tersinir reaksiyonda ürün daha az çekildiği için dönüşüm de

daha az yükselecektir. SSA oranı arttıkça dönüşümün düşmesini (Şekil 4.116) akı değerlerinin de (Şekil 4.117) neredeyse yarıdan fazla düşmesine bağlamak da mümkün olabilir. Şekil 118'de ise her bileşenin ayrı ayrı akı değerlerine yer verilmiştir.



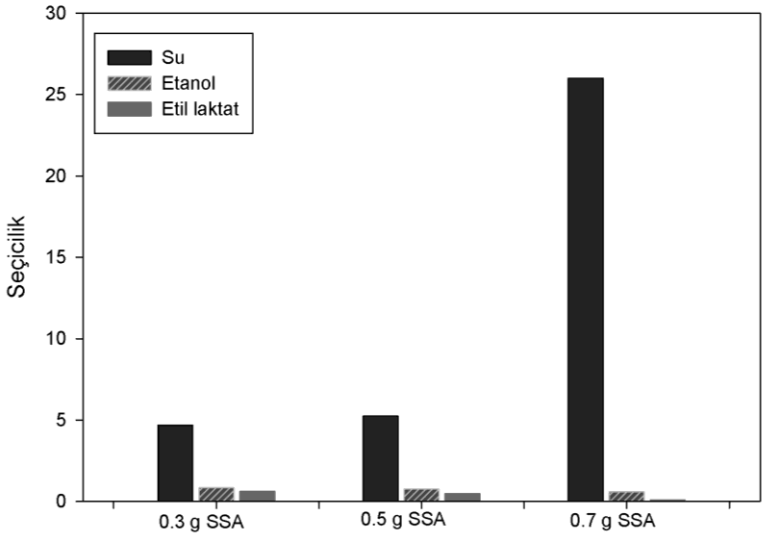
Şekil 4.118. SSA miktarının tüm madde akılarına etkisi (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, M=1, 348 K)

SSA oranı arttıkça daha sıkı bir yapı oluşması su seçiciliğinin yükselmesi beklentisini oluşturmuştur ki Şekil 4.119'dan da görüldüğü gibi 0,7 g SSA ile çok yüksek seçicilik değerleri elde edilirken 0,5 g ve 0,3 g eklenen SSA ile benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.119. SSA miktarının su seçiciliğine etkisi (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, M=1, 348 K)

Şekil 4.120 de ise tüm maddelerin seçicilik değerlerine yer verilmiş ve SSA oranı arttıkça etil laktatın seçiciliğinin neredeyse sıfıra düştüğü gözlenmiştir.



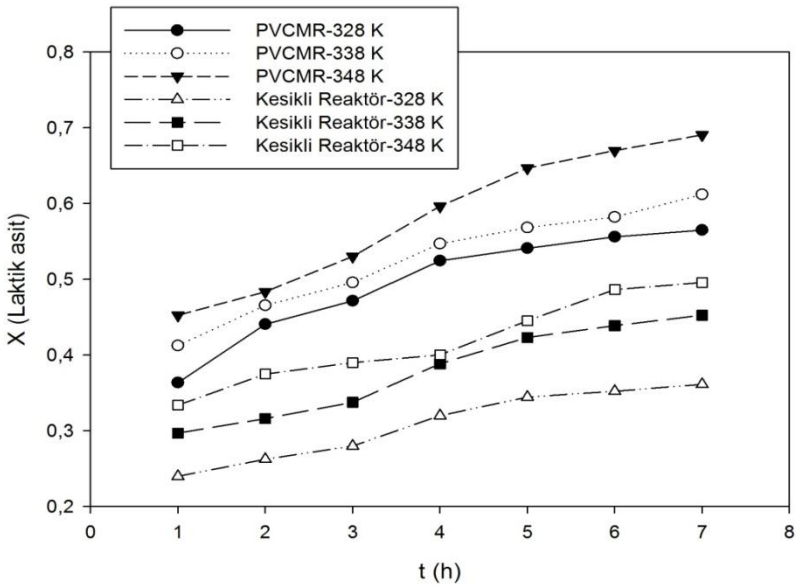
Şekil 4.120. SSA miktarının tüm madde seçiciliğine etkisi (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, M=1, 348 K)

Tüm veriler değerlendirildiğinde akı ve seçicilikte ortalama değeri veren, dönüşümde en yüksek değerlerin elde edilmesini sağlayan 0,5 g SSA ekleme oranının en uygun olduğu görülmüştür ve diğer membran ve deney değişkenlerinin etkisine (PSMA

yükleme, CMS yükleme, sıcaklık, molar oran) 0,5 g SSA yüklenen membran ile çalışılmıştır.

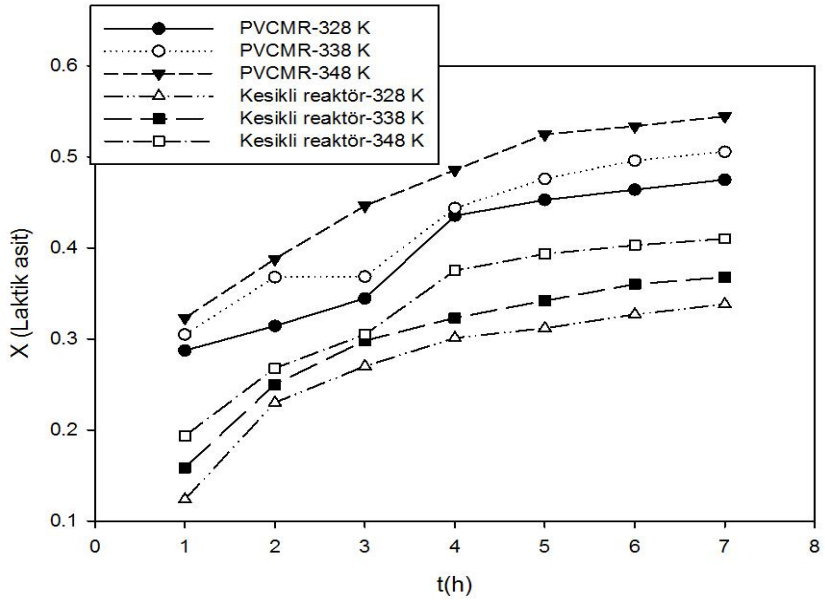
4.2.3.4. Reaksiyon sıcaklığının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

PSSA bölümünde bahsedildiği gibi sıcaklık reaksiyon hızını ve verimini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hem reaksiyon kinetiği hem de ayırma performansı açısından etkileri vardır. Şekil 4.121'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça hem PVCMR hem de kesikli reaktörde dönüşüm artmıştır.

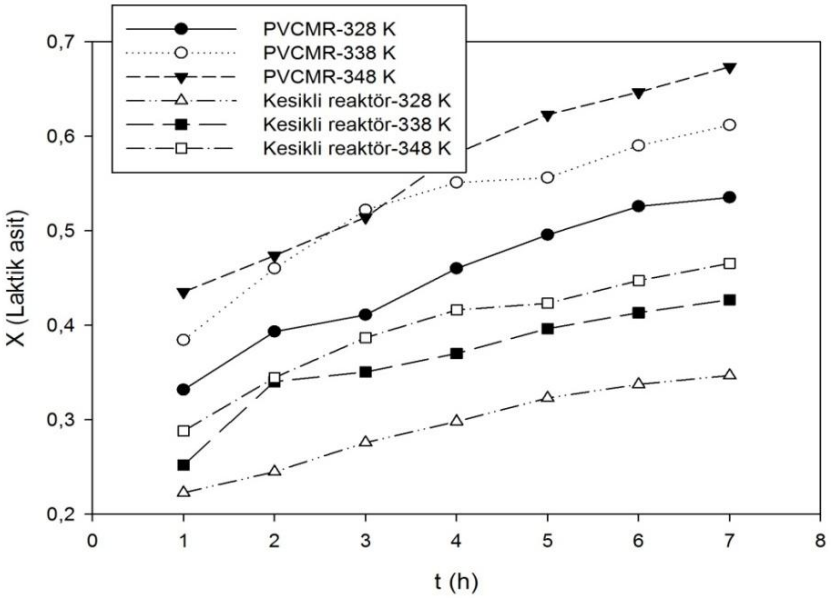


Şekil 4.121. Reaksiyon sıcaklığının laktik asit dönüşümüne etkisi (% 1,5 CMS, 2,5 g PSMA, 0,5g SSA, M=1)

PVCMR'de sıcaklık 328 K'den 348 K'e çıktığında laktik asit dönüşümü 0,56'dan 0,69'a, kesikli reaktörde ise 0,36'dan 0,5'e çıkmıştır. 0,75 g PSMA ve 1,5 g PSMA yüklü membranlarla yapılan membranlarda da benzer sonuçlar alınmıştır ve bu durumu Şekil 4.122, 4.123'de görmek mümkündür.



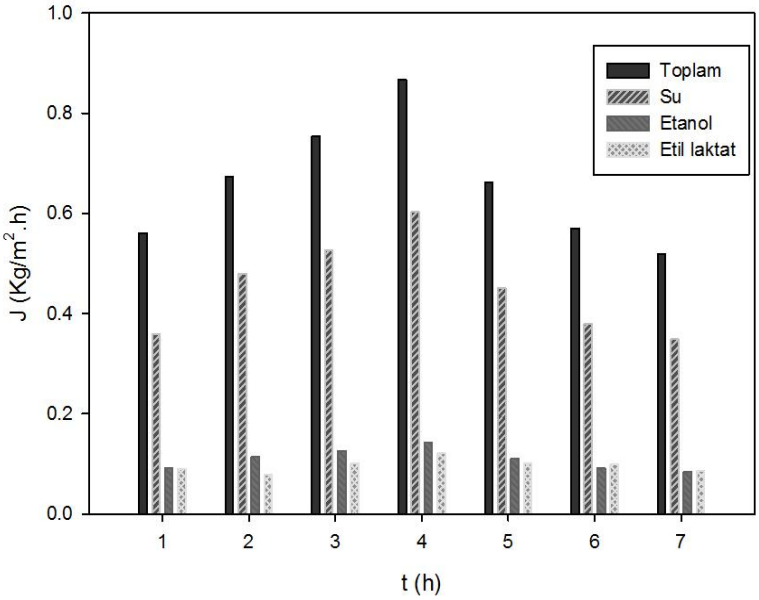
Şekil 4.122. Reaksiyon sıcaklığının laktik asit dönüşümüne etkisi (% 1,5 CMS, 0,75g PSMA, 0,5g SSA, M=1)



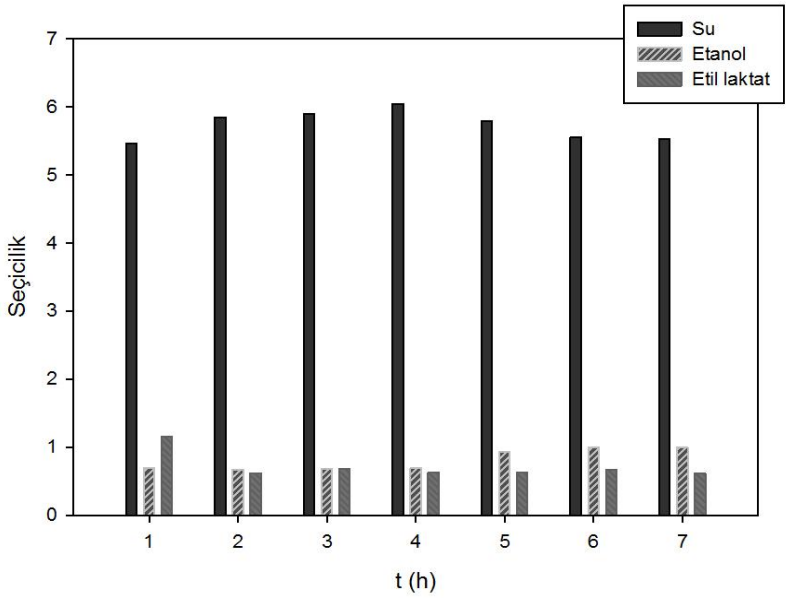
Şekil 4.123. Reaksiyon sıcaklığının laktik asit dönüşümüne etkisi (% 1,5 CMS, 1,5 g PSMA, 0,5g SSA, M=1)

Şekil 4.124 ve 4.125'de sırasıyla tüm bileşenlerin zamana bağlı akı ve seçicilik değerlerine yer verilmiştir. Her PSMA yükleme oranı için benzer bir grafik elde edildiği için herhangi bir sıcaklık ve PSMA yükleme oranında membranın zamana bağlı geçirgenlik davranışını görmek ve analiz etmek mümkündür. Şekil 4.124 ve Şekil 4.125'de görüldüğü gibi en yüksek akı ve seçicilik değerleri su için elde

edilmiştir. Bu da membranın diğer bileşenden çok suya ilgisi olduğunu göstermektedir.



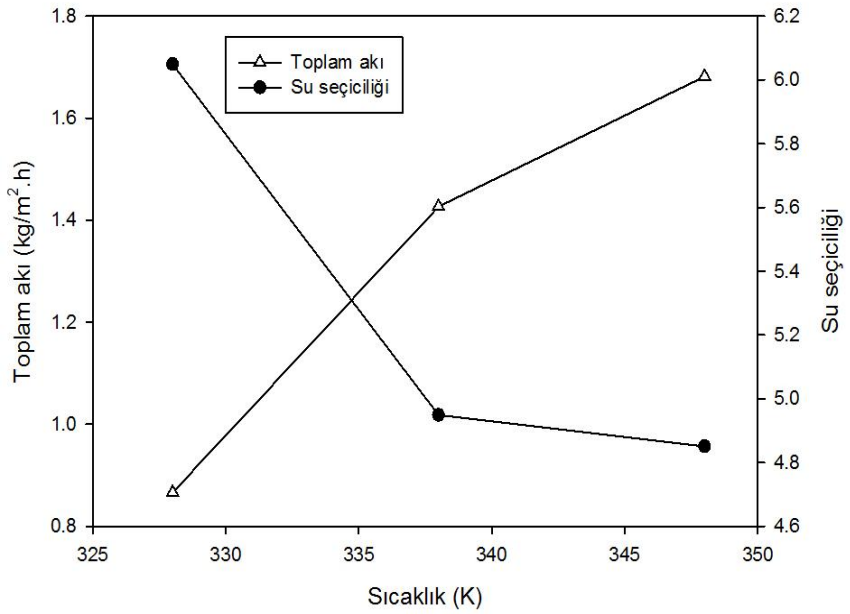
Şekil 4.124. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (328 K, % 1,5 CMS, 0,75 g PSMA, 0,5g SSA, M=1)



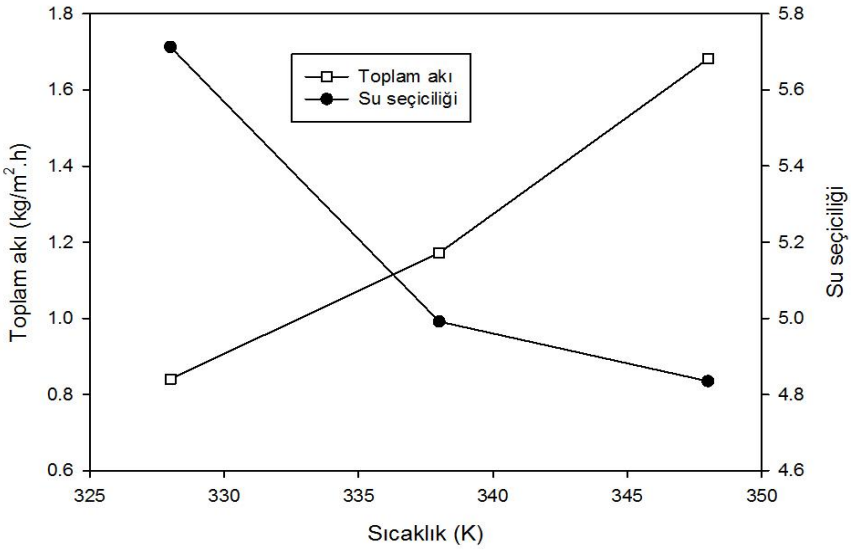
Şekil 4.125. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (328 K, % 1,5 CMS, 0,75 g PSMA, 0,5g SSA, M=1)

Sıcaklığın artması ile birlikte hem maddelerin buhar basınçlarındaki artış, hem difüzyon hızlarındaki artış hem de polimerin yapısındaki değişiklikler nedeniyle Şekil 4.126, Şekil 4.127 ve Şekil 4.128'de görüldüğü gibi tüm PSMA oranlarında akı

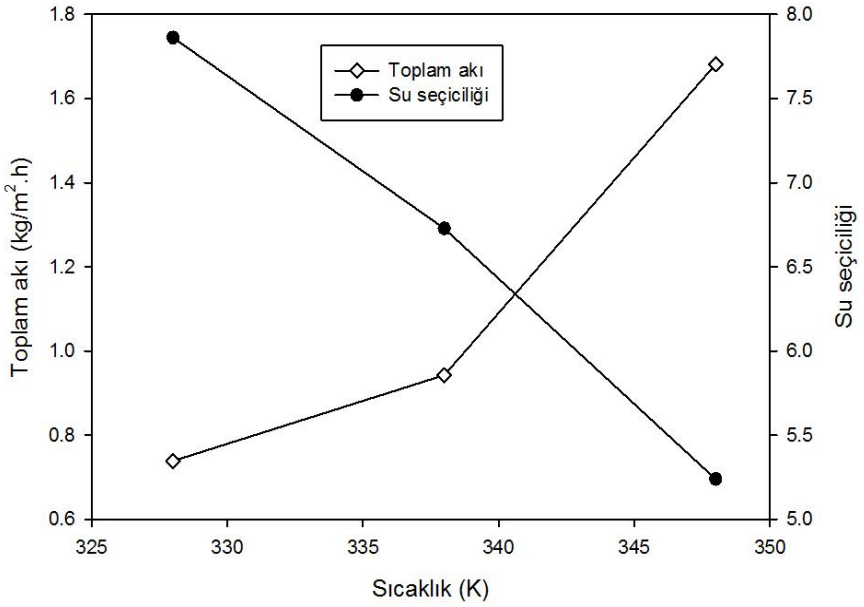
değerleri de artmıştır. Yüksek sıcaklıkta membran zincir hareketliliğinin arttığı ve şişmeden dolayı akının arttığı düşünülmektedir. Ancak bu artış şekillerde görüldüğü gibi seçicilik değerlerinin düşmesine neden olmuştur.



Şekil 4.126. Reaksiyon sıcaklığının toplam akıya ve su seçiciliğine etkisi (% 1,5 CMS, 0,75 g PSSA, 0,5g SSA, M=1)



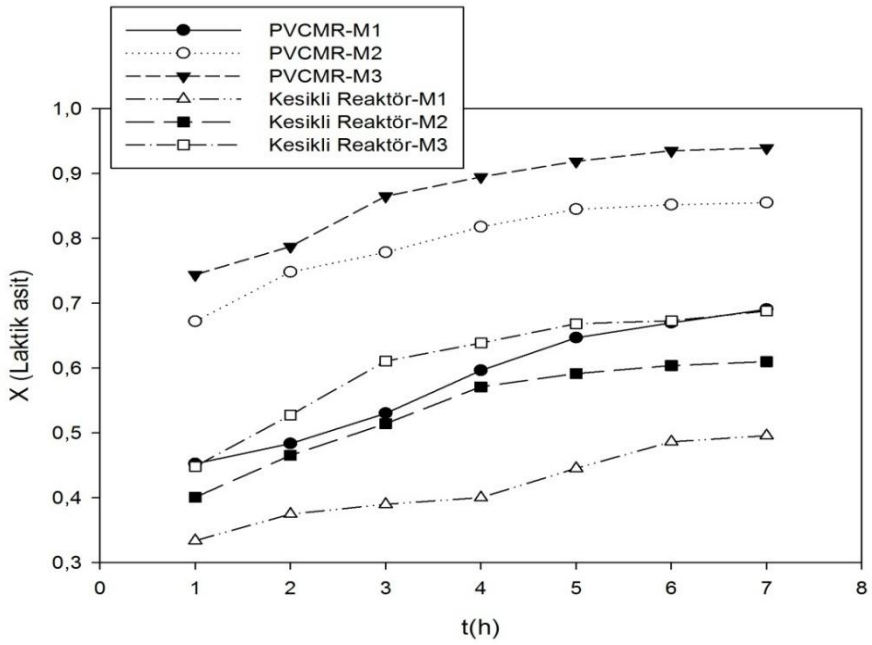
Şekil 4.127. Reaksiyon sıcaklığının toplam akıya ve su seçiciliğine etkisi (% 1,5 CMS, 1,5 g PSSA, 0,5g SSA, M=1)



Şekil 4.128. Reaksiyon sıcaklığının toplam akıya ve su seçiciliğine etkisi (% 1,5 CMS, 2,5 g PSSA, 0,5g SSA, M=1)

4.2.3.5. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

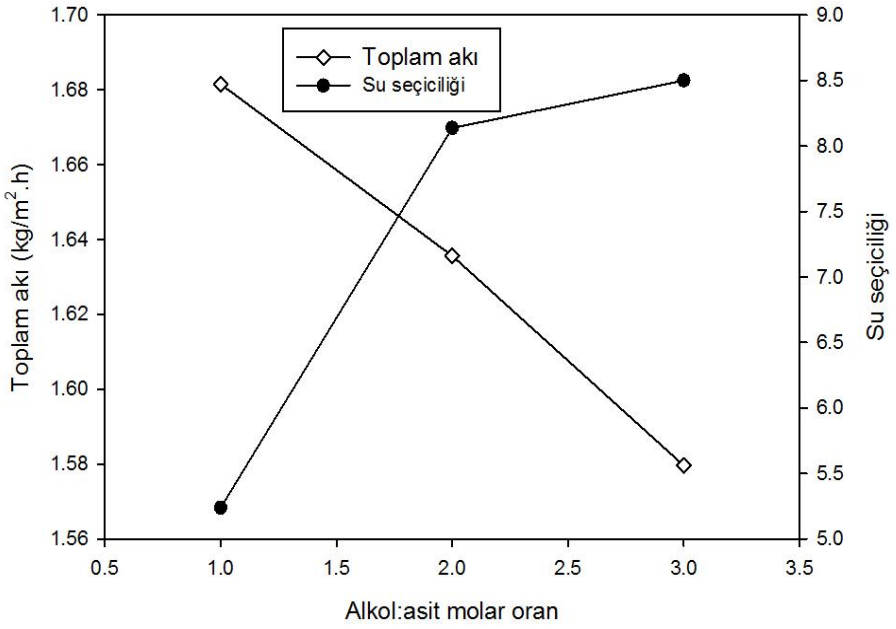
Şekil 4.129'da görüldüğü gibi başlangıçtaki alkol:asit molar konsantrasyonunun artması ile birlikte dönüşümlerde önemli derecede artış olmuştur. PSMA membranın kullanıldığı PVCMR sisteminde M=1 ile yapılan deneyler kesikli sistemde M=3 ile yapılan deneylere yakın sonuçlar vermiştir ancak molar besleme oranları M=2 ve M=3 olarak arttırıldığında dönüşümde önemli değişiklikler olmuş ve kesikli sistem ile farklar açılmıştır. Bu da molar besleme oranının bu sistem için önemini belirtmektedir.



Şekil 4.129.Molar besleme konsantrasyonunun laktik asit dönüşümüne etkisi (%1,5 CMS, 2,5g PSMA, 0,5g SSA, 348 K)

Özellikle molar besleme oranı arttıkça sistemden çekilen suyun öneminin arttığını dönüşümlere bakarak söylemek mümkündür. Çünkü PVCMR'de besleme oranı M=1 den M=3'e çıktığında dönüşüm 0,69'dan 0,94'e çıkmış ve %45'lik bir iyileşme gerçekleşmiştir. Kesikli reaktörde ise molar besleme oranı M=1'den M=3'e çıkarıldığında laktik asit dönüşümü 0,5'den 0,69'ya çıkmış ve %35'lik bir artış sağlanmıştır.

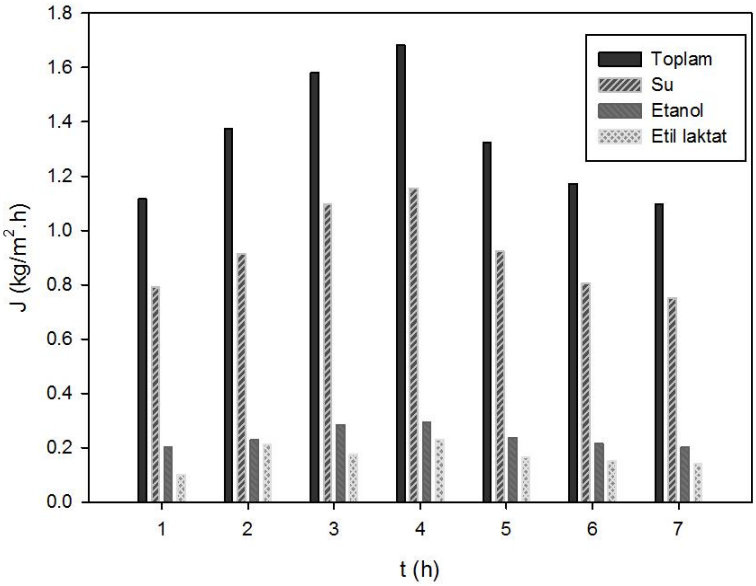
Şekil 4.130'dan görüldüğü gibi başlangıç molar konsantrasyonun akı üzerine etkisi PSMA membran için çok fazla görülmemiştir. Çünkü değerler birbirine çok yakındır.



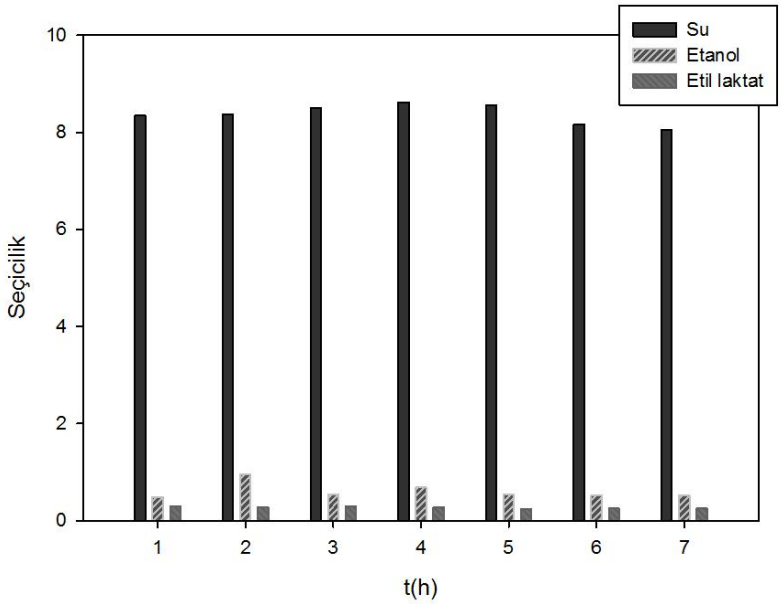
Şekil 4.130 Molar besleme konsantrasyonunun toplam akı ve seçiciliğe etkisi (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, 0,5g SSA, 348 K)

Membranın hidrofilitesi düşünüldüğünde molar oran arttıkça, reaktör içindeki başlangıçtaki su konsantrasyonunun azaldığı ve membran akısının azalması gerektiği düşünülebilir. Ancak PSMA'ya eklenen SSA düşünüldüğünde membran yapısının gevşekliğini nispeten kaybettiğini söylemek mümkündür. SSA aynı zamanda çapraz bağ ajanı olduğundan yapıyı sıkmış, şişmeyi önlemiştir ve akı azalmıştır Bu nedenle M=1 akısı yüksek çıkmasına rağmen diğerleri ile çok büyük farklılıklar görülmektedir. Ancak Şekil 4.130'deki seçicilik grafiğinde beklendiği gibi en yüksek seçicilik M=3 ile elde edilmiştir.

Çünkü beklendiği gibi başlangıçta laktik asit içindeki su miktarının da etkisi ile konsantrasyon M=1'den M=3' e çıktığında alkol oranı arttığı için toplam su konsantrasyonu azalmıştır. Azalan su miktarı ile membran şişmesi kısıtlanmış ve daha seçici bir ayırım gerçekleşmiştir. Bu nedenle en yüksek dönüşümler M=3 ile elde edilmiştir. Ayrıca Şekil 4.131 ve 4.132' de M=3 besleme oranının zamana bağlı tüm madde akı ve seçicilikleri üzerine etkisi de görülmektedir.



Şekil 4.131. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, 0,5g SSA, 348 K, M=3)



Şekil 4.132. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (% 1,5 CMS, 2,5g PSMA, 0,5g SSA, 348 K, M=3)

4.2.3.6. Klasik kesikli reaktör, membran kesikli reaktör ve PVCMR sonuçlarının karşılaştırılması

Tıpkı PSSA gibi PSMA membranı ile de üç farklı reaksiyon sisteminde deneyler yapılmıştır. Aynı fonksiyonal gruplara sahip oldukları için sülfürik asit ile tekrar

kesikli reaksiyonlar yapılmaya gerek duyulmamıştır. Tablo 4.6'da her üç sistem ile de sonuçları görmek mümkündür.

Tablo 4.6. PSMA-CMS membranı için reaktörlerin dönüşüm kıyaslaması

Membran Türü	**Sıcaklık(K)**	**Molar oran**	**Klasik kesikli Reaktör**	**Membran kesikli reaktör**	**PVCMR**
%1,5 CMS, 0,5 SSA 0,75 g PSMA-CMS	328	1	0,268	0,337	0,474
	338	1	0,272	0,367	0,505
	348	1	0,341	0,402	0,544
%1,5 CMS, 0,5 SSA 1,5 g PSMA-CMS	328	1	0,34	0,347	0,535
	338	1	0,41	0,427	0,612
	348	1	0,475	0,465	0,673
%1,5 CMS, 0,5 SSA 2,5 g PSMA-CMS	328	1	0,358	0,361	0,565
	338	1	0,486	0,452	0,612
	348	1	0,459	0,496	0,691
%1,5 CMS, 0,5 SSA 2,5 g PSMA-CMS	348	2	0,61	0,603	0,854
	348	3	0,65	0,688	0,94

4.2.4. PSSA ve PSMA membranlarla elde edilen genel sonuçlar

Her iki membran türü incelendiğinde reaktif polimer katkılı membranların PVCMR sisteminde kullanılabilirliği görülmüştür. Kesikli reaktörle karşılaştırıldığında oldukça yüksek dönüşüm sonuçları alınan bu aşamada alınan sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmektedir.

PSSA membranın kullanıldığı sistemde:

- Polimerik membran hazırlarken kullanılan CMS matrisinin konsantrasyonu arttıkça akı değeri azalmış ancak seçicilik değeri artmıştır. En iyi laktik asit dönüşümü %1,5 CMS konsantrasyonu ile elde edilmiştir.

- Reaktif membranda PSSA oranı arttıkça, hidrofilite artışından dolayı akı artmış, seçicilik düşmüştür. Ancak PSSA'nın içerdiği sülfonik grupların artışından dolayı dönüşüm değerleri PSSA oranı arttıkça artmıştır.
- Reaksiyon sıcaklığı arttıkça laktik asit dönüşümü artmıştır. Akı değeri hem polimerik zincir esnekliğinden hem de difüzyon hızı ve buhar basıncı artışından dolayı artmıştır ancak seçicilik aynı nedenlerden dolayı azalmıştır.
- Başlangıçtaki alkol:asit molar besleme konsantrasyonu arttıkça, akı değeri azalmış, seçicilik ve dönüşüm değerleri artmıştır. Sabit sıcaklık ve basınçta M=3 ile 0,93 dönüşüm elde edilmiştir.

PSMA membranın kullanıldığı sistemde:

- CMS konsantrasyonu arttıkça akı değerleri membranın sıkılığı arttığı için azalmış ancak seçicilik değeri artmıştır. En yüksek dönüşüm ise yine %1,5 CMS konsantrasyonunda elde edilmiştir
- PSMA oranı arttıkça akı değerlerinde değişim çok fazla gözlenmemiştir; çünkü PSSA'dan farklı olarak bu membran türünde SSA kullanılarak membran sıkılığı değiştirilmiştir. Buna rağmen seçicilik değerleri PSMA miktarı arttıkça artmıştır. PSMA artışı dönüşümü de arttırmıştır.
- SSA oranı arttıkça membran sıkılığı arttığı için akı azalmış ancak seçicilik artmıştır. En iyi dönüşüm sonuçları ise 0,5 SSA yüklü membran ile elde edilmiştir.
- Reaksiyon sıcaklığı arttıkça laktik asit dönüşümü artmıştır. Akı değeri artmıştır ancak seçicilik değerleri azalmıştır.
- Başlangıçtaki molar besleme konsantrasyonu arttıkça, akı değeri azalmış, seçicilik ve dönüşüm değerleri artmıştır. Sabit sıcaklık ve basınçta M=3 ile 0,94 dönüşüm elde edilmiştir.

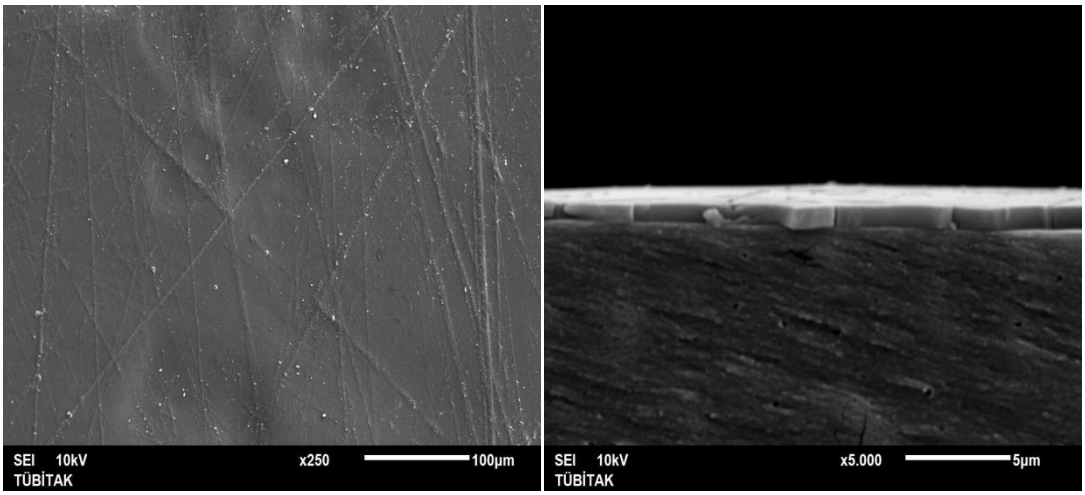
4.3. PVCMR Sisteminde Borik Asit Kaplı Membran İle Yapılan Deney

Borik asit sulu ortamda homojen bir katalizördür ve reaksiyon sonucunda gerikazanımı bu nedenle oldukça zordur. Bu açıdan borik asiti membrana tutuklamak birçok açıdan avantaj getirecektir. Ancak membana tutuklama ile aktif bölge alanında azalma da görülebilir. Bu nedenle hem serbest hem de membrana tutuklu BA ile aynı koşullarda deneyler yapılarak aktivite farkı görülmüştür. PVCMR'de ise

borik asit kaplı membranlar kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bölüm sonunda hem serbest borik asit kullanılan kesikli reaktör deneylerinin, hem borik asitin membrana tutuklandığı kesikli reaktör deneylerinin, hem de borik asit tutuklu membranın kullanıldığı PVCMR deneylerinin genel sonuçlarına yer verilmiştir. Bölüm boyunca her koşulda karşılaştırmalar ise membrana tutuklu katalizörün kullanıldığı kesikli ve PVCMR reaktör siseminde yapılmıştır.

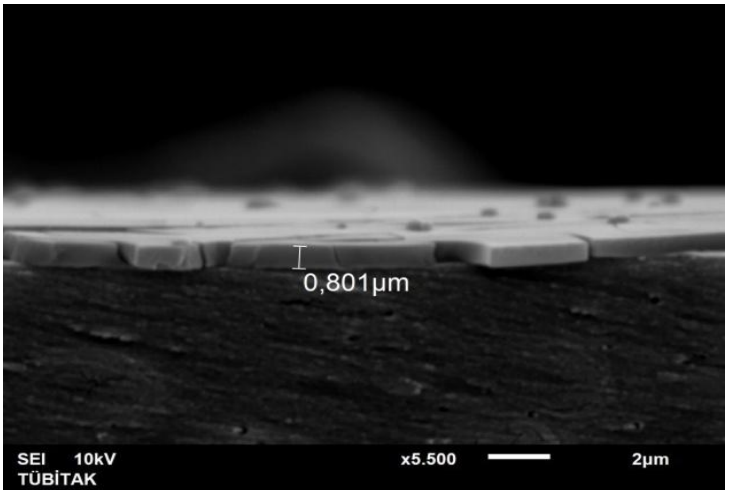
4.3.1. SEM analiz sonuçları

Borik asit kaplı membranların deney öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.133 (a), (b) ve (c)'de görülmektedir. Şekil 4.133(a)'da görüldüğü gibi safsızlıklar dışında membranın asit kaplı yüzeyinde homojen bir dağılım ve düzgün bir yapı mevcuttur. Şekil 4.133(b)'de deney öncesi borik asit yüklü membranın kesit görüntüsüne yer verilmektedir. Borik asit yüklü katman ince bir film halinde membran yüzeyinde görülmektedir.



(a) (b)

Şekil 4.133. (a) Katalitik membranın deneyden önce yüzey ve (b) kesit görüntüsü (c) katalitik membranların deneyden sonra kesit görüntüsü



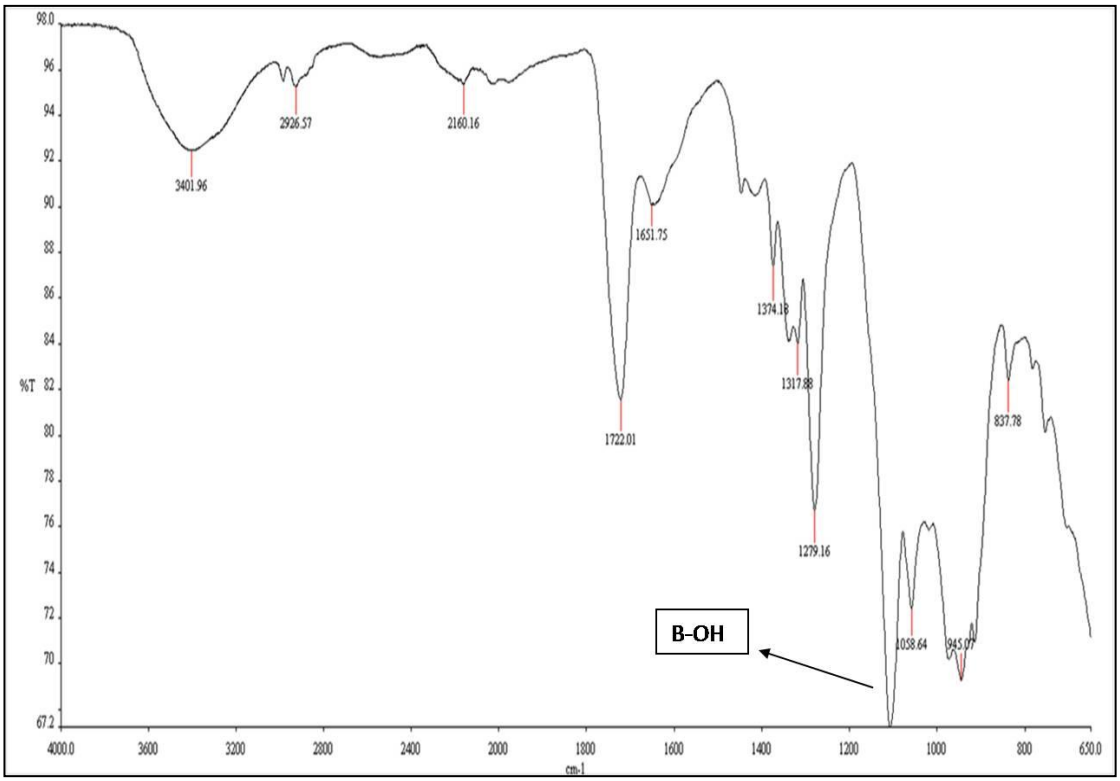
(c)

Şekil 4.133. (Devam) (a) Katalitik membranın deneyden önce yüzey ve (b) kesit görüntüsü (c) katalitik membranların deneyden sonra kesit görüntüsü

Şekil 4.133(c)'de ise reaksiyon sonrası membran görüntüsüne yer verilmiştir. Görüldüğü gibi serbest hali suda çözünen borik asit polimerik bir film ile kaplandığında reaksiyon sonrası membran üzerinde bozulmadan kalmaktadır.

4.3.2. FTIR analiz sonuçları

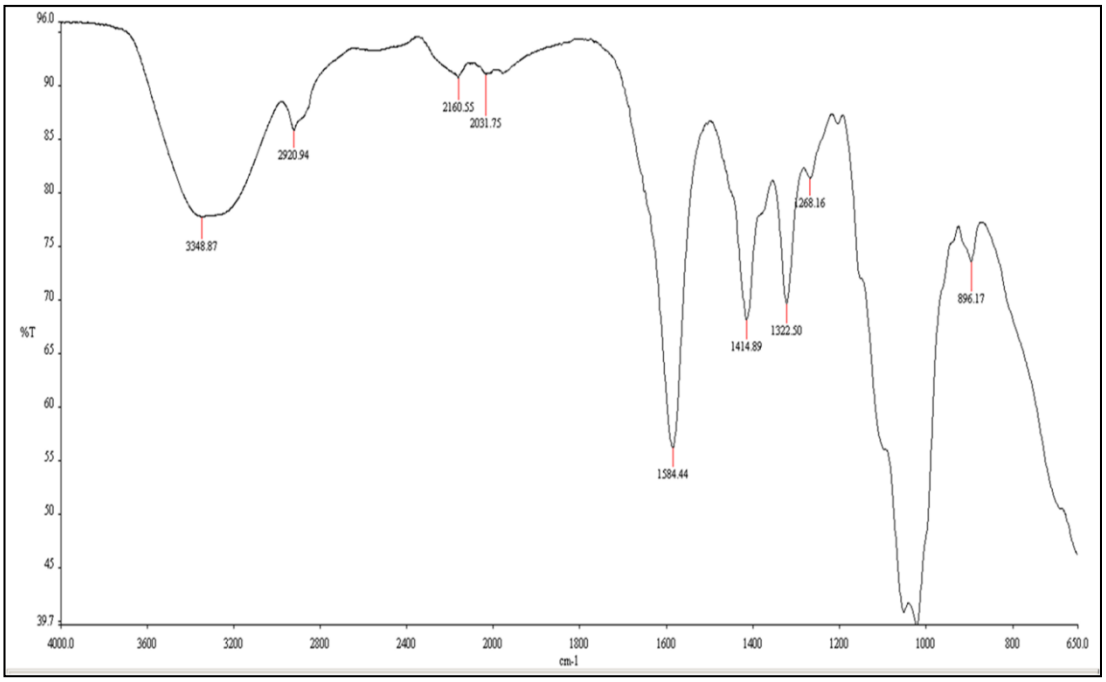
Şekil 4.134'de borik asit yüklü membranın FTIR analizi görülmektedir. Bu şekilde borik asitin ve selülozun karakteristik piklerini gözlemleyebilmek önemlidir.



Şekil 4.134. Katalitik membranın FTIR analizi

3400 cm^- bölgesinde O-H bağlarının pikleri görülmektedir. 2926 cm^- bölgesinde görülen pik CMS polimerinin C-H titreşim pikleridir. 1720 cm^- ve 1651 cm^- bölgesindeki pikler CMS'nin COO^- grubuna aittir. 1100-1190 cm^- bölgesinde ise B-OH bağının pikini görmek mümkündür (Chai ve diğ., 2013; Siqueira ve diğ., 2007).

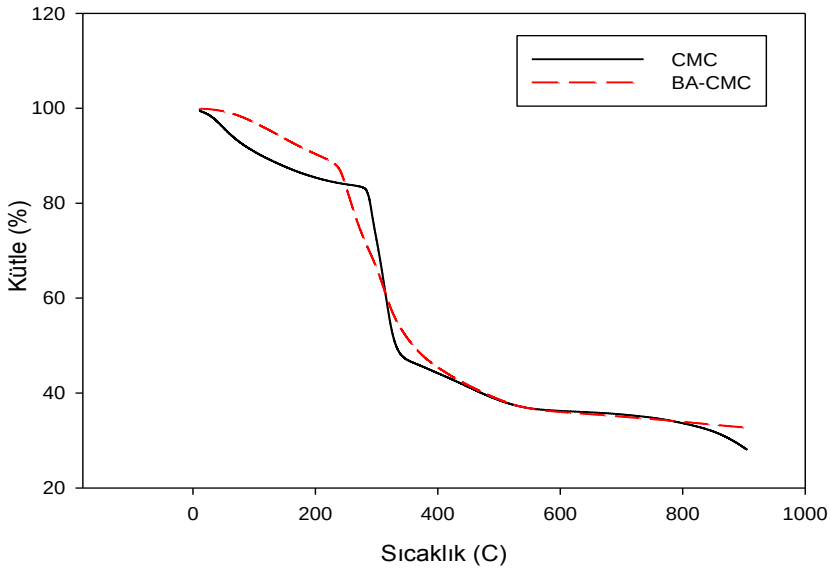
Membranın kaplandığını görmek için saf CMS'nin FTIR analizine bakmak yeterlidir. Şekil 4.135'de görüldüğü gibi saf CMS'de 1100-1190 cm^{-1} bölgesinde herhangi bir pik görülmemektedir.



Şekil 4.135. Saf CMS membranın FTIR analizi

4.3.3. TGA analiz sonuçları

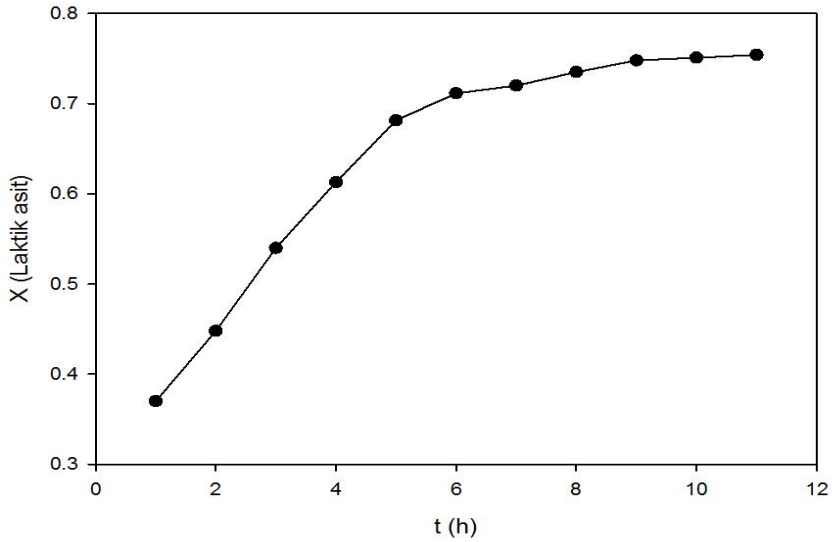
Borik asit ile kaplanan CMS membranın TGA analizi Şekil 4.136'da görülmektedir. Görüldüğü gibi 200 ºC'ye kadar olan sıcaklıkta yani maksimum çalışma sıcaklıklarında membrandaki kütle kaybı BA kaplı membranda daha düşüktür. Genele bakıldığında ise saf membran ile benzer bir kütle kaybı görülmektedir.



Şekil 4.136. BA-CMS membranının TGA analizi

4.3.4. Reaksiyon süresinin belirlenmesi

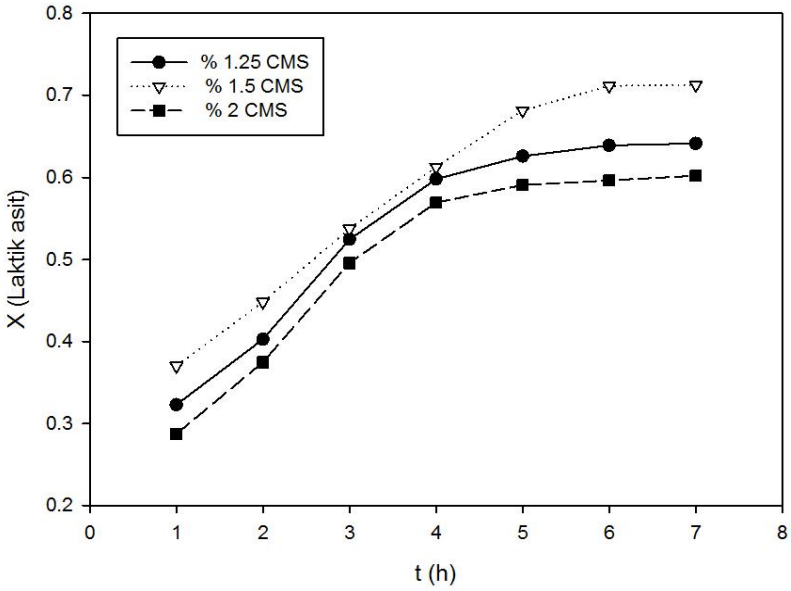
Esterleşme reaksiyonunda reaksiyon süresinin belirlenmesi öncelikli adımlardan biridir. Şekil 4.3'de PVCMR sisteminde yapılan deneylere yer verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi beşinci saatten sonra laktik asit dönüşümünde belirgin bir artış yoktur. Bu nedenle optimum reaksiyon süresi yedi saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.137. PVCMR'de reaksiyon süresinin belirlenmesi (M=1, 348 K, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)

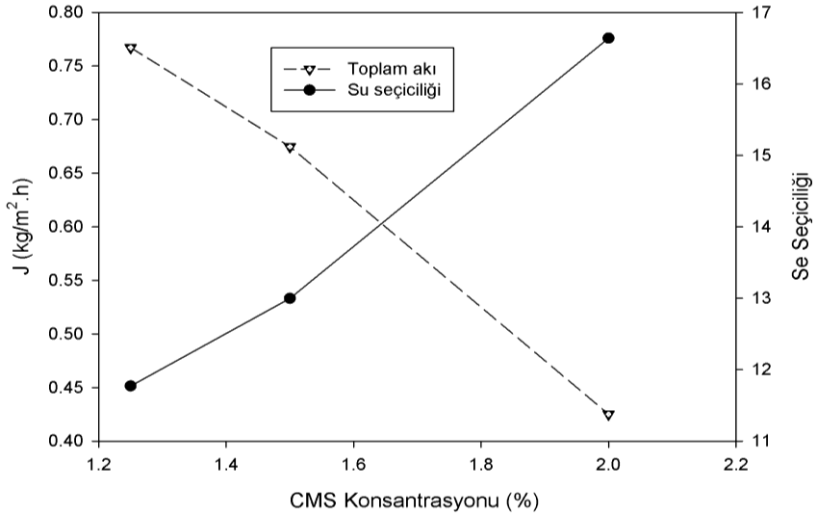
4.3.5. Membran konsantrasyonunun performansa etkisi

Membran konsantrasyonları değiştirilirken borik asit miktarı sabit tutulmuştur. Dolayısıyla konsantrasyon değişimi sadece membranın alt seçici kısmında gerçekleşmiştir. Bu nedenle olası bir dönüşüm değişimi de katalitik membranın reaksiyonu ile doğrudan değil dolaylı olarak ilişkilidir. Çünkü alt kademesinin konsantrasyonu-yoğunluğu değişen membranın ayırma performansı değişmiştir. Bu nedenle Şekil 4.138'de görüldüğü gibi yoğunluğun dönüşüme etkisinde artış eğilimleri benzer, ancak en uygunu %1,5 CMS içeren polimerdir. Bu durumu açıklamak için Şekil 4.139'deki ayırma performanslarının incelenmesi daha uygundur.



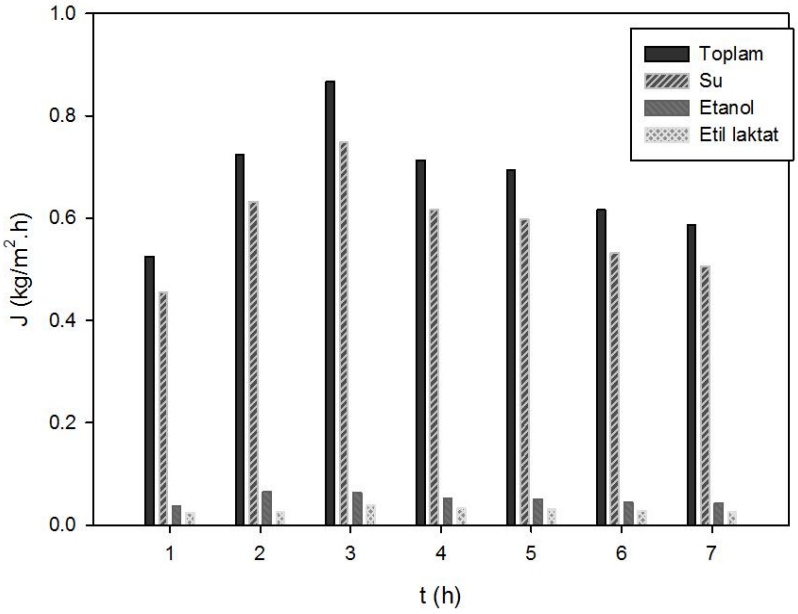
Şekil 4.138. Membran yoğunluğunun laktik asit dönüşümüne etkisi (M=1, 348 K, 5 g BA/L reaktan)

Şekil 4.139'dan görüldüğü gibi membran çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça birim alan başına ayrılan madde miktarı da azalmıştır. Çünkü artan konsantrasyonla beraber daha yoğun, viskoz ve daha sıkı polimerik membran elde edilmiştir (Zhang ve diğ., 2014). Zincirlerin hareketliliğini kısıtlayan bu durum membran boyunca madde geçişinin de azalmasına neden olmuştur. Özellikle sudan daha büyük moleküllerin geçişi engellendiği için konsantrasyon artışı ile seçiciliğin arttığı şekilde görülmektedir.

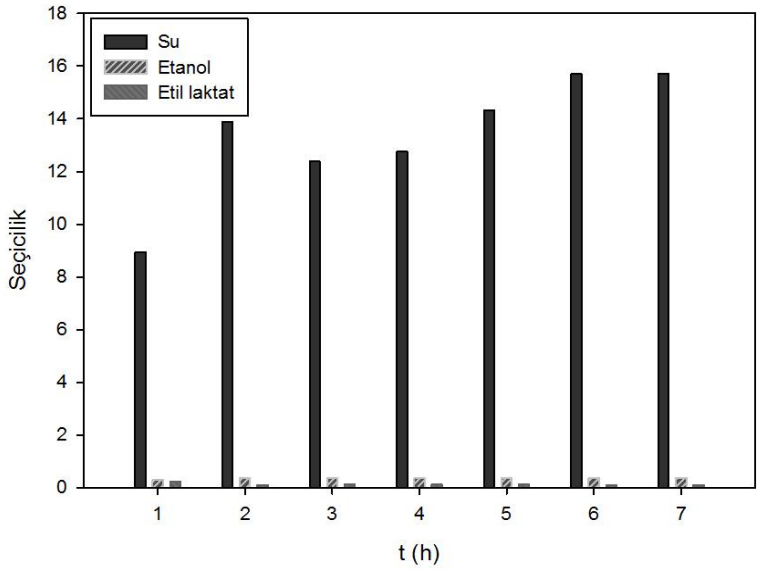


Şekil 4.139. Membran yoğunluğunun akı ve seçiciliğe etkisi (M=1, 348 K, 5 g BA/L reaktan)

Ancak daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi, iyi bir ayırma ve reaksiyon performansının elde edilmesi için hem akı hem de seçiciliğin kabul edilebilir değerlerde olması gerekmektedir. Dolayısıyla şekil 4.138'deki dönüşüm değerlerinin de desteklediği gibi en iyi dönüşüm değerleri optimum seçicilik ve akının elde edildiği %1,5 CMS konsantrasyonu ile hazırlanan katalitik membranla elde edilmiştir. Dolayısıyla bundan sonraki deneyler ve diğer parametrelerin değişimi için bu yoğunluktaki membranlar hazırlanmıştır. %1,5 CMS içeren membranlar ile yapılan testlerde etanol, su ve etil laktatın akı ve seçicilik dağılımları Şekil 4.140'daki ve Şekil 4.141'deki gibidir.



Şekil 4.140. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (M=1, 348 K, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)



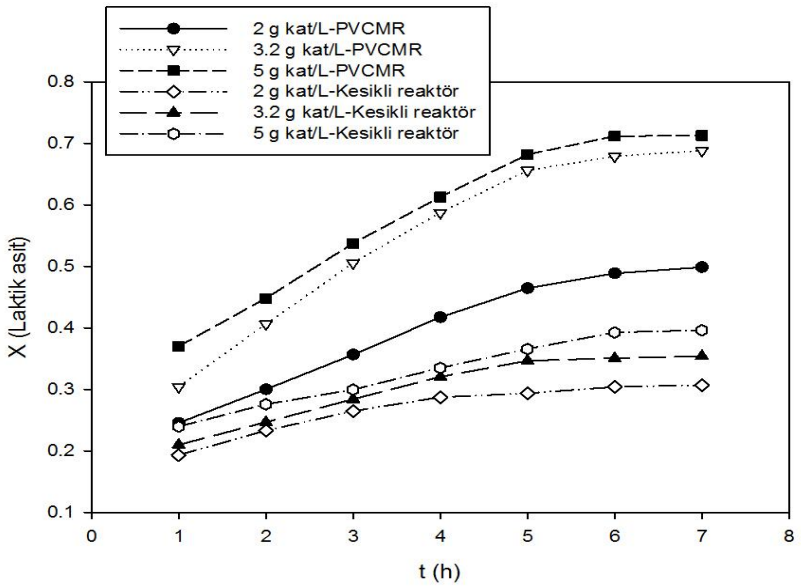
Şekil 4.141. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri değişimi (M=1, 348 K, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)

Şekil 4.140 ve 4.141' de görüldüğü gibi borik asit kaplı CMS membranın suya büyük bir ilgisi vardır. Diğer bileşenlerle karşılaştırıldığında hem akı hem de seçicilik değerleri çok daha fazladır.

4.3.6. Katalizör konsantrasyonunun reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

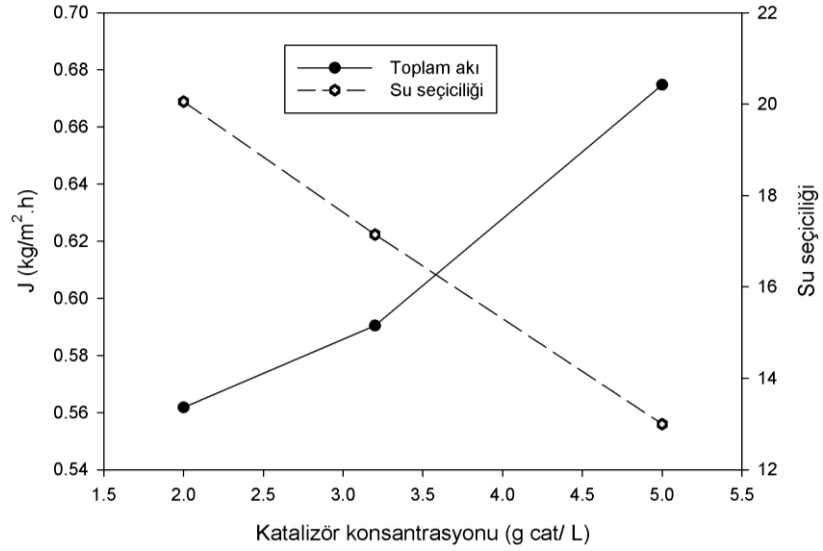
Katalizör yüklü membranlarda hem reaksiyon aktivitesini hem de membranın ayırma performansını etkileyen diğer bir faktör de katalizör oranıdır. Katalizör artışının reaksiyon verimini arttırdığı zaten bilinmektedir. Eğer seçilen katalizör hidrofilikse bu membranın hidrofilik özelliğini de arttıracağı için membranın su geçirgenliğini arttırması beklenmektedir. Su geçirgenliğinin artması da esterleşme verimini arttıracağı için, borik asit oranının artmasının membranda ikili etki yaratacağı öngörülmüştür.

Şekil 4.142'de görüldüğü üzere beklendiği gibi borik asit miktarının artması laktik asit dönüşümünü arttırmıştır. Şekilde görüldüğü gibi PVCMR sistemi ile aynı koşullarda deney yapılan kesikli reaktörde elde edilen dönüşüm değerleri ikiye katlanmıştır.



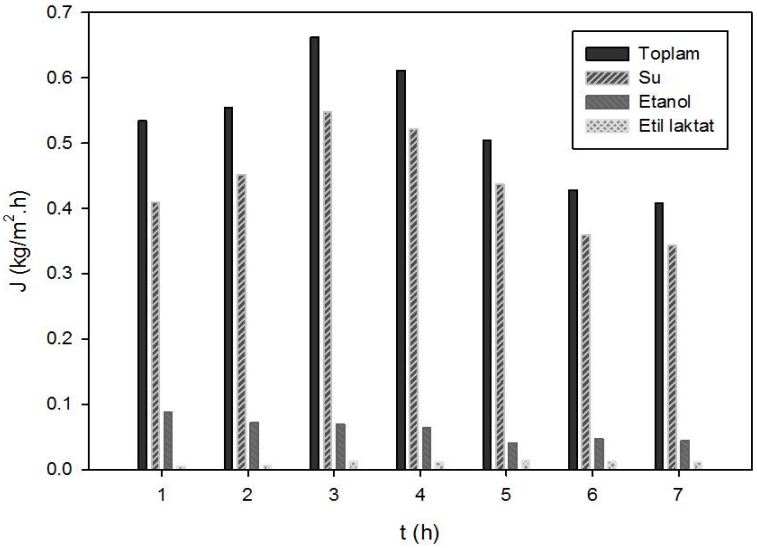
Şekil 4.142. Katalizör konsantrasyonunun laktik asit dönüşümüne etkisi (M=1, 348 K, % 1,5 CMS)

Şekil 4.143'de katalizör konsantrasyonunun membran akı ve seçiciliğine etkisi görülmektedir. Hidrofilik olduğu bilinen borik asitin membran yüzeyinde konsantrasyonu arttıkça toplam madde akısı da artmıştır (Shelke ve diğ., 2009). Ancak seçicilik de doğrusal olarak azalmıştır. Bunun nedeni daha fazla borik asit moleküllerinin polimerlerin devamlı fazlarının arasına girerek zincir boşluklarını arttırmasıdır. Böylece genişleyen zincirler arası boşluklardan su ile beraber diğer moleküller de sürüklenmiş ve su seçiciliği düşmüştür.



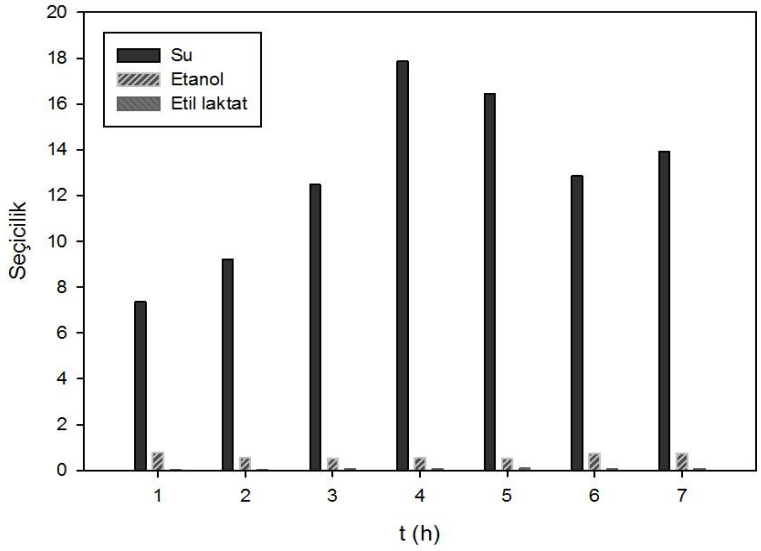
Şekil 4.143. Katalizör konsantrasyonunun akı ve seçiciliğe etkisi (M=1, 348 K, % 1,5 CMS)

3,2g BA/L reaktan oranında katalizörle yapılan deneylerde elde edilen her bileşenin akı ve seçicilik değerlerine şekil 4.144'de yer verilmiştir. Hem CMS hem de borik asitin hidrofilik özelliğinden dolayı en yüksek akı değerleri su molekülünde görülmüştür. Sudan sonar hem polaritesi suya yakın hem de moleküler boyutu düşük olan etanol akılarının yüksek olduğu görülmektedir (Shah, 2001; Ishihara, 1986; URL-4).



Şekil 4.144. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (M=1, 348 K, 3,2g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)

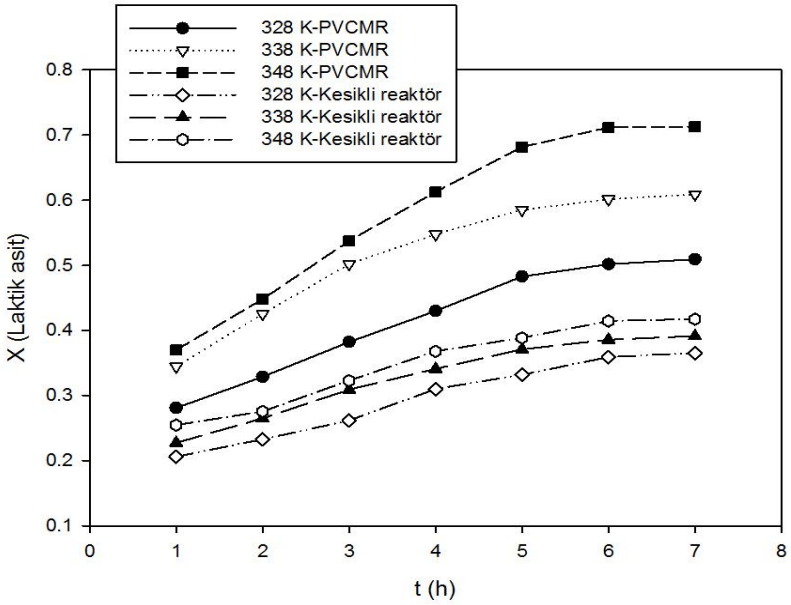
Ancak membranın sadece moleküler çapa gore ayırım yapmayıp seçici olduğunu anlamak için akı ile beraber seçicilik değerlerinin de değerlendirilmesi gerekmektedir. Şekil 4.145'de zaman bağlı tüm bileşen seçicilik değerleri incelendiğinde en yüksek seçicilik değerlerinin yine suya ait olduğu ve en yakın etanolden bile yaklasık 20 kat daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.145. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (M=1, 348 K, 3,2g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)

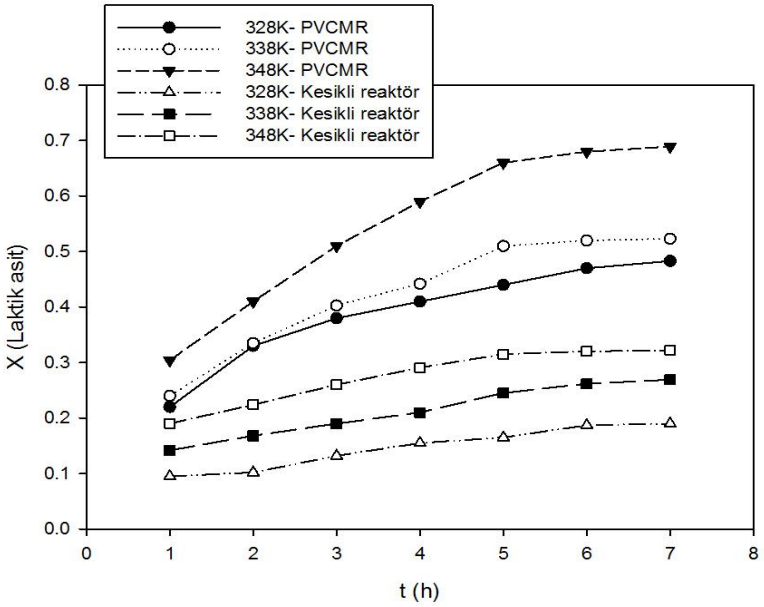
4.3.7. Reaksiyon sıcaklığının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

Şekil 4.146'da hem kesikli reaktörde hem de PVCMRde reaksiyon sıcaklığının laktik asit dönüşümüne etkisi görülmektedir. Endotermik esterleşme reaksiyonu davranışından da beklendiği gibi reaksiyon sıcaklığı arttıkça asit dönüşümleri de artmıştır.

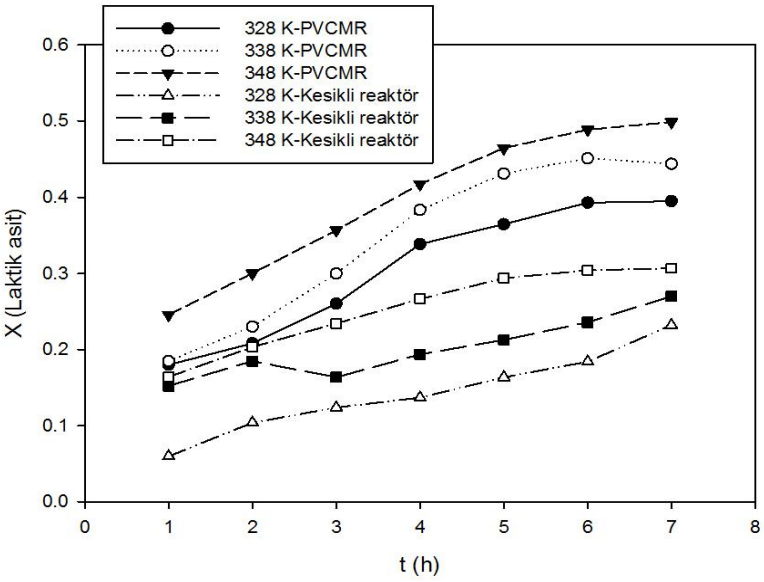


Şekil 4.146. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne etkisi (M=1, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)

Sıcaklık reaksiyon hız katsayısını arttırdığı için dönüşümün artması zaten beklenen bir durumdur. Bununla birlikte PVCMR'de sıcaklığın etkisinin daha büyük olması beklenmektedir çünkü sıcaklık ayırma performansını da doğrudan değiştirmektedir. Şekil 4.147 ve Şekil 4.148'de görüldüğü gibi PVCMR sisteminde elde edilen dönüşüm değerleri kesikli değerlerin oldukça üzerindedir.

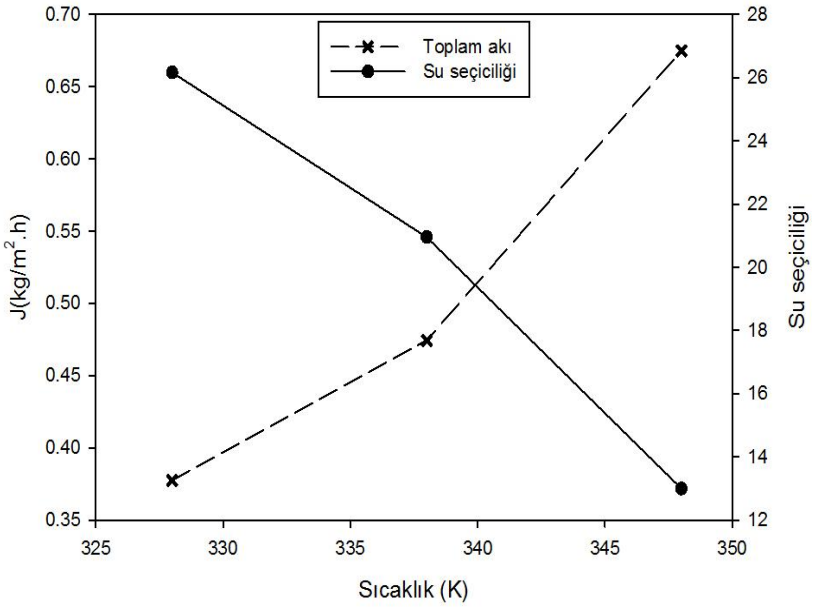


Şekil 4.147. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne etkisi (M=1, 3,2 g BA/L reaktan, %1,5 CMS)



Şekil 4.148. Sıcaklığın laktik asit dönüşümüne etkisi (M=1, 2 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)

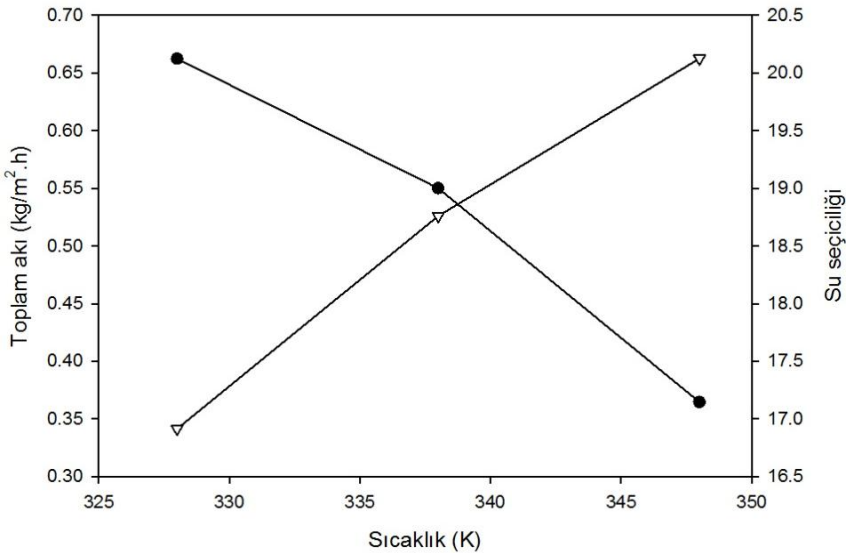
Sıcaklık değişimine bağlı akı ve seçicilik değerleri de Şekil 4.149'da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça toplam akı artmıştır.



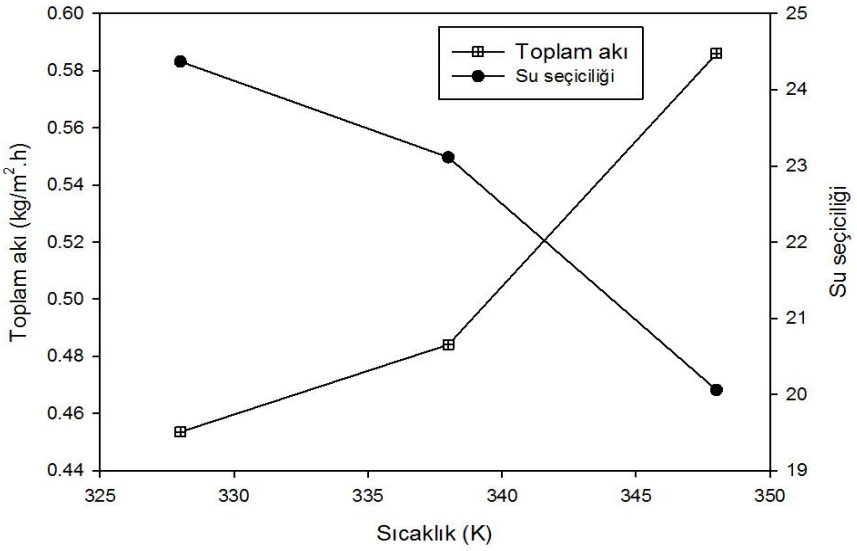
Şekil 4.149. Sıcaklığın akı ve seçiciliğe etkisi (M=1, 5 g BA/L reaktan, %1,5 CMS)

Bu durum beklenen ve literatürde sürekli karşılaşılan bir durumdur. Çünkü sıcaklık hem madde-madde etkileşimini, hem membran boyunca gerekli olan itici gücü hem de polimerin yapısal özelliklerini değiştirmektedir. Sıcaklıkla birlikte membranın reaksiyon bölümünde bileşenlerin buhar basıncı artmaktadır. Membranın altında ise basınç sabittir. Dolayısıyla sıcaklık arttıkça membranın tarafları arasındaki basınç artar ve bu da madde geçişini hızlandırır (Fen, 2005). Dolayısıyla toplam akı artar. Sıcaklık ayrıca deneyde kullanılan sıvı bileşenlerin çözünme hızını ve difüzyon hızını da arttırmaktadır. PVCMR çözünme-difüzyon modeline göre (Wijmans ve diğ.,1995; Schaetzel ve diğ., 2004, 2010; Baker ve diğ., 2010) çalıştığı için akının ve membran geçirgenliğinin (Hasanoglu ve diğ., 2009) değerlerinin artması beklenen bir durumdur. Ayrıca sıcaklıkla beraber polimerik membranın zincir hareketleri de artmaktadır. Polimer camsı geçiş sıcaklığına yaklaştıkça zincir hareketleri ve zincirler arası boşluk artmaktadır (George ve Thomas, 2001). Dolayısıyla akı da artar. Ancak şekilden de görüldüğü gibi polimer hareketliliğinin artması ve zincir genişlemesi seçicilik değerlerini azaltır.

Diğer katalizör yükleme oranlarında da akı ve seçicilikte benzer değişimler gözlenmektedir. Benzer açıklamalar tüm katalizör oranları için de geçerlidir.

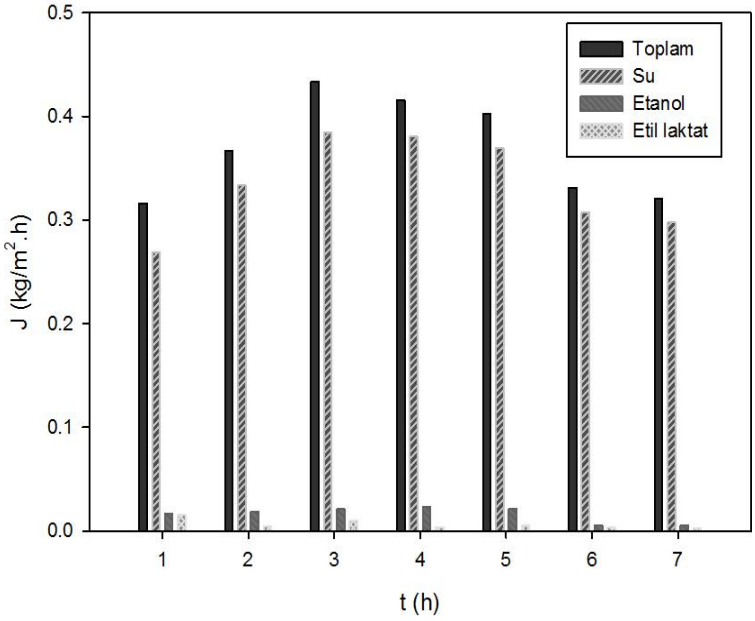


Şekil 4.150. Sıcaklığın akı ve seçiciliğe etkisi (M=1, 3,2 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)

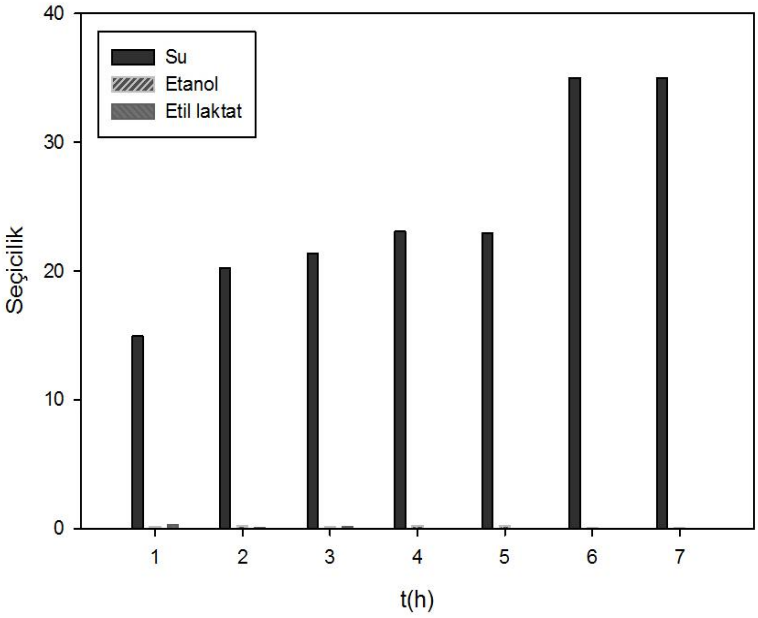


Şekil 4.151. Sıcaklığın akı ve seçiciliğe etkisi (M=1, 2 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)

Şekil 4.152'de 328 K'de membranın diğer bileşenlere karşı davranışını görmek mümkündür. Akı değerlerinde su akısı çok yüksektir. Ancak Şekil 4.153'deki seçicilik grafiğine gelindiğinde, diğer bileşenlerin deney boyunca seçiciliği 0,2 değerinin üzerine bile çıkamamıştır. Bu da borik asitin yüzeyi hidrofilikleştirmesinin seçicilik değerlerine etkisini göstermektedir.



Şekil 4.152. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (328 K, M=1, 5 g BA/L, % 1,5 CMS)



Şekil 4.153. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (328 K, M=1, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)

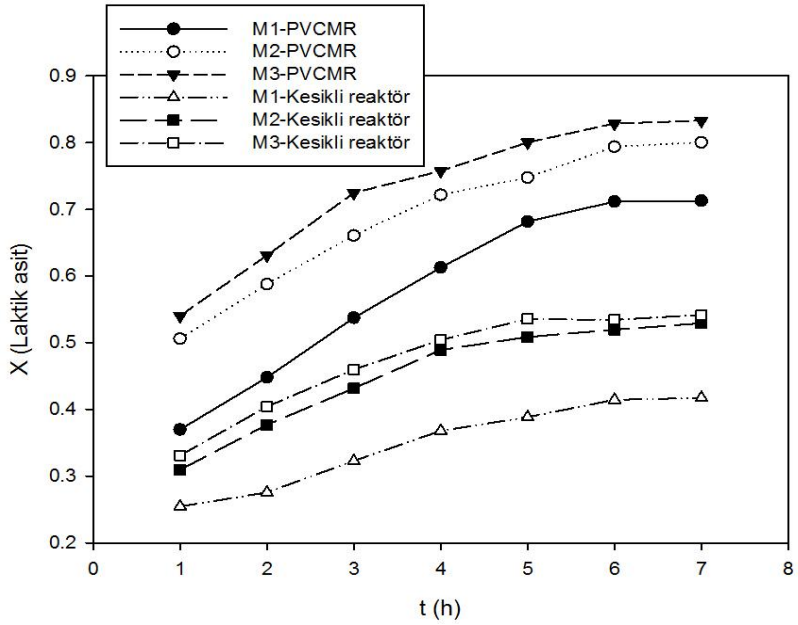
4.3.8. Molar besleme oranının reaksiyon ve ayırma performansına etkisi

Özellikle esterleşme reaksiyonunda dönüşüm veya verimi arttırmak için genellikle izlenen yol, operasyon koşullarını iyileştirmek, katalizör miktarını arttırmak veya reaktan miktarını arttırmaktır (Korkmaz ve diğ., 2009). Tüm bu işlemler sistemin

toplam süreç maliyetini arttırır. Ancak reaktan miktarının arttırılması daha büyük hacimde reaktör gerektirdiği için yatırım maliyetini de arttırmaktadır. Dolayısıyla istenen durum bileşenleri stokiyometrik oranlarına göre reaksiyona girip maksimum verimi elde etmektir.

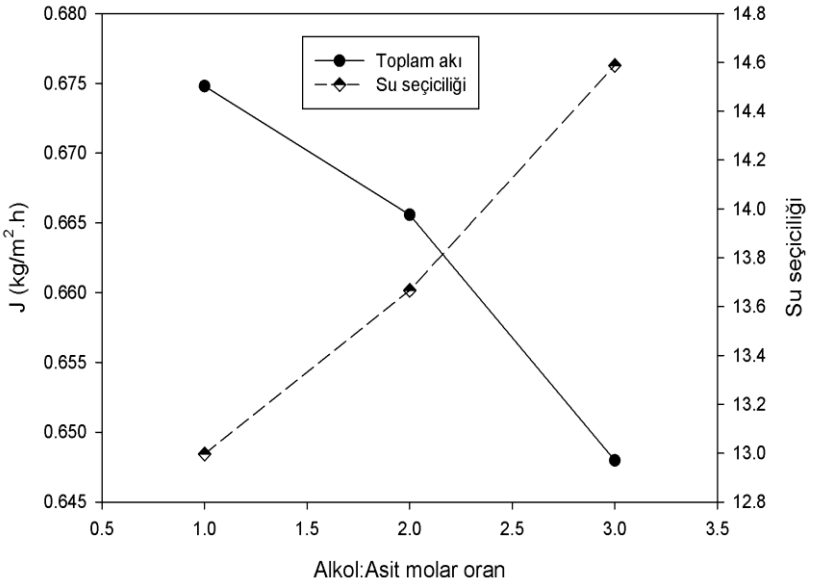
Stokiyometrik besleme durumunda eğer diğer maliyet gerektiren işlemler yapılmayacaksa verimi arttırmak için reaksiyon olurken ürünlerden birinin ayrılması denge reaksiyonunda dönüşümü arttıracaktır. PVCMR tam olarak bu görevi görmektedir. Eşmolar beslenen etanol ve laktik asit reaksiyona girdikçe oluşan suyun çekilmesi amaçlanmıştır çünkü bu durumda dönüşümün artması beklenmektedir (Zhu ve diğ., 1996).

Şekil 4.154'de görüldüğü gibi eşmolar deney yapılmasına rağmen %70'in üzerinde asit dönüşümü elde edilmiştir.



Şekil 4.154. Molar besleme oranının laktik asit dönüşümüne etkisi (348 K, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)

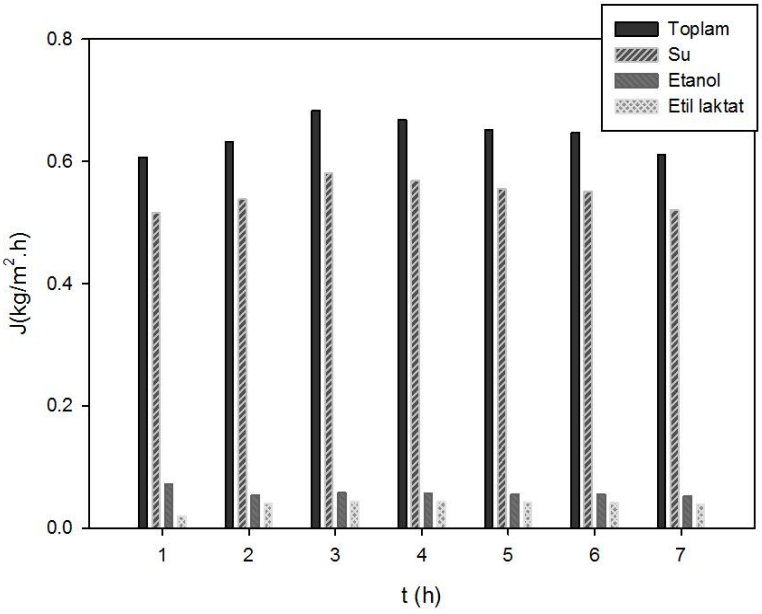
Bu oran arttırıldığında ise dönüşüm değerleri %80 in üzerine çıkmıştır. PVCMR ile aynı koşullarda yapılan kesikli deneylerde çok daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 4.155'de molar besleme oranının artışının akı ve seçiciliğe etkisi görülmektedir. Molar besleme oranı arttıkça akı değeri azalmıştır. Çünkü toplamda oluşan su konsantrasyonu azalmıştır.



Şekil 4.155. Molar besleme oranının akı ve seçiciliğe etkisi (348 K, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)

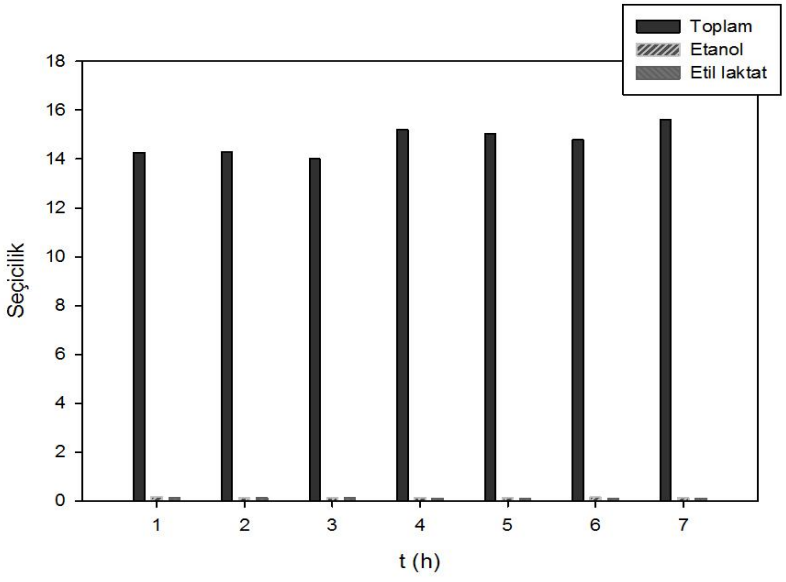
Ortamda çok yüksek oranda etanol vardır ve dönüşüm ne kadar yüksek olursa olsun besleme oranı arttıkça reaktördeki su konsantrasyonu düşmektedir. Böylece membran daha az şişmiş ve geçirgenliği daha düşük olmuştur. Ancak daha az şişen membrandan hidrofobitesinden ve moleküler büyüklüklerinden dolayı diğer maddelerin geçişi zorlanmıştır. Dolayısıyla seçicilik değerleri artmıştır.

Şekil 4.156'da molar besleme oranlarının deney yapıldığı sıcaklık koşullarında membranın tüm bileşenlerine davranışını M=3 besleme oranında görmek mümkündür. Görüldüğü gibi ortamda su konsantrasyonunun az bulunduğu ve etanol konsantrasyonunun fazla bulunduğu durumda bile su akıları diğer bileşen akılarının oldukça üstündedir.



Şekil 4.156. Zamana bağlı bileşenlerin akıları (348 K, M=3, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)

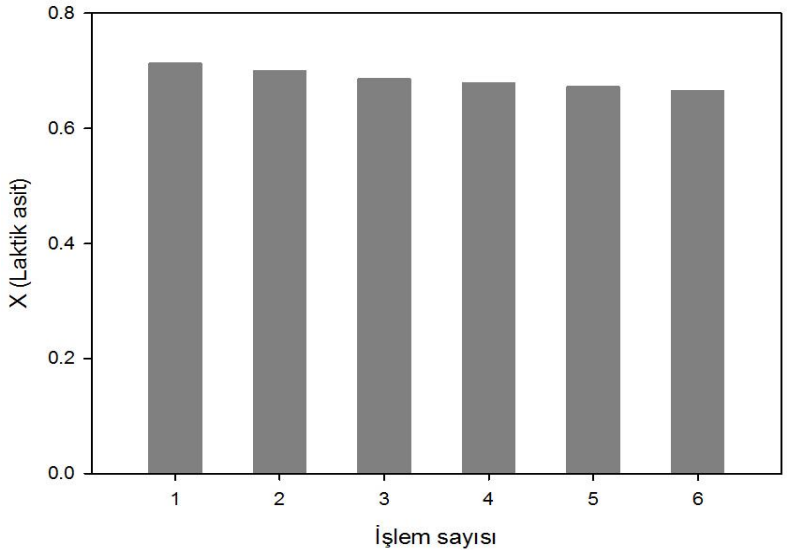
Sistemde molar besleme oranı arttığında, membranın tarafları arasındaki itici güç de artmaktadır. Ayrıca fazlaca beslenen etanolün buhar basıncının düşük olması da yine taraflar arası basınç farkı arttığı için itici gücü de doğrudan arttırmaktadır. Buna rağmen su akısının, etanol akısından fazla olması membranın seçiciliğinin çok iyi olmasına bağlıdır ki Şekil 4.157'de seçiciliklere bakıldığında etanol ve etil laktat seçiciliği su yanında oldukça düşük hatta ihmal edilebilir düzeydedir.



Şekil 4.157. Zamana bağlı bileşenlerin seçicilikleri (348 K, M=3, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS)

4.3.9. Membran kararlılığı

Tasarlanan PVCMR sisteminin birçok avantajını saymak mümkündür. Ancak sistemi diğer reaktörlerden ve PVMR'den üstün kılan özelliği katalizörün polimere sabitlenmiş olması ve tekrar kullanımına olanak sağlanmasıdır. Katalitik olmayan bir membranın kullanılması durumunda borik asitin reaktanların içine eklenmesi gerekmektedir. Bu durumda hem borik asit içeride çözünecek ve reaksiyon sonunda ayrılması güçleşerek son ürünü saf elde etme maliyeti artacaktır hem de borik asititin tekrar kullanılması için birçok alt akım prosesi uygulanmak zorunda kalınacaktır. Ancak bu sistemde üretilen membranı defalarca aktivasyon kaybı neredeyse hiç olmadan kullanmak mümkündür. Şekil 4.158'de görüldüğü gibi aynı koşullarda yapılan altı deney sonrasında bile membran %94 aktivitesini korumaktadır.



Şekil 4.158. Katalitik membranın tekrar kullanılabilirliği (348 K, 5 g BA/L reaktan, % 1,5 CMS, M=1)

4.3.10. Borik asit yüklü CMS membranının deneysel ve model dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması

✓ Reaksiyon hız sabitinin bulunması

Hesaplamalara geçmeden önce reaksiyon için bazı kabuller yapılmıştır. Bunlar:

- Yalancı homojen reaksiyon kabulu
- Reaksiyonun yedinci saatte dengede olduğu varsayılmıştır.

- Geçen akıma laktik asit geçmediği ve sınırlı bileşen laktik asit olduğu için denklemler laktik asit üzerinden kurulmuştur.
- Başlangıçta reaktörde bulunan ürünler ihmal edilmiştir.
- Reaksiyon ortamında oligomer olmadığı varsayılmıştır.

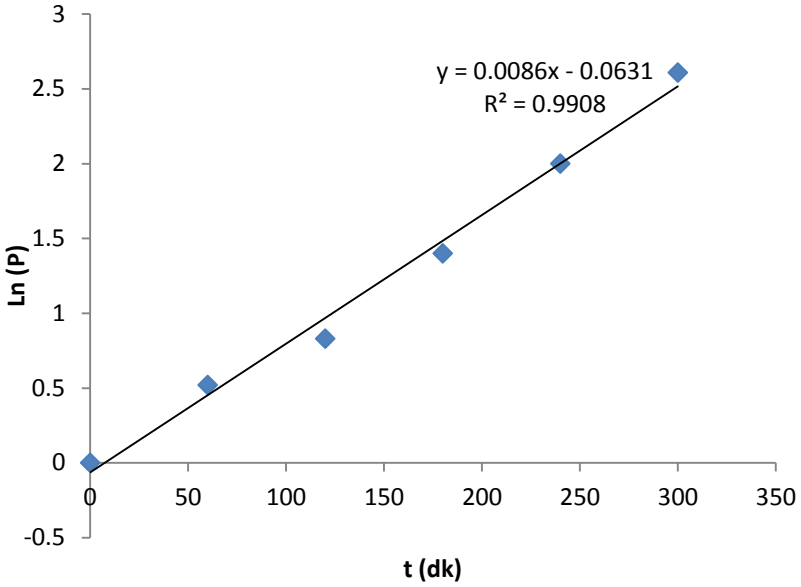
Yapılan deneyler için deneysel dönüşüm değerleri belirlendikten sonra aşağıdaki Denklem (2.19)'den teorik k_{obs} değerleri hesaplanarak teorik dönüşüm değerleri grafiğe geçirilmiştir. Karşılaştırmalar M=1 molar besleme oranında besleme ile 5 g BA/L reaktan oranında katalizör içeren membranla 348 K'de yapılan deneyler baz alınarak yapılan karşılaştırmalardır.

$$\ln\left[\frac{(1/C_{Ao})(x_e + x) - 2x_e.x}{(1/C_{Ao})(x_e - x)}\right] = 2.k_{obs}.(1/x_e - 1).C_{Ao}.t$$

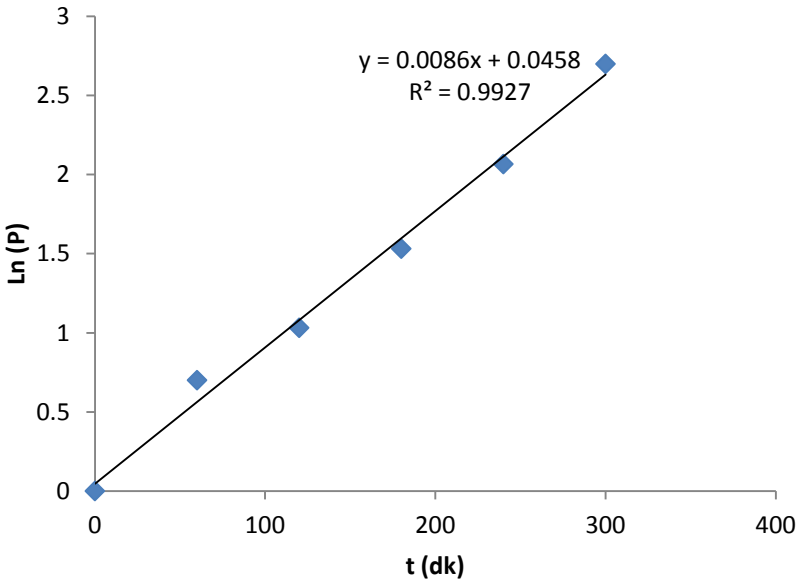
Denkleminde x_e reaksiyon dengeye ulaştıktan sonraki dönüşüm değeri, x her t anındaki dönüşüm değeridir. Lineer hale getirilen denklemde parantez içi değere P olarak adlandırılırsa ln (P) ye karşı t grafiği çizildiğinde (Şekil 4.159) eğim değeri;

$$2.k_{obs}.(1/x_e - 1).C_{Ao}$$

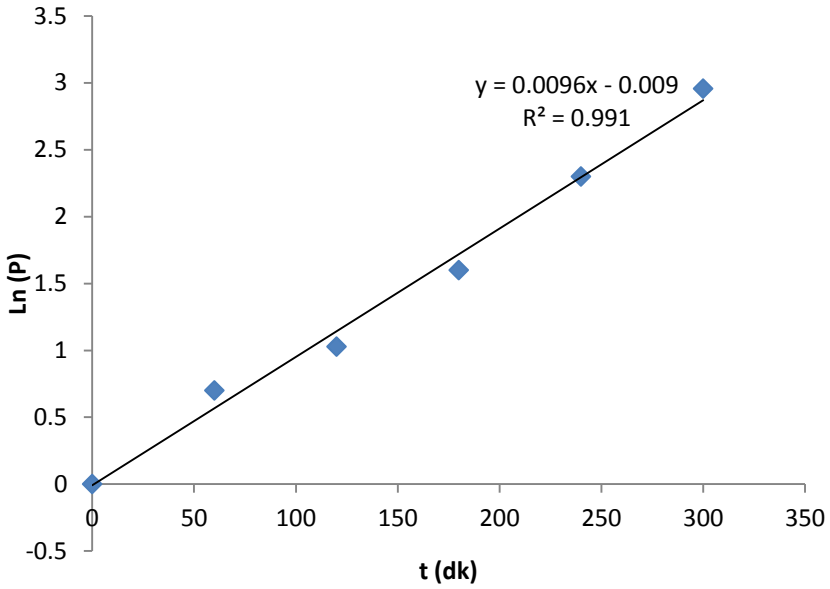
değerini verecektir. Buradan k_{obs} bulunur. Aynı işlemler her diğer sıcaklık değerleri için de Şekil 4.160 ve Şekil 4.161'de görüldüğü gibi tekrarlanır.



Şekil 4.159. Hız sabitini belirleyen zamana karşı P grafiği (M=1, 5 g BA/L reaktan, 348 K)



Şekil 4.160. Hız sabitini belirleyen zamana karşı P grafiği (M=1, 5 g BA/L reaktan, 338 K)



Şekil 4.161. Hız sabitini belirleyen zamana karşı P grafiği (M=1, 5 g BA/L reaktan, 328 K)

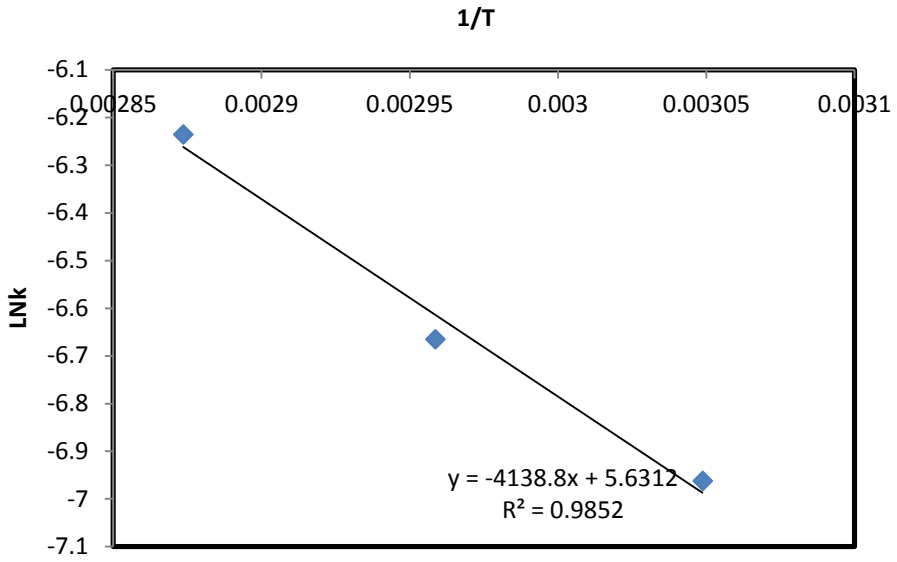
Grafikler çizildikten sonra eğim değerinden hesaplanan k_{obs} değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça k_{obs} değerleri de artmaktadır.

Tablo 4.7. Farklı sıcaklıklarda hız sabiti

Sıcaklık (K)	**k_{obs} (L.dk/mol)değerleri**
328	0,000947
338	0,001274
348	0,001958

✓ Reaksiyonun aktivasyon enerjisinin bulunması

Grafikler yardımıyla elde edilen farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitleri ve sıcaklık yardımıyla çizilen grafiğin (Şekil 4.162) eğimi borik asit kaplı membranın kullanıldığı esterleşme reaksiyonu için aktivasyon enerjini bulunmasını sağlamaktadır.



Şekil 4.162. Reaksiyon aktivasyon enerjisi grafiği (M=1, 5 g BA/L reaktan)

$lnk = lnk_o - E_a./RT$

denklemine göre eğim – Ea/R değerini vermektedir ve bu reaksiyon için aktivasyon enerjisi 34,4 kj/mol olarak hesaplanır. Katalizörsüz laktik asit-etanol reaksiyonunun aktivasyon enerjisi delgado ve ark. (2007) tarafından 64 kj/mol olarak belirtilmiştir. Bu sonuca göre, bu membran ile etil laktat üretiminde aktivasyon enerjisi düşürülerek reaksiyon hızı ve dönüşüm değerleri arttırılmıştır.

✓ Teorik ve deneysel dönüşüm değerlerinin karşılaştıırılması

Karşılaştırma yapmak amacıyla 348 K, alkol:asit molar besleme oranı bir (M=1) ve 5 g BA kat / L reaktan olan membran seçilmiştir.

$$C_{Ao}\,(d(1-x)/dt) = -kobs.C_{Ao}(1-x).(C_{Bo}-C_{Ao}.x) + \frac{1}{K}.(C_{Ro}+C_{Ao}.x).(C_{Ho}+C_{Ao}.x)$$

Denklemi kullanılarak hazırlanan MATLAB programında çözümlemeler yapılmış ve teorik dönüşüm değerleri bulunarak grafiğe geçirilmiştir. Bileşenlerin ilk konsantrasyon değerleri, tabloda verilmiştir. Başlangıçta laktik asitte yaklaşık %20 oranında su bulunduğu için değerler titrasyon ile hesaplanıp Tablo 4.8'e geçirilmiştir.

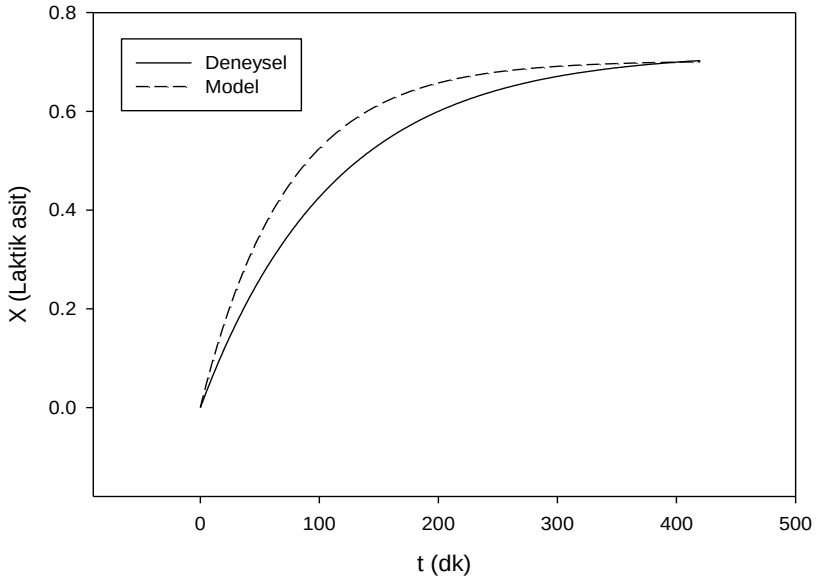
Tablo 4.8. Başlangıç konsantrasyonları tablosu

C_{A0} (mol/L)	C_{B0} (mol/L)	C_{R0} (mol/L)	C_{H0} (mol/L)
5,255	7,5	0	2,255

Normal şartlarda K denge sabiti değeri molar besleme oranından çok sıcaklığa göre değişkenlik göstermektedir. Daha önce de belirtilen ampirik denklemlerde de sıcaklığa bağlı formülasyonlar geliştirilmiştir. Bu nedenle borik asit deneyleri için de PSSA membranı ile yapılan deneylerde hesaplanan aynı K değerini kullanmak mümkündür. Ancak aktivasyon enerjilerine bağlı denklem seçildiğinde denge durumundaki dönüşüm ve mol fraksiyonları değişkenlik göstereceğinden K değerini tekrar hesaplamak da mümkün olabilir.

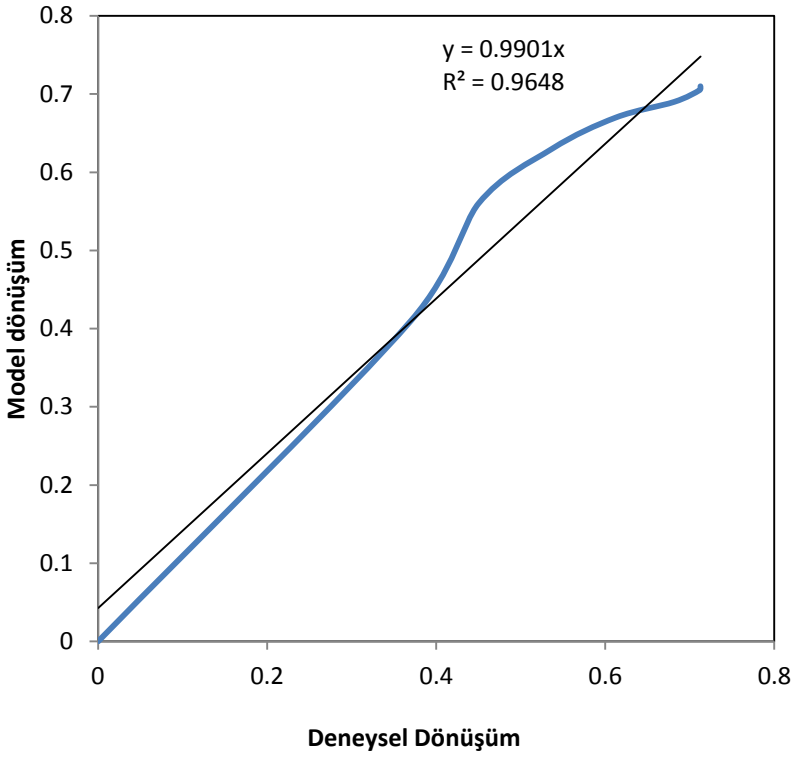
$$K = \left(\frac{X_R.X_H}{X_A.X_B}\right).\left(\frac{\gamma_R.\gamma_H}{\gamma_A.\gamma_B}\right)$$

Formülüne göre borik asit için Ek 5'de aktivasyon enerjileri ve denge anındaki mol fraksiyonları hesaplama yapıldığında 5,3 değeri bulunmuştur ve denklemde bu değer kullanılarak grafik çizilmiştir. Şekilde model ve deneysel dönüşümlerin karşılaştırıldığı grafik Sekil 4.163'de görülmektedir.



Şekil 4.163. Model ve deneysel dönüşüm karşılaştırması (M=1, 5 g BA/L reaktan, 348 K)

Deneysel ve model dönüşüm arasındaki uyum görülmektedir. Şekil 4.164'de ise model ve deney dönüşümleri karşılıklı grafiğe geçirildiğinde eğim değeri 0,99 olarak görülmektedir ki bu sonuca göre de oldukça uyumlu bir model kurulduğu ve kabullerin uygulanabilir olduğu görülmektedir.



Şekil 4.164. Model dönüşümüne karşı deneysel dönüşüm grafiği (M=1, 5 g BA/L reaktan, 348 K)

4.3.11. Klasik kesikli reaktör, membran kesikli reaktör ve PVCMR sonuçlarının karşılaştırılması

Borik asit ile yapılan tüm deneyler üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada serbest borik asitler reaksiyon ortamına doğrudan eklenerek deneyler yapılmıştır. İkinci aşamada borik asitler membranın üst tabakasına kaplanarak deneyler yapılmıştır. Son aşamada ise PVCMR deneyleri yapılmıştır. Klasik kesikli reaktörde ortamdan saat başı örnek alınması ortamın katalizör miktarını azaltacağı için yedi saat sonunda tek veri alınmıştır. Membran reaktör türleri için bu durum geçerli değildir. Çünkü katalizör membranın yapısında olduğu için bir kayıp söz konusu değildir. Her üç reaktör tipini karşılaştırmak için membran reaktörlerde de yedinci

saat sonundaki dönüşüm değerlerine yer verilmiştir. Klasik kesikli reaktöre eklenen katalizör miktarı membrana tutuklanan katalizör miktarı hesaplanarak eklenmiştir.

Tablo 4.9 Reaktör türlerinin reaksiyon sonunda laktik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması

Koşullar	**Sıcaklık(K)**	**Molar oran**	**Klasik kesikli Reaktör**	**Membran kesikli reaktör**	**PVCMR**
%1,5 CMS, 2 g BA/L reaktan	328	1	0,225	0,232	0,395
	338	1	0,230	0,270	0,444
	348	1	0,315	0,307	0,499
%1,5 CMS, 3.2 g BA/L reaktan	328	1	0,266	0,238	0,482
	338	1	0,284	0,266	0,517
	348	1	0,316	0,354	0,688
%1,5 CMS, 5 g BA/L reaktan	328	1	0,334	0,365	0,509
	338	1	0,463	0,391	0,609
	348	1	0,452	0,417	0,713
%1,5 CMS, 5 g BA/L reaktan	348	2	0,550	0,533	0,801
	348	3	0,580	0,541	0,832

Tablo 4.9'da görüldüğü gibi PVCMR ile yapılan deneylerde elde edilen laktik asit dönüşümü diğer iki tür reaktörden daha yüksektir. Membranların keserek kullanıldığı kesikli reaktör ile elde edilen sonuçlar borik asitin doğrudan kullanıldığı sisteme yakın sonuçlar almıştır. Aradaki ufak farkların sebebi serbest katalizör ile reaktan-katalizör temas alanı daha fazla olmasıdır. Bu durumda klasik kesikli reaktörün kullanımına daha uygun demek tek başına yeterli değildir çünkü homojen olan borik asitin reaksiyon sonucunda ortamdan ayrılması ve tekrar kullanılması çok zor ve maliyetli bir işlemdir.

Sistemler karşılaştırıldığında PVCMR sistemi ile reaksiyonda çok büyük oranda iyileşme sağlandığı görüşmüştür. En düşük iyileşmelerin molar oranın yüksek tutulduğu sistemlerde elde edildiği görülmektedir. Bu nedenle ekonomik olan bu

sistemin molar oranın düşük tutulduğu durumlarda daha iyi sonuçlar verdiği ortadadır. Sistemi kurma amacının düşük operasyon koşulları ve düşük reaktan oranlarında yüksek verim sağlamak olduğu düşünüldüğünde, deneylerin ve kurulan sistemin amaca ulaştığını belirtmek mümkündür.

4.3.12. Borik asit kaplı membranla elde edilen genel sonuçlar

- Borik asit başarılı olarak yüzeye kaplanmıştır.
- Optimum asit miktarı 5 g BA/L reaktan olarak belirlenmiş ve en yüksek dönüşüm değerleri bu membranla elde edilmiştir. Katalizör miktarı arttıkça dönüşüm artmış, akı artmış ancak seçicilik azalmıştır.
- Optimum membran yoğunluğu %1,5 CMS olarak belirlenmiştir.
- Sıcaklık arttıkça asit dönüşümü artmış, akı artmış ancak seçicilik azalmıştır.
- Molar besleme oranı arttıkça dönüşüm artmış, akı azalmış seçicilik artmıştır.
- Sistemde yapılan tüm deneyler başarı ile sonuçlanmıştır ve bundan sonraki aşamada dönüşümün deneysel ve teorik değerleri bir model kurularak karşılaştırılacaktır.

4.4. Literatür ile karşılaştırma

Bu çalışma bütünüyle ulusal ve uluslararası litaretürde ilk kez yapılan sistem ve membran türlerinden oluşmaktadır. Etil laktatın serbest enzim ile üretildiği kaynaklar mevcuttur ancak membran destekli bir reaktör sisteminde ilk kez üretilmiştir. Hatta enzimler ilk kez gözeneksiz bir membran üst tabakasına tutuklanmıştır. Daha önce Hilal ve diğ., tarafından 2004 ve 2006 yılında yapılan çalışmalarda enzim tutuklu gözenekli membranlar kullanarak basınç farkıyla ayırma yapılan bir bütil oleat üretim sistemi tanımlanmıştır. Bu çalışmalara Tablo 4.10'da yer verilmiştir.

Etil laktat üretimi literatürde PVMR ile birkaç kez gerçekleştirilmiştir ancak bunların hepsi harici sistemdir ve kullanılan membranlar katalitik özelliğe sahip değildir. Tablo 4.10'de literatürde yapılan kimyasal katalizli etil laktat sentezleri görülmektedir.

Tablo 4.10 Literatür karşılaştırması

Reaksiyon	**Reaktör türü**	**Membran türü/katalizör**	**Reaksiyon sıcaklıkları (°C)**	**Dönüşüm(%)**	**Kaynak**
Etil laktat üretimi	PVMR (harici)	Ticari silika	70	98	Pereira ve diğ. 2010
Etil laktat üretimi	PVMR (harici)	Ticari hidrofilik/Amberlit 15	70	96(verim)	Benedict ve diğ.2003
Etil laktat üretimi	PVMR (harici)	Pervap2201/ Amberlit 15	75	75	Delgado ve diğ. 2010
Etil laktat üretimi	PVMR (harici)	Kitosan-TEOS/Amberlit 15	80	79(verim)	Ma ve diğ., 2009
Etil laktat üretimi	Katalitik membranın kullanıldığı kesikli	Polisülfon/ heteropoliasit (kesilerek kullanılmış	50	42	Oğuzer 2004
Biyodizel üretimi	Katalitik membranın kullanıldığı kesikli	Poli(stiren sülfonik asit)/PVA (kesilerek kullanılmış)	80	80	Zhu ve diğ., 2010
Bütil oleat	Ultrafiltrasyon membran reaktör	*candida rugosa* tutuklu selüloz ve polietersülfon	25	72 (8h)	Hilal ve diğ., 2006
Bütil oleat	Ultrafiltrasyon membran reaktör	*candida rugosa* tutuklu selüloz ve teflon	25	38 (3h)	Hilal ve diğ., 2004
Etil laktat üretimi	PVBCMR	Calb tutuklu sodyum aljinat membran (M=3)	50	69 (6h)	Bu çalışma
Etil laktat üretimi	PVCMR	PSSA (M=3)	75	94	Bu çalışma
Etil laktat üretimi	PVCMR	PSMA (M=3)	75	94	Bu çalışma
Etil laktat üretimi	PVCMR	Borik asit kaplı CMS (M=3)	75	83	Bu çalışma

Literatürde fonksiyonel gruplu membranların kullanıldığı PVMR veya PVCMR sistemine rastlanmamıştır. Oğuzer'in yaptığı çalışmada ise heteropoli asit yüklü polisülfon membranlar kesilerek kesikli reaktörde heterojen katalizör olarak

kullanılmış ve 42 dönüşüm değeri elde edilmiştir. Görüldüğü gibi bu çalışma fonksiyonel membranların sisteme eklendiği, bor,k asit kaplı membranların kullanıldığı ilk çalışmadır ve yüksek dönüşüm değerleri elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, enzim yüklü biyokatalitik membranlar, fonksiyonel gruplu harman membranlar ve borik asit kaplı katalitik membranlar hazırlanıp, tasarlanan membran reaktör sisteminde etil laktat üretimi yapılmış ve literatür ile kıyaslandığında oldukça iyi sonuçlar alınmıştır. Genel sonuçlara kısaca değinilecek olursa;

- ✓ İçine farklı membranların konularak deneylerin yapılacağı pervaporasyon destekli membran reaktör sistemi tasarlanmış ve sorunsuzca işleme alınmıştır. Yapılan tüm testlerde sıcaklık kayıp aralıklarının ±0,3 olduğu görülmüştür.

- ✓ Farklı enzimler, katalizörler biyo polimer olarak bilinen sodyum aljinata ve karboksi metil selüloza başarılı bir şekilde tutuklanmış ve kaplı membran yüzeyleri hem SEM hem de AFM testleri ile görüntülenerek tutuklama işleminin başarısı görülmüştür. Reaktif polimer özelliğine sahip sülfo gruplu polimerlerle yapılan harman membranlar ile de yine başarılı katalitik membranlar hazırlanmıştır.

- ✓ Hazırlanan enzim kaplı, borik asit kaplı ve harman yapılan katalitik membranlar, hem tasarlanan pervaporasyon destekli membran reaktör sisteminde, hem de kesilerek heterojen katalizör gibi klasik kesikli reaktörlerde kullanılmıştır. Tüm membran türlerinde de yapılan kesikli reaktör deneyleri sonucunda katalitik membranların, serbest katalizör kullanılan reaktörlerdeki dönüşüm değerleri ile eşdeğer ve daha yüksek sonuçlar verdiği görülmüştür. Böylece tutuklama işlemi ile enzimlerin veya kimyasal katalizörlerin aktivitesinin kaybolması hipotezinin her zaman doğru olmadığı görülmüştür. Ayrıca sulu reaksiyon ortamında homojen katalizör olarak davranan borik asitin ve enzimlerin membrana tutuklanarak reaksiyon ortamından kolayca alınması da hem tekrar kullanımına, hem de son ürünün daha saf alınmasına olanak sağlamıştır.

- ✓ Hem PVBCMR hem de PCVMR sistemi ile elde edilen laktik asit dönüşüm değerleri, deney yapılan tüm sıcaklık koşullarında ve tüm molar besleme oranlarında kesikli reaktörlerin iki katına yakın sonuç vermiştir. Çünkü tersinir reaksiyon doğası gereği, yüksek su seçiciliğine sahip aljinat membran ile su ortamdan ayrılmış ve dönüşüm değerleri artmıştır.

- ✓ Enzim yüklü membranlarla yapılan deneylerde en iyi sonuçlar Calb enzimi ile elde edilirken, M=1, M=3 ve M=6 molar besleme oranlarında yapılan deneylerde en iyi sonuç M=3 ile elde edilmiş daha yüksek alkol yükleme oranlarında enzim inhibisyonuna bağlı aktivite kayıplarının olduğu düşünülmüştür. Sıcaklık arttıkça tüm enzimlerde ve yükleme oranlarında dönüşüm değerleri artmıştır.PSSA ve PSMA polimerleriyle harman yapılan deneylerde ise sıcaklık arttıkça dönüşüm değerleri artmış M=1, M=2, M=3 besleme oranları ile yapılan deneylerde en iyi sonuç M=3 ile alınmıştır. Her iki türde de 343 K sıcaklıkta % 94 laktik asit dönüşümü elde edilmiştir.

- ✓ Borik asit kaplı membranda da sıcak arttıkça dönüşüm değerleri artmış M=1, M=2, M=3 besleme oranları ile yapılan deneylerde en iyi sonuç M=3 ile alınmıştır.

- ✓ Hem borik asit hem de PSSA membranın kullanıldığı sistemde model çalışmaları yapılmış ve deneysel dönüşüm değerlerinin ve model dönüşüm değerlerinin birebir örtüştüğü görülmüştür.

- ✓ Tüm membranlar değerlendirildiğinde etil laktat üretimi için en uygun membran türünün PSSA veya PSMA harman membranların olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

Aminabhavi T. M., Huchchuraya G. N., Pervaporation Separation of Water/Dimethylformamide Mixtures Using Poly(vinyl alcohol)-g-polyacrylamide Copolymeric Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **83**(2), 273-282.

Anna T. H., Andrzej N., An integrated process: Ester synthesis in an enzymatic membrane reactor and water sorption, *Journal of Biotechnology*, 2007, **130**, 47–56.

Aparicio S., Alcalde, R., The green solvent ethyl lactate: an experimental and theoretical characterization, *Green Chem*., 2009, **11**, 65–78.

Asthana N. S., Kolah A. K., Vu D. T., Lira C. T., Miller D. J., A Kinetic Model for the Esterification of Lactic Acid and Its Oligomers, *Ind. Eng. Chem. Res*. 2006, **45**, 5251-5257.

Asthana N., Kolah A., Vu D. T., Lira C. T., Miller D. J., A Continuous Reactive Separation Process for Ethyl Lactate Formation, *Organic Process Research & Development*, 2005, **9**, 599-607.

Baker R. W., Wijmans J. G., Huang Y., Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data, *Journal of Membrane Science*, 2010, **348**, 346–352.

Bamoharram F. F., Heravi M. M., Ardalan P., Ardalan T., A kinetic study of the esterification of lactic acid by ethanol in the presence of Preyssler acid an eco-friendly solid acid catalyst, *Reac Kinet Mech Cat.*, 2010, **100**, 71–78.

Bayramoglu G., Hazer B., Altıntas B., Arıca, M. Y., Covalent immobilization of lipase onto amine functionalized polypropylene membrane and its application in green apple flavor (ethyl valerate) synthesis, *Process Biochemistry*, 2011, **46**, 372–378

Benedict D. J., Parulekar S. J., Tsai S. P., Pervaporation-assistedesterification of lactic and succinic acids with downstream ester recovery, *Journal of Membrane Science*, 2006, **281**, 435–445.

Bhat S. D., Aminabhavi T. M., Pervaporation Separation Using Sodium Alginate and Its Modified Membranes—a Review, *Separation & Purification Reviews*, 2007, **36**, 203–229.

Bhat S. D., Aminabhavi, T. M., Novel sodium alginate composite membranes incorporated with SBA-15 molecular sieves for the pervaporation dehydration of aqueous mixtures of isopropanol and 1,4-dioxane at 30 ºC, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006a, **91**, 206–214.

Bhat S. D., Aminabhavi T. M., Novel sodium alginate–Na+MMT hybrid composite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol, 1,4-dioxane and tetrahydrofuran, *Separation and Purification Technology*, 2006b, **51**, 85–94.

Bowmer C. T., Hooftman R. N., Hanstveit A. O., Venderbosch P.W.M., Hoeven N., The ecotoxicity and the biodegradability of lactic acid, alkyl lactate esters and lactate salts, *Chemosphere,* 1998, **37**, 1317-1333.

Butt J. B., *Reaction kinetics and reactor design, revised and expanded*, Marcel Dekker, New York, Basel, 2000.

Caetano C. S., Guerreiro L., Fonsec I. M., Ramos A .M., Vital J., Castanheiro J. E., Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **359**, 41–46.

Ceia F., Silva A. G., Ribeiro C. S., Pinto J. V., Casimiro M. H., Ramos A. M., Vital J., PVA composite catalytic membranes for hyacinth flavour synthesis in a pervaporatio nmembrane reactor, *Catalysis Today*, 2014, **236**, 98–107.

Chai M. N., Isa M. I. N., The Oleic Acid Composition Effect on the Carboxymethyl Cellulose Based Biopolymer Electrolyte, *Journal of Crystallization Process and Technology*, 2013, **3**, 1-4.

Clary J. J., Feron V. J., Van Velthuijsen, J. A., Safety Assessment of Lactate Esters, *Regulatory Toxicology And Pharmacology*, 1998, **27**, 88–97.

Crespo J. G., Brazinha C., Fundamentals of pervaporation, Basile A., Figoli A., Khayet M., Pervaporation, *Vapour Permeation and Membrane Distillation Principles and Applications*, Woodhead Publishing, United Kingdom, 4-11, 2015.

David M. O., Nguyen Q. Neel T. J., Pervaporation membranes endowed with catalytic properties, based on polymer blends, *Journal of Membrane Science*, 1992, **73**, 129–41.

Delgado P., Sanz M. T., Beltran S., Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion-exchange resin catalyst, *Chem. Eng. J.*, 2007, **126**, 111–118.

Delgado P., Sanz M. T., Beltran S., Nunez L. A., Ethyl lactate production via esterification of lactic acid with ethanol combined with pervaporation, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **165**, 693–700.

Dioos B. M. L., Vankelecom I. F. J., Jacobs P. A., Aspects of Immobilisation of Catalysts on Polymeric Supports, *Adv. Synth. Catal*. 2006, **348**, 1413 – 1446.

Dongzhi W., Chunang G., Qingxun S., Wu S., Enzymatic esterification for glycoside lactate synthesis in organic solvent, *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, **33**, 508–512.

Drioli E., Fontananova E., Heterogenized Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Production, Catalysis by Metal Complexes, Editors: Barbaro P., Liguori F., *Catalytic Membranes Embedding Selective Catalysts: Preparation and Applications*, Springer Science Business Media B.V. Netherlands, 203-230, 2010.

Fang Y., Huang X. J., Chen P. C., Xu Z. K., Polymer materials for enzyme immobilization and their application in bioreactors, *BMB Report*, DOI 10,5483/BMBRep.2011.44.2.87.

Fen G. W., Pervaporation Study of Butanol/Water Mixtures by PVA and Polyimide Membranes, PhD Thesis, National University of Singapore, Singapure, 2005.

Feng X., Huang R. Y. M., Liquid Separation by Membrane Pervaporation: *A Review*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 1048-1066.

Figueiredo K. C. S., Salim V. M. M., Borges C. P., Synthesis and characterization of a catalytic membrane for pervaporation-assisted esterification reactors, *Catalysis Today*, 2008, **133**, 809–814.

Gao J., Zhao X. M., Zhou L. Y., Huang Z. H., Investigation Of Ethyl Lactate Reactive Distillation Process, *Trans IChemE*, 2007, **85**, 525–529.

George S. C., Thomas S., Transport Phenomena Through Polymeric Systems, *Prog. Polym. Science*, 2001, **26**, 985-1017.

Giorno L., Drioli E., Biocatalytic membrane reactors: applications and perspectives, *TIBTECH*, 2000, **18**, 339-349.

Gupta S., Bhattacharya A., Murthy C. N., Tune to immobilize lipases on polymer membranes: Techniques, factors and prospects, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2013, **2,** 171–190

Hamelinck C. N., Hooijdonk G., Faaij A. P. C, Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term, *Biomass and Bioenergy*, 2005, **28,** 384–410.

Hasanoğlu A., Dinçer S., Modelling of a pervaporation membrane reactor during esterification reaction coupled with separation to produce ethyl acetate, *Desalin. Water Treat.*, 2011, **35**, 286–294.

Hasanoğlu A., Salt Y., Keleşer S., Dincer S., The esterification of acetic acid with ethanol in a pervaporation membrane reactor, *Desalination*, 2009, **245**, 662–669.

Hilal N., Kochkodan V., Nigmatullin R., Goncharuk V., Laila Al-Khatib, Lipase-immobilized biocatalytic membranes for enzymatic esterification: Comparison of various approaches to membrane preparation, *Journal of Membrane Science*, 2006, **268**, 198–207.

Hilal N., Nigmatullin R., Alpatova A., Immobilization of cross-linked lipase aggregates within microporous polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, 2004, **238**, 131-141.

Hofvendahl K., Hahn-Hagerdal B., L(+)-lactic acid production from whole wheat flour hydrolysate using strains of Lctobacilli and Lactococci, *Enzyme and Microbal Technology*, 1997, **20**, 301-307.

Hoof V. H., Abeele L. V., Boukenhoudt A., Dotremont C., Leysen R., Economic Corparation Between Azeotropic Distillation and Different Hybrid Systems Combining Distillation with Pervaporation for the Dehydration of Isoprapanol, *Seperation and Purfication Technology*, 2003, **37**, 33-49.

Huang L., Y. Zhu, H. Zheng, M. Du and Y. Li, Vapor-phase hydrogenolysis of biomassderived lactate to 1,2-propanediol over supported metal catalysts, *Appl. Catal., A: gen*, 2008, **349**, 204-211.

Huang R. Y. M., Pal R., Moon G. Y., Characteristics of sodium alginate membranes for the pervaporation dehydration of ethanol-water and isopropanol-water mixtures, *Journal of Membrane Science*, 1999, **160**, 101-113.

Huang X. J., Ge D., Xu Z. K., Preparation and characterization of stable chitosan nanofibrous membrane for lipase immobilization, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 3710–3718.

Huang Z., Gao J., Zhao T., Li W., Zhou L., He Y., Lipase catalyzed synthesis of ethyl lactate, 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, Beijing, China, 11-12 June 2009.

Ishihara K., Nagase Y., Matsui K., Pervaporation of alcohol/water mixtures through poly(l-(trimethylsily1)-1-propyne) membrane, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1986, **7**, 43 – 46.

İnal M., Ethyl lactate production by hybrid processes: Determinatıon of phase diagrams and evaluation of performance of organophilic pervaporation membranes, Master Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2003, 256106.

Jamil S. A. B., The Effect Of Polymer Concentratıon On The Development Of Polysulfone (Psu) Membrane For Carbon Dıoxıde (Co2) And Methane (Ch4) Separatıon, PhD thesis, Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering University, Malaysia, 2010.

Jewprasat S., Suratago T., Phisalaphong M., Pervaporation of Ethanol/Water Mixtures using Bacterial Cellulose-Poly(Vinyl Alcohol) Membrane, *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS)*, 2015, **3**(2), 175-178.

Julbe A., Ayral A., Catalytic Membrane Reactors Involving Inorganic Membranes, *Water quality control and health*, 2007,**1**, 30-43.

Jung K. H., Pourdeyhimi B., Zhang X., Chemical protection performance of polystyrene sulfonic acid-filled polypropylene nonwoven membranes, *Journal of Membrane Science*, 2010, **362**, 137–142.

Karla A. B., Flavio M. L., Fabio Y., Katia F. F., Lipase entrapment in PVA/Chitosan biodegradable film for reactor coatings, *Materials Science and Engineering C*, 2013, **33**, 1696–1701

Khajavi S., Jansen J. C., Kapteijn F., Application of a sodalite membrane reactor in esterification—Coupling reaction and separation, *Catalysis Today*, 2010, **156,** 132–139.

Kim D. S., Cho H., Kim D. H., Lee B. S., Lee B. S., Yoon S. W., Kim Y., Moon G. Y., Byun H., Rhim J., Surface fluorinated poly(vinyl alcohol)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 2009, **342**, 138–144

Korkmaz S., Salt Y., Hasanoglu A., Ozkan S., Salt I., Dincer S., Pervaporation membrane reactor study for the esterification of acetic acid and isobutanol using polydimethylsiloxane membrane, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **366**, 102–107.

Li S., Tuan V. A., Noble R. D., Falconer J. L., Pervaporation of Water/THF Mixtures Using Zeolite Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res*., 2001, **40**, 4577-4585.

Lim S. Y., Park B., Hung F., Sahimi M., Tsotsis T. T., Design issues of pervaporation membrane reactors for esterification, *Chemical Engineering Science*, 2002, **57**, 4933 – 4946.

Lin C. W., Huang Y. F., Kannan A. M., Semi-interpenetrating network based on cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes, *Journal of Power Sources*, 2007, **164**, 449–456.

Lipnizki F., Membrane process opportunities and challenges in the bioethanol industry, *Desalination*, 2010, **250**, 1067–1069.

Liu Q. L., Chen H. F., Modeling of esterification of acetic acid with n-butanol in the presence of Zr(SO4)2•4H2O coupled pervaporation, *J. Membrane Sci*., 2002, **196,** 171–178.

Long W., Jones C. W., Hybrid Sulfonic Acid Catalysts Based on Silica-Supported Poly (Styrene Sulfonic Acid) Brush Materials and Their Application in Ester Hydrolysis, *ACS Catal*., 2011, **1**, 674–681.

Ma J., Zhang M., Lu L., Yin X., Chen J., Jiang Z., Intensifying esterification reaction between lactic acid and ethanol by pervaporation dehydration using chitosan–TEOS hybrid membranes, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **155**, 800–809.

Major B., Nemestothy N., Belafi-Bako K., Gubicza L., Enzymatic esterification of lactic acid under microwave conditions in ionic liquids, *Hungarian J. Ind. Chem*., 2008, **36**, 77-81.

Mulder M., Pervaporation: Separation of ethanol-water and of isomeric xylenes, PhD Thesis, University of Twente, Twente, 1984.

Muse J. ve Colvin H. A., 2005, US Patent No. 2005/0287179, *U.S. Patent and Trademark Office*.

Mustaffar M. I., Ismail A. F., Illias R. M., Study on the effect of polymer concentration on hollow fiber ultrafiltration membrane performance and morphology, *Regional Conference on Engineering Education RCEE*, Johor, Malaysia, 12-13 Dec 2005.

Nigam P. S., Singh A., Production of liquid biofuels from renewable source, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, **37**, 52-68.

Uğur Nigiz F., Saf ve zeolit katkılı sodyum aljinat ve poli(dimetil siloksan) membranların pervaporasyon uygulaması, Doktora tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2011, 301618.

Nitanan T., Akkaramongkolporn P., Rojanarata T., Ngawhirunpat T., Opanasopit P., Thermally crosslinkable poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)/polyvinyl alcohol (PVA) ion-exchange fibers, *Polym. Bull.*, 2013, **70**, 1431–1444.

Nunes S. P., Peinemann K. V., *Membrane Technology in the Chemical Industry*, 2nd ed., Wiley, Germany, 2006.

Oğuzer Ö., Screening and characterization of catalytic composite Membranes for ethyllactate production, PhD Thesis, Middle East Technical University, 2004, 153465.

Oh H., Wee Y. J., Yun J. S., Han S. H., Jung S., Ryu H. W., Lactic acid production from agricultural resources as cheap raw materials, *Bioresour. Technol.*, 2005, **96**, 1492-1498.

Özdemir S. S., Buonomenna M. G., Drioli E., Catalytic polymeric membranes: Preparation and application, *Applied Catalysis A: General*, 2006, **307**, 167–183.

Patel R., Im S. J., Ko Y. T., Kim J. H., Min B. R., Preparation and characterization of proton conducting polysulfone grafted poly(styrene sulfonic acid) polyelectrolyte membranes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, **15**, 299–303.

Pereira C. S. M., Process Intensification for the Green Solvent Ethyl Lactate Production based on Simulated Moving Bed and Pervaporation Membrane Reactors, PhD thesis, University of Porto, Porto, 2009.

Pereira C. S. M., Silva V. M. T. M., Pinho S. P., Rodrigues A. E., Batch and continuous studies for ethyl lactate synthesis in a pervaporation membrane reactor, *Journal of Membrane Science*, 2010, **361,** 43–55.

Peters T. A., Van Der Tuin J., C. Houssin, M. A. G. Vorstman, N. E. Benes, Z. A. E. P. Vroon, A. Holmen and J. T. F. Keurentjes, Preparation of zeolite-coated pervaporation membranes for the integration of reaction and separation, *Catal. Today*, 2005b, **104**, 288-295.

Peters T. A., Benes N. E., Keurentjes J. T. F., Zeolite-coated ceramic pervaporation membranes; pervaporation- esterification coupling and reactor evaluation, *Ind. Eng. Chem. Res*., 2005a, **44**, 9490-9496.

Praptowidodo V. S., Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane, *Journal of Molecular Structure*, 2005, **739**, 207–212.

Rachna D., Datta M., Esterification in organic solvents by lipase immobilized in polymer of PVA–alginate–boric acid, *Process Biochemistry*, 2006, **41**, 951–955.

Reisch M., Solvent users look to replace NMP, *Chemical and Engineering News*, 2008, **86**, 32-41.

Rios G. M., Belleville M. P., Paolucci D., Sanchez J., Progress in enzymatic membrane reactors – a review, *Journal of Membrane Science*, 2004, **242**,189–196.

Roza M., Maus E., Industrial Experience with Hybrid Distillation –Pervaporation or Vapor Permeation Applications, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, **1**, 619-627.

Sahu A. K., Selvarani G., Bhat S. D., Pitchumani S., Sridhar P., Shukla A. K., Narayanan N., Banerjee A., Chandrakumar N., Effect of varying poly(styrene sulfonic acid) content in poly(vinylalcohol)–poly(styrene sulfonic acid) blend membrane and its ramification in hydrogen–oxygen polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 2008, **319**, 298–305.

Salt Y., Dinçer S., An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2006, **4**, 1-23.

Santosh K., Neetu S., Ram P., Anhydrous ethanol: A renewable source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**, 1830–1844.

Sanz M. T. ve Gmehling J., Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation. Part II. Study of a pervaporation reactor, *Chem. Eng. J*., 2006, **123**, 9-14.

Satoshi H., Masanori A., Koji T., Enzymatic esterification of lactic acid, utilizing the basicity of particular polar organic solvents to suppress the acidity of lactic acid, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, **83**, 1503–1510.

Schaetzel P., Bouallouche R., Amar H. A., Nguyen Q. T., Riffault B. T, Marais S., Mass transfer in pervaporation: The key component approximation for the solution-diffusion model, *Desalination*, 2010, **251**, 161–166.

Schaetzel P., Vauclair C., Nguyen Q. T., Bouzerar R., A simplified solution–diffusion theory in pervaporation: the total solven tvolume fraction model, *Journal of Membrane Science*, 2004, **244**, 117–127.

Sekulic J., Elshof J. E., Blank D. H. A., Separation mechanism in dehydration of water/organic binary liquids by pervaporation through microporous silica, *Journal of Membrane Science*, 2005, **254**, 267–274.

Semenova S., Ohya H., Soontarapa, K., Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review, *Desalination*, 1997, **110**, 251-286.

Shah S. D., Pervaporatıon of solvent mixtures usıng polymeric and zeolitic membranes: Separation studies and modeling, PhD Thesis, University of Kentucky, Kentucky, 2001.

Shelke K. F., Sapkal S. B., Kakade G. K., Shinde P. V., Shingate B. B., Shingare M. S., Boric acid as an efficient catalyst for the synthesis of 1,1-diacetate under solvent-free condition, *Chinese Chemical Letters*, 2009, **20**, 1453–1456.

Shuler M. L., Kargi F., *Bioprocess Engineering: Basic Concepts*, 2nd edition, Prentice Hall, Michigan, 1992.

Siqueira R. L., Yoshida I. V. P., Pardini L. C., Schiavon M. A., Poly(borosiloxanes) as Precursors for Carbon Fiber Ceramic Matrix Composites, *Materials Research*, 2007, **10**, 147-151.

Siril P. F., Cross H. E., Brown D. R., New polystyrene sulfonic acid resin catalysts with enhanced acidic and catalytic properties, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, **279**, 63–68.

Sun J., Jıang Y., Zhou L., Gao J., Optimization and kinetic study of immobilized lipase-catalyzed synthesis of ethyl lactate, *Biocatalysis and Biotransformation*, 2010, **28**, 279–287.

Tanaka K., Yoshikawa R., Ying C., Kita H., Okamoto K. I., Application of zeolite T membrane to vapor-permeation-aided esterification of lactic acid with ethanol, *Chem. Eng. Sci*., 2002, **57**, 1577-1584.

Tanna N. P., Mayadevi S., Analysis of a Membrane Reactor: Influence of Membrane Characteristicsand Operating Conditions, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2007, **5**, 1-9.

Torben H. R., Xuebing X., Tianwei T., Lipase-Catalyzed Esterification of Lactic Acid with Straight-Chain Alcohols, *JAOCS*, 2005, **82**, 881-885.

Uragami T., Wakita D., Miyata T., Dehydration of an azeotrope of ethanol/water by sodium carboxymethylcellulose membranes cross-linked with organic or inorganic cross-linker, *eXPRESS Polymer Letters*, 2010, **4**, 681–691

URL-1:http://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/about/principles/12-principles-of-green-chemistry.html, (Ziyaret Tarihi: 17 Temmuz 2013)

URL-2.http://www.specchemonline.com/articles/view/sulfonated-polymers#.VoNZjPl4bIU, (Ziyaret Tarihi: 4 Nisan 2015)

URL-3: http://www.franciscoploulab.eu/p/research-lines.html, (Ziyaret Tarihi: 02 Şubat 2014)

URL-4 : https://sites.google.com/site/miller00828/in/solvent-polarity-table, (Ziyaret Tarihi: 05 Kasım 2015)

Vallieres C., Favre E., Vacuum versus sweeping gas operation for binary mixtures separation by dense membrane processes. *Journal of Membrane Science*, 2004, **244**, 17–23.

Vankelecom I. F. J., Polymeric Membranes in Catalytic Reactors, *Chem. Rev*. 2002, **102**, 3779-3810.

Wang Y., Xu J., Luo G., Dai Y., Immobilization of lipase by ultrafiltration and cross-linking onto the polysulfone membrane surface, *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 2299–2303.

Wang Y., Hsieh Y. L., Immobilization of lipase enzyme in polyvinyl alcohol (PVA) nanofibrous membranes, *Journal of Membrane Science*, 2008, **309**, 73–81

Wang Y., Jiang Y., Zhou L., Gao J., Enzymatic esterification of ammonium lactate with ethanol in organic solvent: kinetic study, *4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE)*, Chengdu, China, 18-20 June 2010.

Warner J. C., Cannon A. S., Dye K. M., Green chemistry, *Environmental Impact Assessment Review*, 2004, **24,** 775–799.

Wasewar K. L., Modeling of Pervaporation Reactor for Benzyl Alcohol Acetylation, *Internatıonal journal of chemıcal reactor engıneerıng*, 2007, **5**, 1-11.

Wasewar K., Patidar S., Agarwal V. K., Esterification of lactic acid with ethanol in a pervaporation reactor: modeling and performance study, *Desalination*, 2009, **243**, 305–313.

Wee Y. J, Kim J. N, Yun J. S., Ryu H. W., Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications, *Food Technology Biotechnology*, 2006, **44,** 163-172.

Wee Y. J, Kim J. N, Yun J. S., Ryu H. W., Utilization of sugar molasses for economical L(+)-lactic asit production by batch fermentation of Enterococcus faecalis, *Enzyme and Microbal Technology*, 2004, **35**, 568-573.

Wijmans J. G., Baker R. W., The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, 1995, **107**, 1-21.

Yang C. C., Chiu S., Kuo S., Preparation of poly(vinyl alcohol)/montmorillonite/poly(styrene sulfonic acid) composite membranes for hydrogeneoxygen polymer electrolyte fuel cells, *Current Applied Physics*, 2011, **11,** 229-237

Yang C. C., Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/ montmorillonite/poly(styrene sulfonic acid) proton-conducting composite

membranes for direct methanol fuel cells, *International journal of hydrogen energy*, 2011, **36**, 4419-4431.

Ye Y. S., Rick J., Hwang B. J., Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells, *Polymers*, 2012, **4,** 913-963.

Zhang W., Qing W., Chen N., Ren Z., Chen J., Sun W., Enhancement of esterification conversion using novel composite catalytically active pervaporation membranes, *Journal of Membrane Science*, 2014, **451**, 285–292.

Zhu M., He B., Shi W., Feng Y., Ding J., Li J., Zeng F., Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production, *Fuel*, 2010, **89**, 2299–2304.

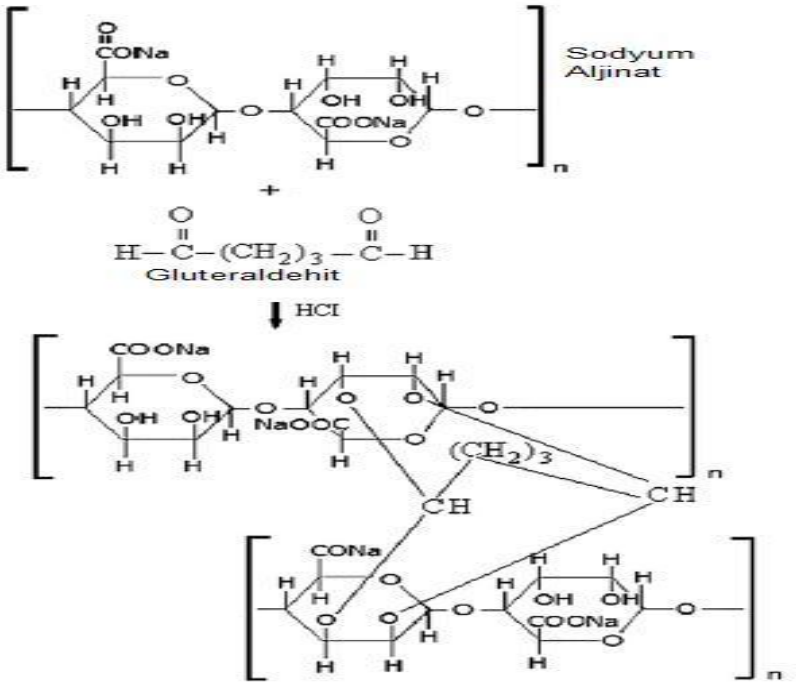
Zhu Y., Chen H., Pervaporation separation and pervaporation-esterification coupling using crosslinked PVA composite catalytic membranes on porous ceramic plate, *Journal of Membrane Science*, 1998, **138**, 123-134.

Zhu Y., Minet R. G., Tsotsıs T. T., A continuous pervaporation membrane reactor for the study of esterification reactions using a composite polymeric/ceramic membrane, *Chemical Engineering and Science*, 1996, **51,** 4103- 4113.

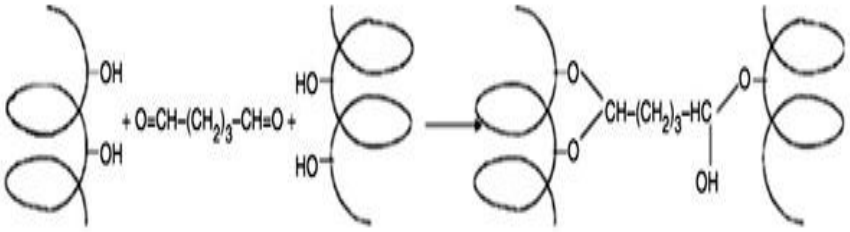
Zvjezdana F., Gergely N., Durda V. R., Katalin B. B., Zsofia C., Laszlo G., Pervaporation-aided enzymatic esterifications in non-conventional media, *Process Biochemistry*, 2012, **47**, 1715–1722.

EKLER

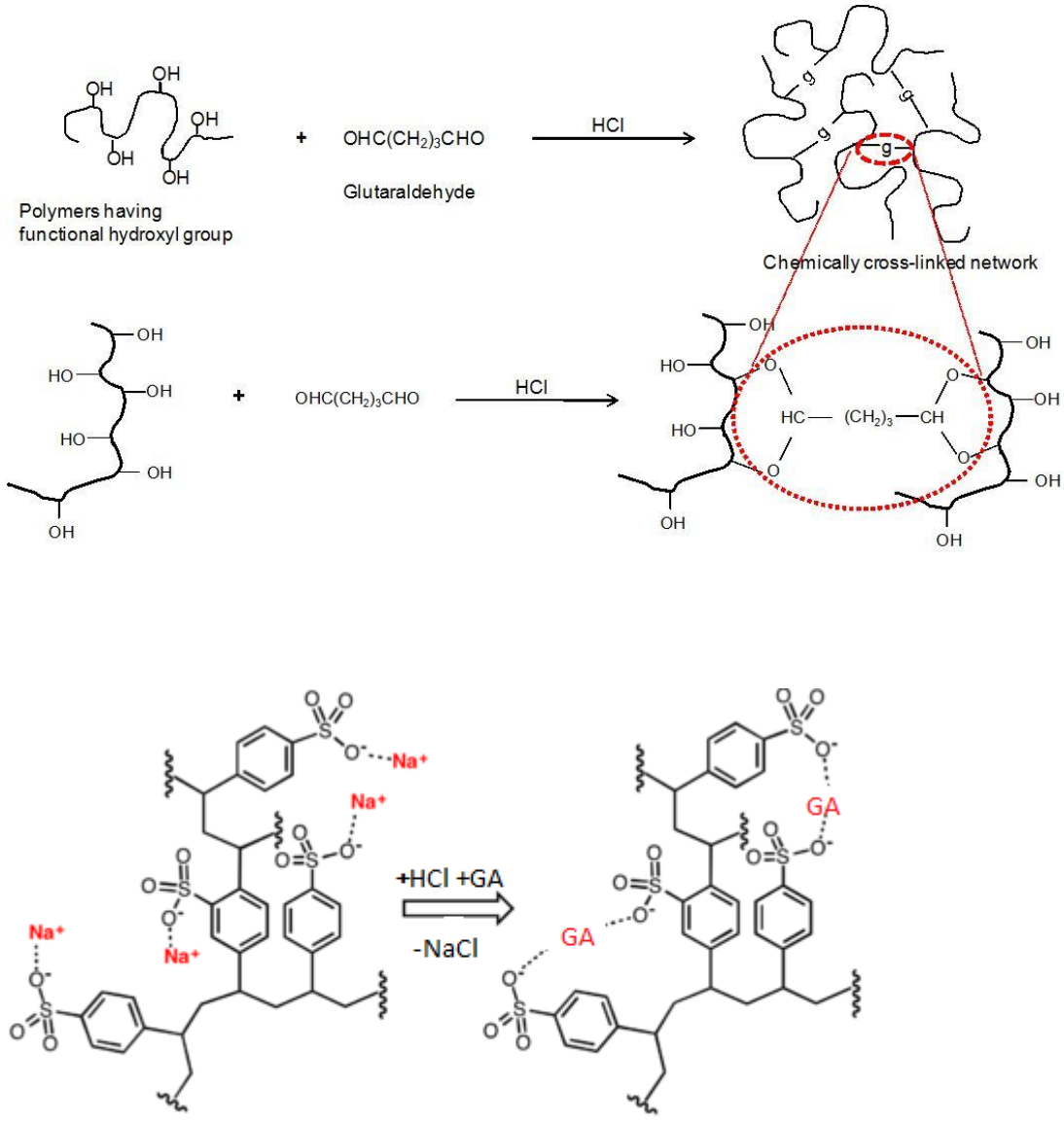
Ek-A



Şekil A.1. Gluteraldehit-Sodyum Aljinat arasındaki çapraz bağ reaksiyonu

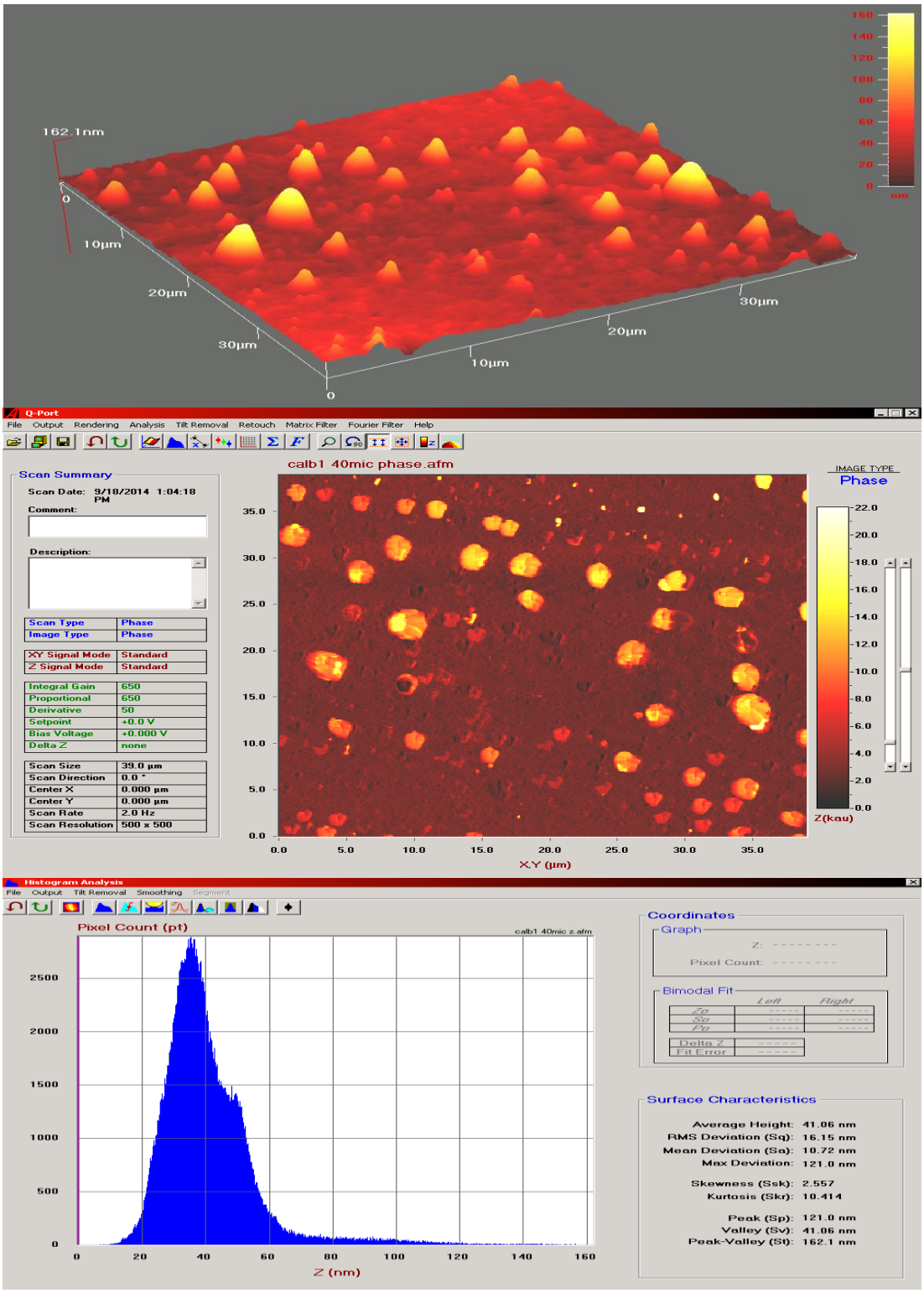


Şekil A.2. CMS-GA arasındaki çapraz bağ reaksiyonu

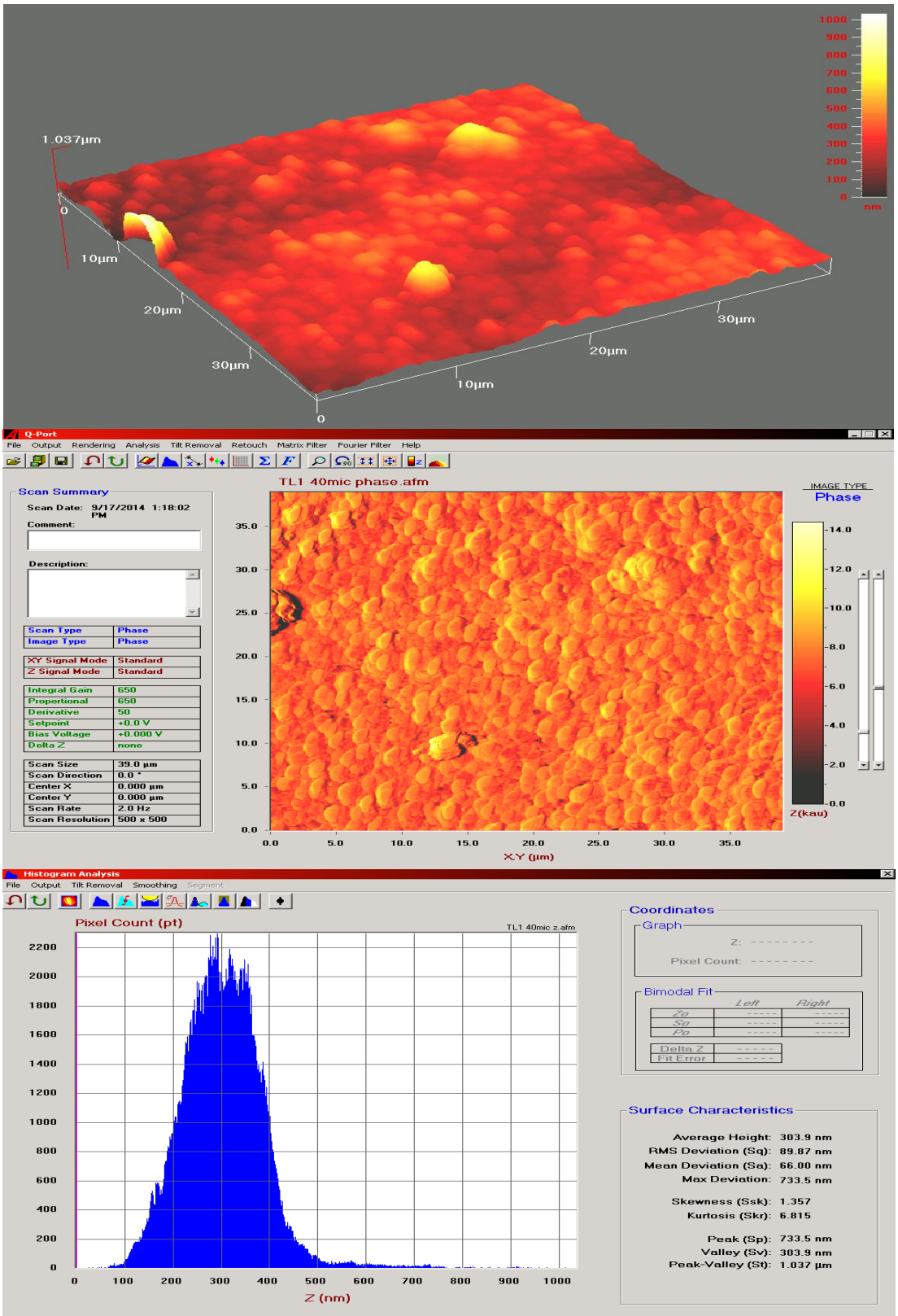


Şekil A.3. PSSA-GA arasındaki çapraz bağ reaksiyonu

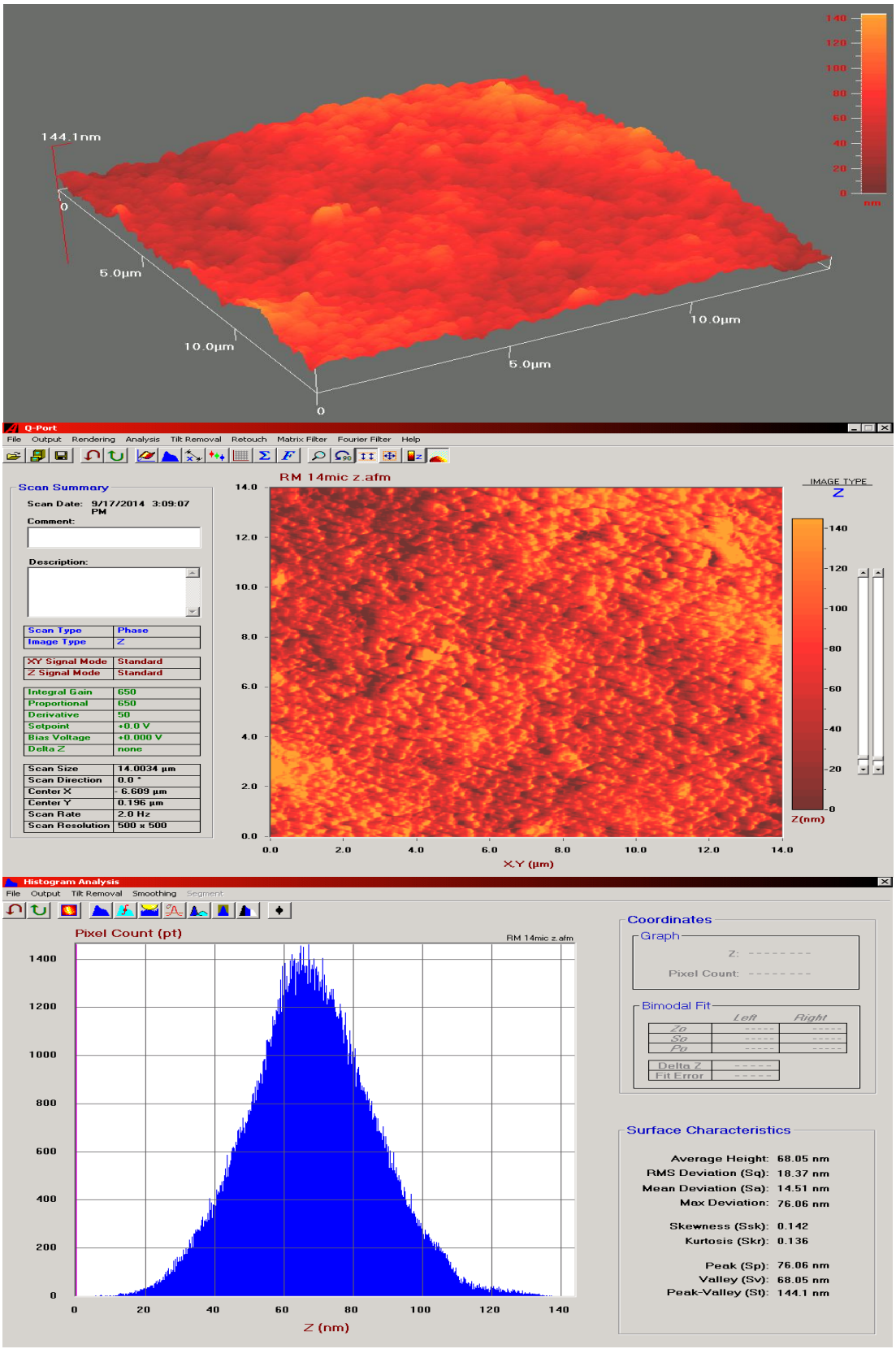
Ek-B



Şekil B.1. Calb Enzim AFM analizleri



Şekil B.2. TL Enzim AFM analizleri

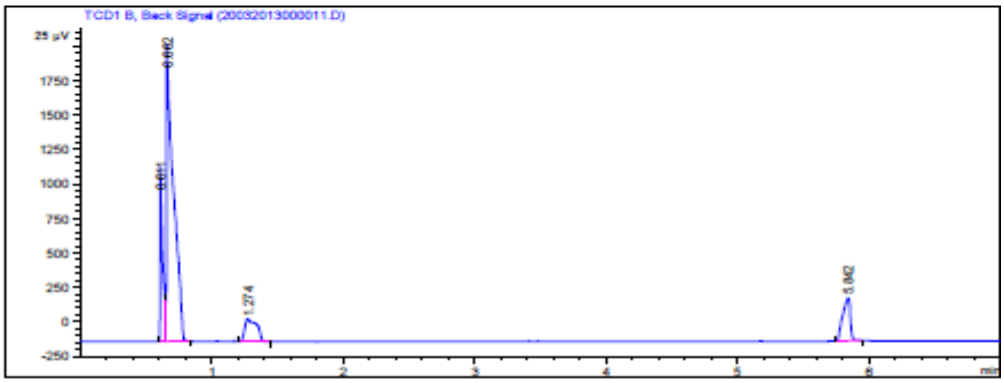


Şekil B.3. RM Enzim AFM analizleri

Ek-C Dörtlü GC kalibrasyon grafiği

```
Data File C:\CHEM32\1\DATA\20032013000011.D
Sample Name: numune
    ---------------------------------------------------------------------
    Acq. Operator   : filiz ugur
    Acq. Instrument : Instrument 1                    Location : Vial 1
    Injection Date  : 7/23/2013 10:00:47 AM
                                                     Inj Volume : Manually
    Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\LA+EL+W+ETOH.M
    Last changed    : 7/17/2013 4:21:10 PM by filiz ugur
    Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\LA(80)+EL+W+ETOH.M
    Last changed    : 7/23/2013 10:17:33 AM by filiz ugur
    Sample Info     : 4 lü bileşen

    ---------------------------------------------------------------------
```




```
    ---------------------------------------------------------------------
                          External Standard Report
    ---------------------------------------------------------------------

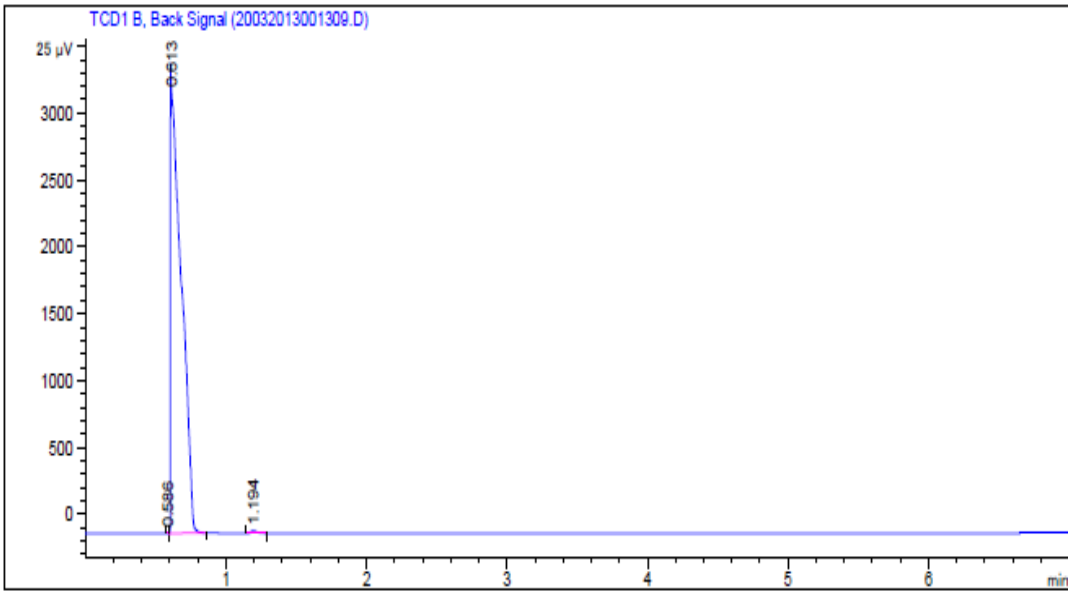
    Sorted By             :      Signal
    Calib. Data Modified  :      Tuesday, July 23, 2013 10:17:26 AM
    Multiplier            :      1.0000
    Dilution              :      1.0000
    Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

    Signal 1: TCD1 B, Back Signal

    RetTime  Type     Area      Amt/Area    Amount   Grp   Name
     [min]          [25 µV*s]                 [%]
    -------|------|----------|----------|----------|--|-----------------
      0.611 BV     1659.58716 1.50648e-2   25.00000    EtOH
      0.662 VB S   7717.69336 3.88717e-3   30.00000    Water
      1.274 BB     1036.67090 2.41157e-2   25.00000    EtLA
      5.842 BB     1253.34424 1.59573e-2   20.00000    LA

    Totals :                               100.00000
```

Ek-D Sodyum alginat ayırma sonuçları



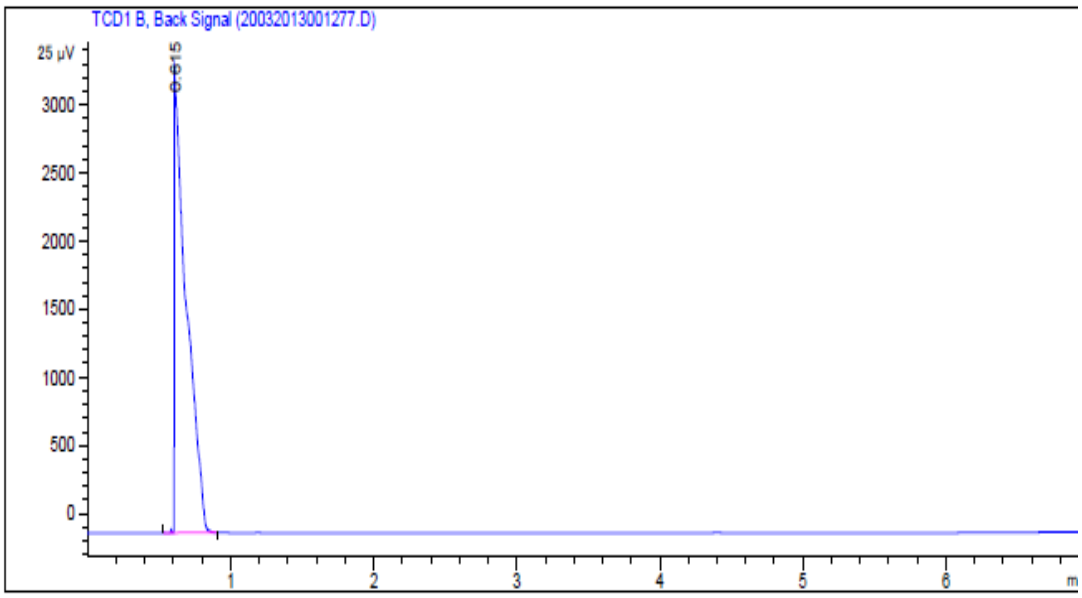
Normalized Percent Report

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 12/6/2013 6:22:39 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: TCD1 B, Back Signal

RetTime [min]	Type	Area [25 µV*s]	Amt/Area	Norm %	Grp	Name
0.586	BV	2.96657	1.79344e-2	0.061813		EtOH
0.613	PB S	1.80542e4	4.70000e-3	98.585298		water
1.194	BB	63.16521	1.84352e-2	1.352889		EtLA
5.738		-	-	-		LA

Ek-E Sodyum alginat etil laktat-su ayırma sonuçları (%100 su geçirgenliği)




```
=====================================================================
                    Normalized Percent Report
=====================================================================

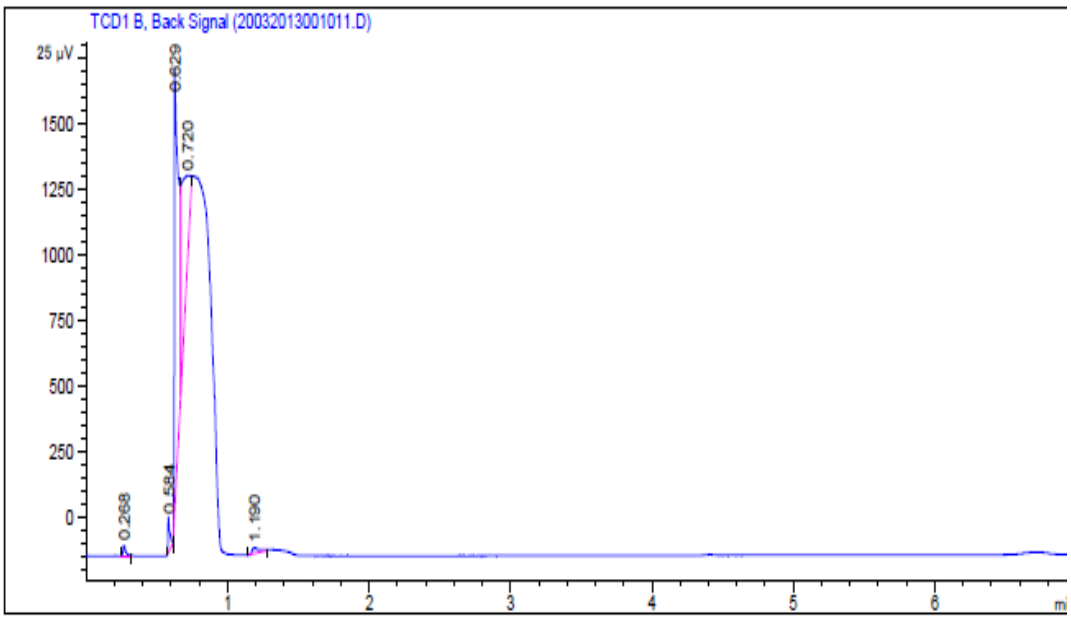
Sorted By             :      Signal
Calib. Data Modified  :      1/13/2014 3:51:57 PM
Multiplier            :      1.0000
Dilution              :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: TCD1 B, Back Signal

RetTime  Type     Area      Amt/Area     Norm    Grp   Name
 [min]         [25 µV*s]                  %
-------|------|----------|----------|----------|--|-----------------
  0.580           -          -          -         EtOH
  0.615 BB S   1.94679e4  4.70000e-3 100.000000    water
  1.280           -          -          -         EtLA
  5.738           -          -          -         LA

Totals :                             100.000000
```

Ek-F Reaksiyon sırasında ayırma




```
=====================================================================
                    Normalized Percent Report
=====================================================================

Sorted By             :      Signal
Calib. Data Modified  :      12/6/2013 6:22:39 PM
Multiplier            :      1.0000
Dilution              :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

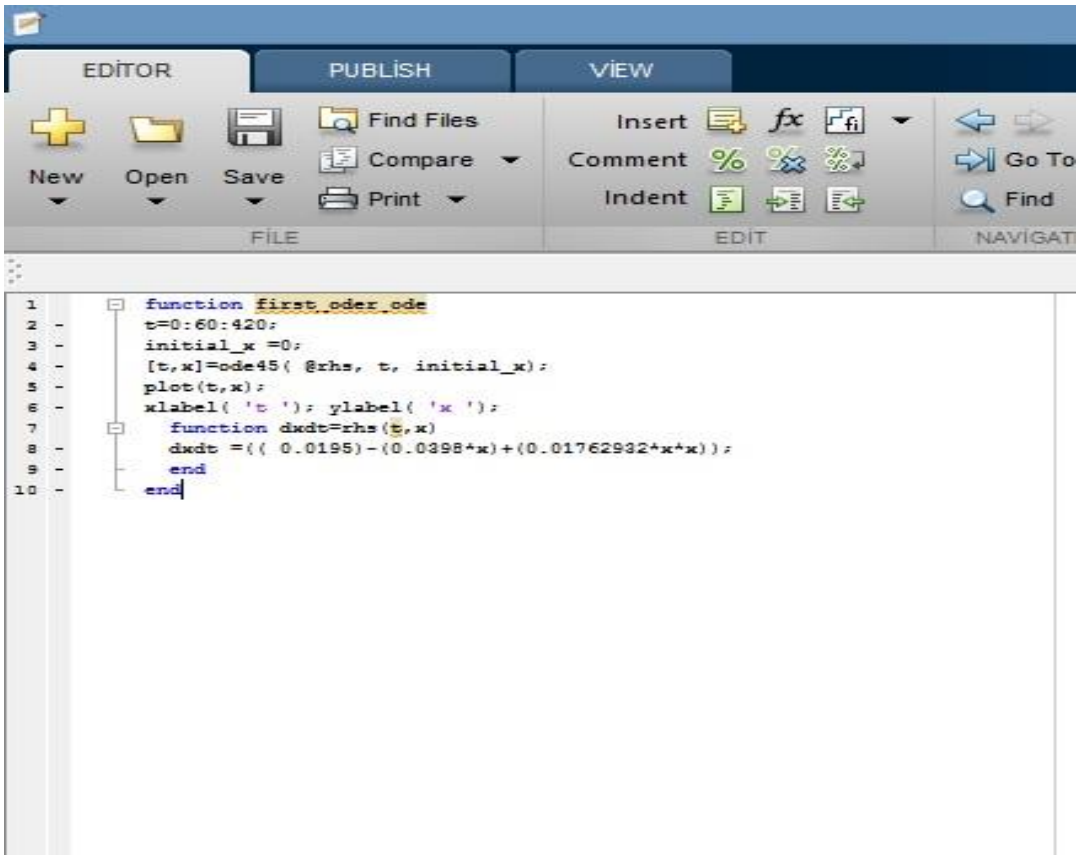
Signal 1: TCD1 B, Back Signal

RetTime  Type     Area     Amt/Area     Norm    Grp   Name
 [min]         [25 µV*s]                 %
-------|------|----------|----------|----------|--|-----------------
  0.584 BV      123.92477 1.79344e-2  12.216196    EtOH
  0.629 VV S   3083.24121 4.70000e-3  79.651732    water
  1.190 BB       80.25340 1.84352e-2   8.132072    EtLA
  5.738            -          -          -         LA
```

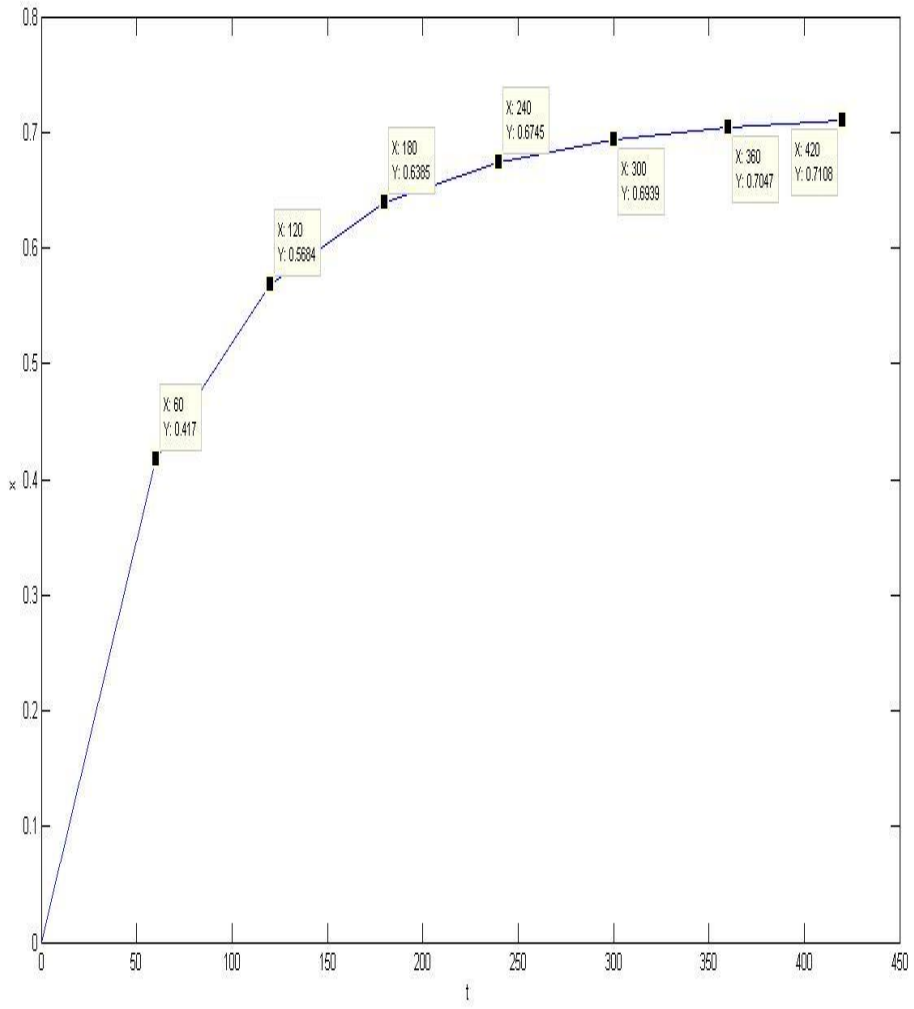
Ek-G Denge dönüşümünde aktivite katsayı tablosu (Pereira, 2009)

T (*K*)	Activity coefficients				K
	Ethanol	Lactic acid	Ethyl lactate	Water	
323.15	1.0563	1.2391	1.3557	1.6928	3.9291
323.15	1.0563	1.2632	1.3941	1.6629	3.9291
323.15	1.0263	1.3238	1.7011	1.5288	3.9291
333.15	1.0652	1.2397	1.3386	1.6847	4.1217
333.15	1.0660	1.2643	1.3749	1.6547	4.1217
333.15	1.0398	1.3285	1.6644	1.5200	4.1217
343.15	1.0737	1.2396	1.3222	1.6771	4.3116
343.15	1.0755	1.2649	1.3564	1.6467	4.3116
343.15	1.0531	1.3325	1.6300	1.5117	4.3116
343.41	1.0607	1.1543	1.2338	1.7832	4.3165
343.41	1.0607	1.1543	1.2338	1.7832	4.3165
353.40	1.0749	1.3350	1.5295	1.5267	4.5035
362.87	1.0707	1.1511	1.2125	1.7715	4.6781
362.87	1.0707	1.1511	1.2125	1.7715	4.6781

Ek-H Model dönüşümler için kullanılan MATLAB programı



Ek-I Model dönüşümler için kullanılan MATLAB programı ile hesaplanan dönüşüm değerleri



KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER

Ugur Nigiz F., Durmaz Hilmioglu N., Green Solvent Sythesis From Biomass Based Source By Biocatalytic Membrane Reactor, *International Journal of Energy Research*, 2016, **40**, 71-80.

Ugur Nigiz F., Durmaz Hilmioglu N., Simultaneous Separation Performance of Catalytic Membrane Reactor for Ethyl Lactate Production by Using Boric Acid Coated Carboxymethyl Cellulose Membrane, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, ,DOI: 10.1007/s11144-016-0988-7.

Ugur Nigiz F., Durmaz Hilmioglu N., Membrane Based Hybrıd Process For Bioethanol Production And Purification, *Global Conference on Global Warming*, Athens, 24-27 May 2015.

Ugur Nigiz F., Durmaz Hilmioglu N., Ester Production in a Pervaporation aided Catalytic Membrane Reactor, *International Porous Powders Materials*, Izmir, 15-18 September 2015.

Ugur Nigiz F., Durmaz Hilmioglu N., A Reactive Polymeric Membrane Synthesis For One Stage Reaction-Separatıon System, *International Conference On Energy Systems*, Istanbul, 23-25 December 2015.

Ugur Nigiz F., Durmaz Hilmioglu N., Green Solvent Sythesıs From Biomass Based Source By Biocatalytıc Membrane Reactor, *International Conference on Clean Energy*, İstanbul, 8-12 June 2014.

Ugur Nigiz F., Durmaz Hilmioglu N., Green Process Design and Operation for Ester Synthesis, *2nd Internatıonal Symposıum On Innovatıve Technologıes In Engıneerıng And Scıence*, Karabük, 18-20 June 2014.

Ugur Nigiz F., Durmaz Hilmioglu N., Enzim tutuklu aljinat membran üretimi ve ester sentezi, *Onbirinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Eskişehir, 2-5 Eylül 2014.

Ugur Nigiz F., Durmaz Hilmioglu N., Esterleşme reaksiyonu için Fe2(SO4)3 katkılı kompozit katalitik membran geliştirilmesi, *5. Ulusal Kataliz Kongresi*, Adana, 23-26 Nisan 2014.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Gaziantep'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2004 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı ve 2011 yılında "Saf ve Zeolit Katkılı sodyum Aljinat ve Poli(dimetil siloksan) Membranların Pervaporasyon Uygulaması" isimli tez çalışmasıyla mezun oldu. 2009 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.