

## ÇEVRE DOSTU BİYOKATALİTİK MEMBRAN REAKTÖRDE ETİL LAKTAT SENTEZİ

Filiz UĞUR NİGİZ<sup>1</sup>, Nilüfer DURMAZ HİLMİOĞLU<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 41380, Türkiye

### ÖZET

Bu çalışmada, laktik asit esteri olan etil laktatın, çevre dostu proses olarak nitelendiren, membran biyoreaktör ile üretimi 303, 313 ve 323 K sıcaklıkta, 1:1, 3:1, 6:1 etanol:laktik asit molar reaktan besleme oranı ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın ve molar besleme oranının reaksiyon dönüşümüne ve ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Membranların karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik güç mikroskopu (AFM) kullanılmıştır. Sistem performansını belirlemek amacıyla, reaksiyonlar aynı koşulda kesikli reaktörlerde de yapılmıştır. Eş molar beslemede, 323 K sıcaklıkta, kesikli reaktör ile 0,26 laktik asit dönüşümü elde edilirken, önerilen çevreci sistem ile 0,62 dönüşüm değeri elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Enzim tutuklu membran, Esterleşme, Pervaporasyon reaktör

## ETHYL LACTATE PRODUCTION IN AN ENVIRONMENTAL FRIENDLY MEMBRANE REACTOR

### ABSTRACT

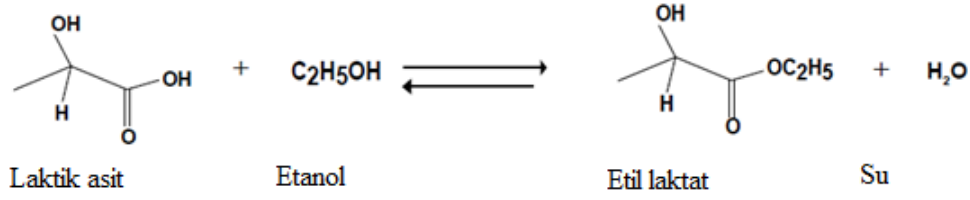
In this study ethyl lactate synthesis was performed in a membrane reactor at 303, 313, 323 K temperatures and 1:1, 3:1, 6:1 alcohol:lactic acid initial feed molar ratios. Effects of temperature and initial feed molar ratio on acid conversion and separation performance were investigated. Membranes were characterized by using scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). In order to obtain the performance of membrane reactor system, reactions were also carried out in a batch reactor. While 0.26 acid conversion was obtained in batch reactor at equal molar ratio and 323 K, 0.62 conversion was achieved in membrane reactor at the same conditions.

**Keywords:** Enzyme immobilized membrane, Esterification, Pervaporation membrane reactor

## 1. GİRİŞ

Organik esterler kimya endüstrisinde birçok alanda kullanılan önemli kimyasallar arasında yer almaktadır. Üretim proseslerinde plastikleştirici, çözücü, gıda endüstrisinde koku maddesi, tat verici, ilaç endüstrisinde ise katkı maddesi olarak kullanılırlar. Etil laktat, etanol ve laktik asit gibi biyokütlelerden oluşan ve birçok endüstri dalında kullanılan bir organik esterdir [1] Kullanım alanlarından ve kimyasal özelliklerinden dolayı 'yeşil' olarak adlandırılan kimyasallardan biridir. Bu özelliğinden dolayı, daha zararlı maddeler olan toluen, n-metil prolidin ve ksilen gibi kimyasallara alternatif olarak kullanılmaktadır [2-5]. Bir ürünün veya kimyasalın 'yeşil' olarak bahsedilmesi için, kimyasalın kendi özelliklerinin yanı sıra; üretim süreçlerinin de çevre dostu, ekonomik, enerji tüketiminin düşük ve yan ürün üretme kapasitesinin minimum olması yani sistemin maksimum verim ve minimum zarar ile çalışması gerekmektedir. Bu nedenle günümüzde etil laktatın tamamen yeşil kimya ile üretildiği prosesler geliştirilmeye başlanmıştır. Reaktif distilasyon ve membran reaktör sistemleri gibi reaktif ayırma sistemleri ile etil laktat üretimi son yıllarda araştırılan bir konudur ve bu konuda büyük adımlar atılmıştır [6-8]. Şekil 1'de etil laktat oluşum reaksiyonu görülmektedir. Bu reaksiyon kendiliğinden olabildiği gibi, kimyasal katalizör, biyolojik katalizör eşliğinde veya süper reaksiyon koşullarında (yüksek basınç-yüksek sıcaklık) gerçekleşebilmektedir.

\*Sorumlu yazar: [niluferh@kocaeli.edu.tr](mailto:niluferh@kocaeli.edu.tr)



Şekil 1. Etil laktat reaksiyonu

Kendiliğinden gerçekleşen esterleşme reaksiyonu hem uzun zaman alır hem de verim düşüktür. Kimyasal katalizli etil laktat esterleşmesinde ise reaksiyon daha hızlı ve verim daha yüksektir. Reaksiyonun daha ılımlı koşullarda, çevre ve insan sağlığına zarar vermeden, daha yeşil olarak gerçekleşmesi gerekiyorsa, enzim katalizli etil laktat üretimi kullanılmaktadır. Ancak enzimlerin düşük operasyon koşullarında ve yavaş çalışmasından dolayı elde edilen dönüşümler genellikle düşük ve süreç uzundur. Bu nedenle enzimlerin aktivitesini düşürmeyecek ortamlar hazırlanmalı ve inhibisyonuna izin verilmeden verim arttıracak yöntemler denenmelidir.

Tersinir reaksiyonların verimini arttırmak için kullanılan bazı temel yöntemler vardır. Böyle durumlarda ya reaksiyona giren reaktanlardan biri fazla beslenerek dönüşüm arttırılmaya çalışılır. Bu durumda hammadde maliyeti ve reaktör boyutu büyüdüğünden dolayı kurulum maliyeti artar. İkinci yöntem sıcaklık basınç gibi reaksiyon koşullarını arttırmaktır ki bu durumda enerji sarfiyatı ve işletme maliyeti artar. Katalizör oranı arttırılabilir, bu durumda katalizör geri dönüşüm ve tekrar kullanım maliyetleri devreye girer. Yöntemlerden biri de üretilen ürünlerden birini sürekli sistemden çekerek dönüşümü arttırmaktır. Bu yöntem diğerlerine göre herhangi bir ek kimyasal ve enerji gerektirmediği için daha ekonomik ve çevreci olarak bilinmektedir. Son yıllarda bu amaçla birçok reaksiyon-ayırma sistemleri kurulmuştur. Özellikle hem reaksiyonun hem de ayırmanın peş peşe veya aynı anda olduğu reaktif ayırma sistemlerinin kullanımı ön plana çıkmaktadır. Bilinen en yaygın reaktif ayırma sistemi de membran reaktörlerdir.

Membran reaktörler; 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. Son yıllarda lipazların membrana tutuklandığı reaktif ayırma sistemleri ile atıksu arıtımından esterleşme reaksiyonuna ve hidrojen üretimine kadar birçok kimyasal süreç başarıyla sürdürülmektedir [9-12]. Enzim veya 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 [13-16]. 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. Enzimler; polimerik veya inorganik membran malzemelerine tutuklanıp reaksiyon ortamına eklenmektedirler. Bu tür reaktörlere “membran biyoreaktör” (MBR) veya “enzimatik membran reaktör” (EMR) adı verilmektedir [17-20].

Biyokatalitik membran reaktör (BCMR) sisteminde enzim tutuklu membranlar kullanılarak hem enzim katalizli reaksiyon gerçekleşmekte hem de oluşan ürün membran tarafından saflaştırılmaktadır. Biyokatalitik hale gelen membranın enzim tutuklanan yüzeyinde (katalitik tabakada) reaksiyon

gerçekleşirken, membran (ayırıcı tabakada) boyunca oluşan ürünlerden biri sürekli olarak sistemden ayrılmaktadır [14, 21]. 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 [22].

Bu çalışmada *thermomyces lanuginosus* mikroorganizmasından elde edilen TL100 L lipazı kullanılarak biyokatalitik membranlar hazırlanmış ve farklı koşullarda PVBCMR’de etil laktat üretimi için kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığının ve molar besleme oranının dönüşüme etkisi incelenmiştir. Sistem verimini değerlendirmek için aynı oranlarda hazırlanan membranlar kesilerek, enzim yüklü membranların heterojen katalizör olarak kullanıldığı kesikli reaktörde deneyler yapılmış ve dönüşüm değerleri karşılaştırılmıştır.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1. Malzeme

Palatase 20000 L Novazyme Türkiye firmasından, sodyum aljinat, glutraldehit, etanol, %80 saflıkta laktik asit, %99 saflıkta etil laktat Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

### 2.2. Membran Hazırlama

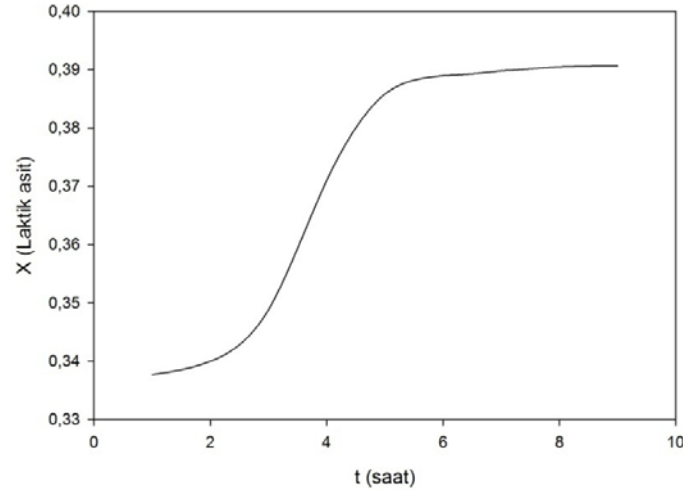
Kütlece %3.5 sodyum aljinat-su çözeltisi oda koşullarında, 24 saat 300 rpm’de karıştırılır. Bir gece bekletilen polimer çözeltisi yaklaşık 111 cm<sup>2</sup> alanında cam petriye dökülerek iki gün kuruması beklenir. Başka bir karıştırıcıda aynı çözeltiden kütlece % 0,5 toplamda 10 g hazırlanır ve içine 0,5 g lipaz eklenir. Üç saat karıştırılan çözelti kurumak üzere olan membranın üst tabakasına döküldükten sonra etüvde 50 °C de kurutulur. Hazırlanan enzim yüklü membranlar % 75 aseton, % 25 su ve %1 glutraldehit ve HCl çözeltisinde 10 saat bekletilerek çapraz bağlanır. Çapraz bağlama işlemi biten çözeltiler 19,625 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip membran reaktör hücresinde kullanılmak üzere dairesel bir şekilde kesilir. Membranın aktif alanına düşen lipaz miktarı 45 g / m<sup>2</sup> olarak hesaplanır.

Kesikli reaksiyon çalışmaları için de aynı hacimde ve oranda reaktanlar hazırlanmıştır. PVBCMR’de kullanılan membran alanı kadar biyokatalitik membran kesilerek reaksiyon ortamına atılmış ve saat başı numuneler alınarak dönüşüm değerleri hesaplanmıştır.

### 2.3. Esterleşme Reaksiyonu

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 kaparlarda sıvı azot tarafından yoğunlaştırılarak sıvı olarak elde edilmektedir. Tasarlanan reaktör hacmi 250 ml, toplam membran alanı 19,625 cm<sup>2</sup> ‘dir. Reaksiyon basıncı 1 bar alt akım basıncı ise 30 mbar’da sabittir. Toplam reaksiyon hacmi ise 40 ml’de sabit tutulmuştur.

Şekil 2’de görüldüğü gibi esterleşme reaksiyonu ilk beş saatten sonra belirgin bir artış göstermemiş ve dönüşüm artışı %1’in altında kalmıştır bu nedenle reaksiyonun dengeye geldiği varsayılarak tüm deneyler 6 saat sürdürülmüştür.



Şekil 2. PVBCMR sisteminde reaksiyon süresinin belirlenmesi (303 K, M=1)

Tablo 1’de laktik asit ve etanol arasındaki esterleşme reaksiyonun koşullarına yer verilmiştir.

Tablo 1. Reaksiyon koşulları

Enzim Türü	• TL 100 L
Enzim yükleme	• 45 g enzim/m <sup>2</sup> membran
Reaksiyon sıcaklıkları	• 303 K • 313 K • 323 K
Etanol:Laktik asit molar besleme oranı	• 1:1 • 3:1 • 6:1

#### 2.4. Analiz

Deneylerde hem reaktör hem de kapılardan alınan numunelerin analizinde HP 7980 A marka kapiler HP-FFAP kolonlu TCD dedektörlü bir gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Cihaz etil laktat, laktik 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 dönüşümü (X) Denklem 1’ den hesaplanmaktadır. Bileşenlerin dönüşümünü belirlemek için titrasyonla serbest asit miktarı hesaplaması yapılmıştır (Denklem 2).

$$X = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} \quad (1)$$

$$F(\text{wt.}\%) = \frac{N_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot MW_{\text{LA}}}{1000 \cdot W} \cdot 100 \quad (2)$$

Burada X dönüşüm,  $n_{A_0}$  ve  $n_A$  başlangıçta ve t süre sonraki sınırlayıcı bileşenin mol sayıları, F kütlece serbest asit yüzdesi,  $N_{\text{KOH}}$ , kullanılan titrantın normalitesi,  $V_{\text{KOH}}$  kullanılan titrantın hacmi,  $MW_{\text{LA}}$  laktik asitin moleküler kütlesi, W titrasyonda kullanılan numune kütlesidir.

Aynı zamanda saat başı kaparlardan alınım numuneler tartılarak akı değeri hesaplanmıştır. Akı (J)(kg/m<sup>2</sup>.saat) ve seçicilik ( $\alpha$ ) aşğıdaki verilen Denklem 3 ve Denklem 4'den hesaplanmaktadır.

$$J = \frac{M_p}{t.A} \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{y_a / x_a}{y_b / x_b} \quad (4)$$

Burada,  $t$  birim zaman,  $A$  membranın kullanılan aktif alanı,  $M_p$  ise her saat başı kaparlardan alınan kütlece numune miktarıdır.  $x$  ve  $y$ , sırasıyla sıvı ve buhar bileşenlerinin reaktörde ve kaparlarda toplanan miktarıdır. Burada  $a$  seçiciliğı ölçmek istenen maddeyi,  $b$  ise diğeri maddelerin tamamını temsil etmektedir [23].

## 2.5. Biyokatalitik Membranların SEM Analizleri

Membranların SEM analizleri JEOL JSM-6335 F “Field Emission Scanning Electron” model mikroskop ile Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Bölümü'nde yaptırılmıştır. Örnekler sıvı azot ile kırılarak ve altın kaplanarak hazırlanmıştır.

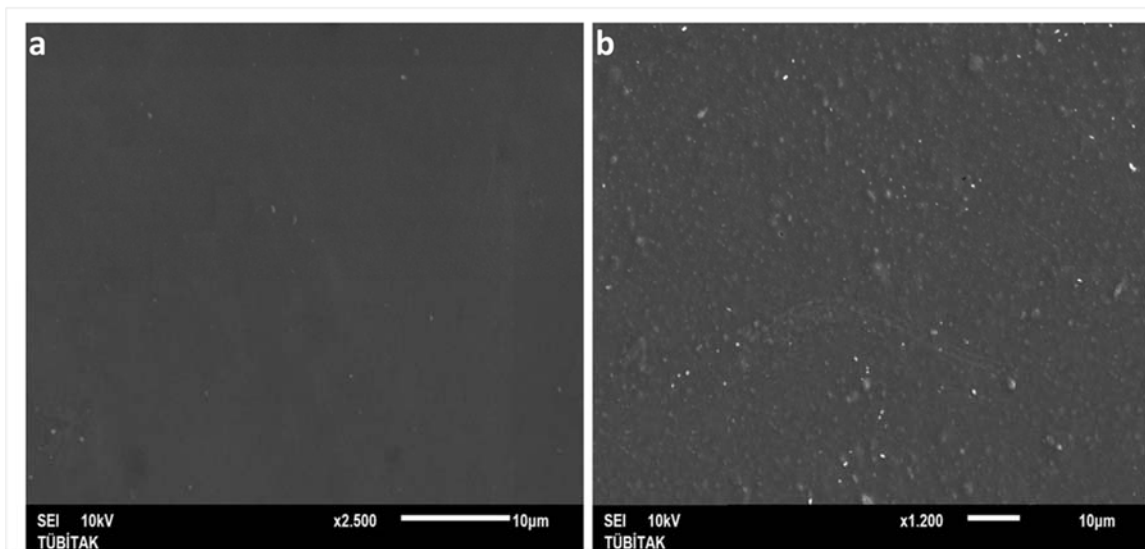
## 2.6. Biyokatalitik Membranların AFM Analizleri

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

## 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 3.1. SEM Analiz Sonuçları

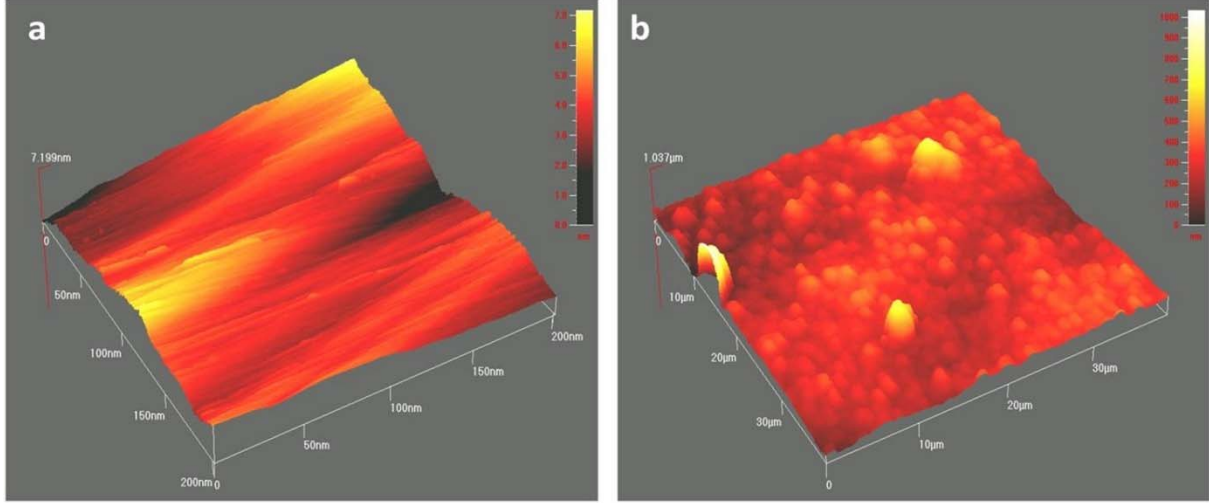
Şekil 3 (a) ve 4 (b)'de *thermomyces lanuginosus* mikroorganizmasından elde edilen Lipozyme TL 100 enzimli membranların yüzey SEM görüntüsü görülmektedir. Şekil 3 (b)'de enzimlerin homojen dağılımı görülmektedir. Açık renkli kısım enzimleri göstermektedir.



Şekil 3. Saf (a) ve enzim kaplı (b) membranın yüzey görüntüsü

### 3.2. AFM Analiz Sonuçları

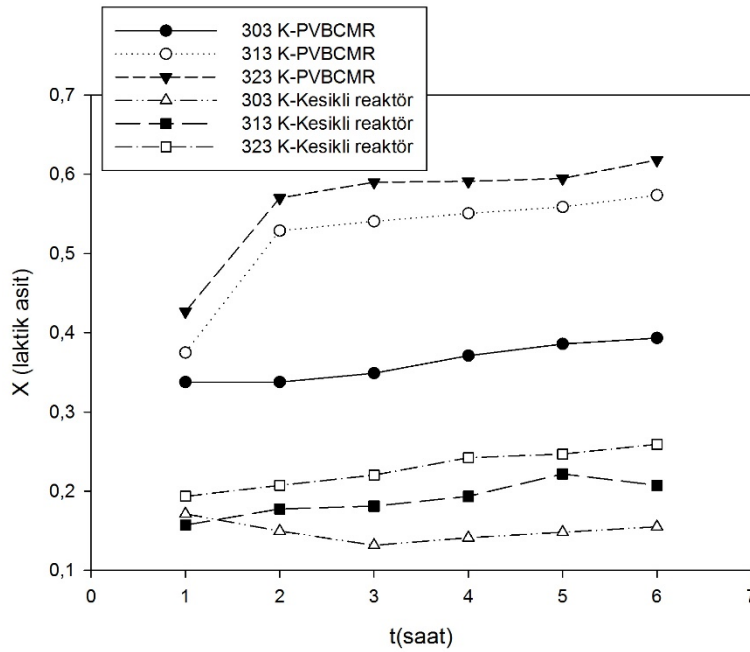
Şekil 4 (a) ve 4 (b)'de saf ve enzim kaplı membranların AFM analizleri görülmektedir. Üç boyutlu bu analizlerde 4 (a) da daha pürüzsüz bir yüzey görülürken, 4 (b)'de enzimler net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4. Saf (a) ve enzim kaplı (b) membranın yüzey görüntüsü

### 3.3. Sıcaklığın Laktik Asit Dönüşümüne Etkisi

Endotermik esterleşme reaksiyonunda, sıcaklığın reaksiyon hızına ve reaksiyon verimine direk etkisi vardır. Şekil 5'de görüldüğü gibi Arrhenius denkleminde göre, reaksiyon hızı sıcaklığa bağlıdır ve beklendiği gibi sıcaklıkla beraber reaksiyon hızı ile dönüşüm artmıştır. 303 K sıcaklıkta PVBCMR'de 0,38 dönüşüm görülmüşken, 323 K sıcaklıkta PVBCMR ile 0,62 dönüşüm elde edilmiştir.



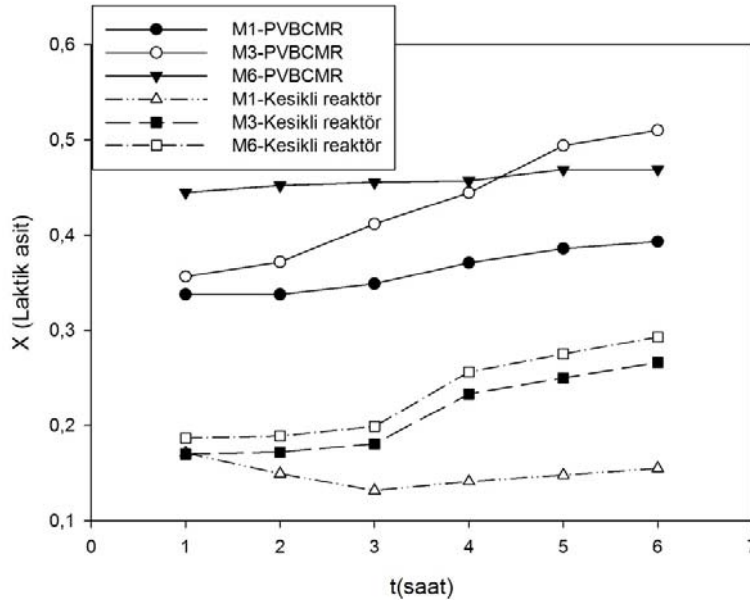
Şekil 5. Sıcaklığın dönüşüme etkisi (M=1)

Görüldüğü gibi sıcaklık artışı düşük olmasına rağmen PVBCMR’de dönüşüm % 63 oranında artmıştır. Bunun nedeni, sıcaklığın dönüşüm hızını doğrudan arttırmasının yanında membran reaktörde ürünlerden birinin sürekli çekilme hızının da sıcaklıkla artmasıdır. Sıcaklıkla birlikte polimerin geçirgenliği artacağı için ortamdaki su çekişi artacak, dolayısıyla denge reaksiyonu ürünler yönüne kayacaktır. Ancak özellikle reaktif ayırma sisteminde gerçekleşen etil laktat üretiminde; sıcaklık, su oluşumu ve dönüşüm arasındaki ilişkiyi belli bir modele bağlamak zordur. Çünkü sıcaklık dönüşümü arttırır, dönüşümle birlikte su konsantrasyonu da artar. Su konsantrasyonu arttıkça serbest laktik asitler oligomerleşerek ortamdaki serbest asiti azaltır ve dönüşüm hızı yavaşlar. Eğer bu sistemdeki gibi eş zamanlı bir ayırma yapılıyorsa, sıcaklıkla artan su konsantrasyonu membran akısını arttırır, ortamdaki su daha fazla çekilir ve tersinir reaksiyonda dönüşüm artar. Ayrıca su çekilmesiyle oligomerleşen laktik asitler tekrar serbest laktik asite dönüşerek yine oluşan toplam etil laktat miktarını arttırır. Ancak kullanılan katalizör enzim olduğu için, dönüşümün artışıyla ortamda artan su, enzim aktivitesini azaltabilir. Özet olarak, böyle bir reaktif ayırma sisteminde, eğer laktik asit gibi oligomerleşen bir asit ve ortamdaki reaktanlardan direkt etkilenen bir katalizör kullanılıyorsa, dönüşümün ve verimin artışı birçok etkene bağlıdır [24, 25].

Kesikli reaktörde ise 323 K sıcaklıkta dahi 0,26 laktik asit dönüşümü elde edilmiştir. Görüldüğü gibi membran reaktör sisteminde en düşük sıcaklıkta bile, kesikli reaktörlerden çok daha yüksek dönüşüm değerleri elde edilmiştir.

### 3.4. Molar Besleme Oranının Laktik Asit Dönüşümüne Etkisi

Şekil 6’da enzim kaplı membranların kullanıldığı PVBCMR sisteminde elde edilen dönüşümler tıpkı sıcaklıktaki gibi kesikli reaktörden 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 gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. Molar besleme oranının dönüşümüne etkisi (T=303 K)

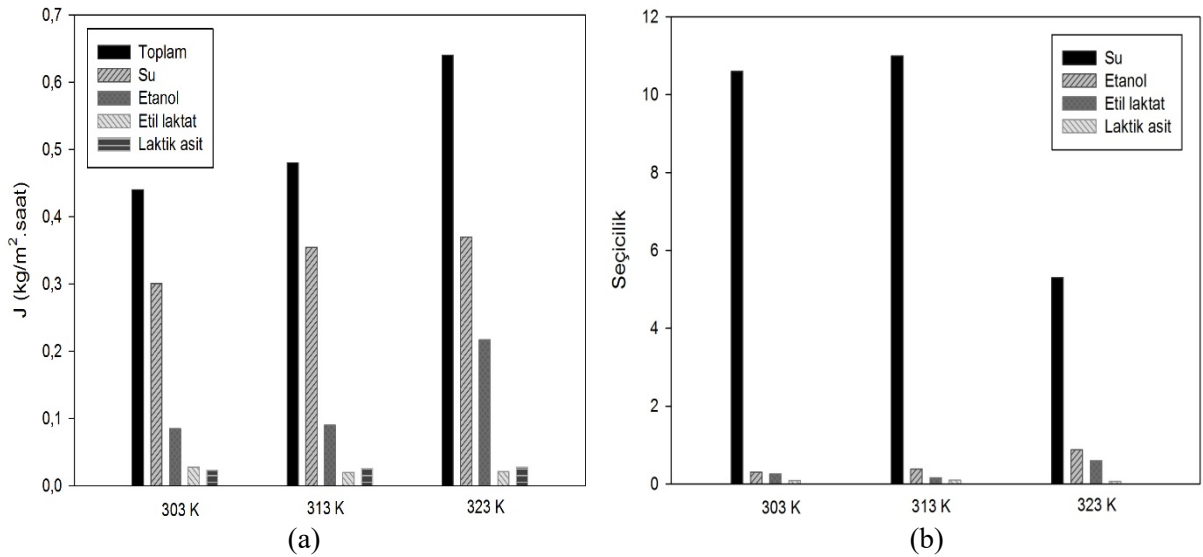
Grafikten de anlaşılacağı gibi altı saatin sonunda maksimum dönüşüm 3:1 alkol:asit besleme oranında görülürken (0,54) oranın 6:1'e çıkarılmasıyla dönüşüm 0,48'e düşmüştür. Ancak ilk dört saatte her iki tür reaktörde de molar besleme oranı arttıkça dönüşüm değerleri artmıştır. Bu artışın oransal olmaması veya çok düşük olmasının muhtemel nedeni, yüksek alkol içeren ortamda enzimlerin inhibisyonuna uğraması olarak düşünülebilir [26, 27].



Şekil 5 ve Şekil 6'dan elde edilen sonuçlardan biri de özellikle kesikli reaktörde 303 K sıcaklıkta ve M=1 besleme oranında ilk saatlerde dönüşümün azalıp sonra arttığıdır. Bunun nedeni birçok literatürde de belirtildiği gibi laktik asitin sulu ortamlardaki oligomerleşme reaksiyonudur. Ortamda su varsa laktik asitler oligomerlerine dönüşmektedir [2, 8]. Kullanılan laktik asit başlangıçta %20'nin üzerinde su içermektedir yani içinde belirli oranlarda oligomerler vardır. Reaksiyon ortamına biyokatalitik membranlar kesilerek atıldıktan sonra, hem enzim tabakasında reaksiyon gerçekleşmiş hem de membranın hidrofilitelerinden dolayı ortamdaki su membran tarafından absorplanmıştır. Dolayısıyla ortamda su azaldıkça oligomerler de hidroliz olarak tekrar serbest asite dönüşmüştür. İlk saatlerde membrana difüzyon hızının reaksiyon hızından yüksek olduğu düşünülürse, ortamda artan asit miktarından dolayı, asit miktarına bağlı yapılan dönüşüm değerlerinin düşmesi olası bir sonuçtur. İlk birkaç saatten sonra membran da şişme dengesine ulaştığı için reaksiyon devam ederken dönüşüm ufak miktarda artmış sonra da sabitlenmiştir.

### 3.5. Sıcaklığın ve Molar Besleme Oranının Toplam Akıya ve Su Seçiciliğine Etkisi

Pervaporasyon çalışmalarında sıcaklık çoğunlukla akı değerini artırırken 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 polimer molekülleri 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 [28-30]. Bu nedenle sıcaklıkla birlikte Şekil 7 (a)'da görüldüğü gibi akı değerleri artarken, Şekil 7 (b)'de gösterildiği gibi seçicilik değerleri de 323 K'de azalmaktadır. Şekil 8'in tamamında görüldüğü gibi en yüksek akı ve seçicilik değerleri suya aittir. Özellikle seçicilik değerleri diğer bileşenlerden oldukça yüksektir. Bu gözlem, sodyum aljinat membranın suya karşı ilgisinin ve seçici su geçirme özelliğinin ne kadar iyi olduğunu kanıtlamaktadır.

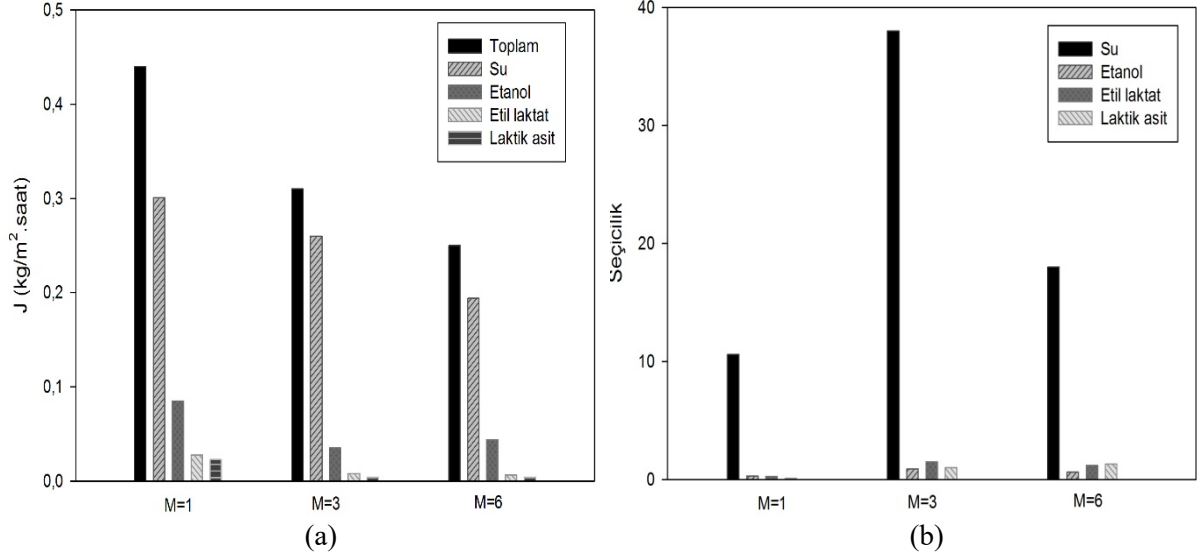


Şekil 7. Sıcaklığın toplam akıya(a) ve su seçiciliğine (b) etkisi (M=1)

Şekil 8 (a)'da sabit sıcaklıkta ise beslemedeki alkol oranı arttıkça akının düştüğü görülmüştür. Görüldüğü gibi molar besleme konsantrasyonu arttıkça akı azalmaktadır. Çünkü alkol oranı fazla ancak asit oranı azdır ve başlangıçta asitle beslenen su miktarı da düşüktür. Reaktörde su konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa membran şişmesi o kadar fazla olacak ve bileşenler membrandan o kadar kolay



gececektir. Yüksek hidrofiliteye sahip aljinat membranda bu nedenle su konsantrasyonu azaldıkça akılar düşmüştür. Benzer nedenlerden dolayı Şekil 8 (b) de görüldüğü gibi seçicilik değerleri yükselmiştir. Yine en yüksek akı ve seçicilik değerlerinin çok büyük bir farkla suya ait olduğu görülmektedir.



Şekil 8. Molar besleme oranının toplam akıya(a) ve su seçiciliğine (b) etkisi

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada enzim katalizli reaksiyon ve membran temelli ayırmanın tek basamakta yapıldığı PVBCMR sisteminde etil laktat sentezi yapılmış ve kesikli reaksiyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Buna göre, 323 K sıcaklıkta kesikli reaktörde M=3 besleme oranında 0,26 laktik asit dönüşümü elde edilirken, membran reaktörde 0,62 dönüşüm elde edilmiştir ki bu %138 oranında bir iyileşme demektir. Sıcaklık arttıkça dönüşümün arttığı görülmüştür. Yine molar besleme oranı arttıkça, dönüşüm değerleri inhibisyondan dolayı düşmüştür. 303 K sıcaklıkta M=3 oranında çok yüksek seçicilik değerleri görülmüştür. Bu durum membranın seçici karakterinin reaksiyon performansına direk etki ettiğinin kanıtıdır. Çünkü seçici membran, yüksek molar reaktan oranlarında dahi suyu ayırdığı için tersinir reaksiyonun da dönüşümü artmıştır. Ayrıca aynı koşullarda yapılan altı deney sonucunda membranın % 95 aktivitesini koruduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, kullanılan bu membran reaktör sisteminin, enzim katalizli esterleşme reaksiyonunda başarılı olduğu görülmüştür.

#### TEŞEKKÜRLER

Bu çalışma Tübitak tarafından desteklenen 213 M 625 No'lu Proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Asthana NS, Kolah AK, Vu DT, Lira CT, Miller DJ, A Kinetic Model for the Esterification of Lactic Acid and Its Oligomers. Ind. Eng. Chem. Res. 2006; 45: 5251-5257.
- [2] Tanaka KR, Yoshikawa C, Ying HK, Okamoto KI. Application of zeolite T membrane to vapor-permeation-aided esterification of lactic acid with ethanol. Chem. Eng. Sci. 2002; 57: 1577-1584.
- [3] Reisch M. Solvent users look to replace NMP. Chemical and Engineering News, 2008; 86: 32.

- [4] Muse J, Colvin HA (2005). Use of ethyl lactate as an excipient for pharmaceutical compositions, US Patent No. 2005/0287179 A1.
- [5] Huang L, Zhu Y, Zheng H, Du M, Li Y. Vapor-phase hydrogenolysis of biomass-derived lactate to 1,2-propanediol over supported metal catalysts. *Appl. Catal., A:gen* 2008; 349: 204-211.
- [6] Warner JC, Cannon AS, Dye KM. Environmental Impact Assessment Review. *Green Chemistry* 2004; 24: 775–799.
- [7] Gao J, Zhao XM, Zhou LY, Huang ZH. Investigation Of Ethyl Lactate Reactive Distillation Process. *Trans IChemE*, 2007; 85: 525–529.
- [8] Asthana N, Kolah A, Vu DT, Lira CT, Miller DJ. A Continuous Reactive Separation Process for Ethyl Lactate Formation. *Organic Process Research & Development* 2005; 9: 599-607.
- [9] Basile A, Luisa DP, Faisal H, Vincenzo P. *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*. Cambridge, United Kingdom: Woodhead Publishing, 2015.
- [10] Basile A. *Handbook of membrane reactors, Volume 2: Reactor types and industrial applications*. , Cambridge, United Kingdom: Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [11] Julbe A, Ayral A. Catalytic Membrane Reactors Involving Inorganic Membranes, *Water quality control and health* 2007; 1: 30-43.
- [12] Gallucci F., Basile A, Hai F I. Introduction - A review of membrane reactors. In: Basile A, Gallucci F editors. *Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection* United Kingdom: Wiley, 2011.
- [13] Gupta S, Bhattacharya A, Murthy CN. Tune to immobilize lipases on polymer membranes: Techniques, factors and prospects. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2013; 2: 171–190.
- [14] Hilal N, Nigmatullin R, Alpatova A. Immobilization of cross-linked lipase aggregates within microporous polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 2004; 238: 131-141.
- [15] 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.
- [16] Wang Y, Hsieh YL. Immobilization of lipase enzyme in polyvinyl alcohol (PVA) nanofibrous membrane. *Journal of Membrane Science* 2008; 309: 73–81.
- [17] 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.
- [18] Rachna D, Datta M. Esterification in organic solvents by lipase immobilized in polymer of PVA–alginate–boric acid. *Process Biochemistry* 2006; 41: 951–955.
- [19] Anna TH, Andrzej N An integrated process: Ester synthesis in an enzymatic membrane reactor and water sorption. *Journal of Biotechnology* 2007; 130: 47–56.
- [20] Rios GM, Belleville MP, Paolucci D, Sanchez J. Progress in enzymatic membrane reactors – a review. *Journal of Membrane Science* 2004; 242: 189–196.

- [21] Hilal N, Kochkodan V, Nigmatullin R, Goncharuk V, Laila AK. Lipase-immobilized biocatalytic membranes for enzymatic esterification: Comparison of various approaches to membrane preparation. *Journal of Membrane Science*, 2006; 268: 198–207.
- [22] Zvezdana F, Gergely N, Durda VR, Katalin BB, Zsófia C, László G. Pervaporation-aided enzymatic esterifications in non-conventional media. *Process Biochemistry* 2012; 47: 1715–1722.
- [23] Nunes SP, Peinemann KV. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Germany: Wiley, 2006.
- [24] Delgado P, Sanz MT, Beltrán 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.
- [25] Shuler ML, Kargi F. *Bioprocess Engineering: Basic Concepts*, 2nd edition, India: Prentice Hall, 1992.
- [26] Huang Z, Gao J, Zhao T, Li W, Zhou L, He Y. Lipase catalyzed synthesis of ethyl lactate. In: 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, 11-13 June 2009; Beijing, China. pp. 1-4.
- [27] 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.
- [28] Wijmans JG, Baker RW. The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science* 1995; 107: 1-21.
- [29] Schaetzl P, Bouallouche R, Amar HA, Nguyen QT, Riffault BT, Marais S. Mass transfer in pervaporation: The key component approximation for the solution-diffusion model. *Desalination* 2010; 251: 161–166.
- [30] Schaetzl P, Vauclair C, Nguyen QT, Bouzerar R. A simplified solution–diffusion theory in pervaporation: the total solvent volume fraction model. *Journal of Membrane Science* 2004; 244: 117–127.