



YÜZEY YANIT METODU İLE OPTİMİZE EDİLEN METİL LAURAT ÜRETİMİNİN MEMBRAN REAKTÖRDE UYGULAMASI

Filiz UĞUR NİGİZ*

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye

Anahtar Kelimeler

*Esterleşme,
metil laurat sentezi,
membran reaktör,
reaktif ayırma,
deneysel tasarım*

Özet

Bu çalışmada, yüzey yanıt yöntemi kullanılarak laurik asit ve metanol arasındaki esterleşme reaksiyonunun Amberlit 36 katalizörü varlığında optimum operasyon koşulları verimi maksimize edecek şekilde belirlenmiştir. Laurik asit dönüşümüne sıcaklık (50 °C, 57,5 °C, 65 °C), alkol:asit molar besleme oranı (2:1, 4:1, 6:1), kütlece katalizör konsantrasyonunun (%1, %2, %3) etkileri belirlenmiş ve optimizasyon ile belirlenen noktada aynı reaksiyon membran reaktörde de gerçekleştirilmiştir. Polivinil alkol membranının kullanıldığı tek kademeli membran reaktörde elde edilen sonuç ile kesikli reaktörde elde edilen dönüşüm sonucu karşılaştırılmış ve membran reaktörün dönüşüme etkisi belirlenmiştir. Reaksiyonlar beş saat sürdürülmüştür. Hem parametrik hem de optimizasyon sonuçlarına göre kütlece katalizör konsantrasyonunun dönüşüme etkisinin düşük olduğu, sıcaklık ve molar besleme oranının ise asit dönüşümüne etkisinin yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek dönüşüm değeri % 77 ile 65 °C sıcaklıkta, alkol:asit molar besleme oranı 6:1 iken, %3 katalizör konsantrasyonu ile elde edilmiştir. Belirlenen bu koşullarda membran reaktör deneyinde ise dönüşüm değeri % 95 olarak elde edilmiştir. Membran reaktörde elde edilen dönüşüm artışı ile kesikli reaktörde elde edilen dönüşüm değeri oranlandığında, membran reaktör kullanımı ile laurik asit dönüşüm değerinin %23 oranında arttığı görülmüştür.

OPTIMIZATION OF METHYL LAURATE SYNTHESIS USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY AND MEMBRANE REACTOR APPLICATION

Keywords

*Experimental optimization,
methyl laurate production,
membrane reactor,
reactive separation,
esterification,*

Abstract

In this study, the reaction between lauric acid and methanol in the presence of Amberlyst 36 was optimized using response surface methodology to maximize the conversion of the reaction. Effect of temperature (50, 57,5, 65 °C), alcohol:acid molar ratio (2:1, 4:1, 6:1), catalyst concentration (%1, %2, %3) on acid conversion were determined and membrane reactor application was performed at optimized operation conditions. The results obtained in the batch and the membrane reactors were compared. Reactions were carried out for five hours. According to the numeric and optimization analysis, it was observed that while the effect of catalyst on conversion was not remarkable, the effects of temperature and initial molar ratio on conversion were significant. The highest conversions were obtained as 77 % and 95 % at the batch reactor and membrane reactor respectively when the molar ratio was 6:1, catalyst concentration was 3 % (wt.) at 65 °C. Optimization results also confirmed that the highest conversion obtained at higher conditions except of catalyst amount. At the given conditions, higher than 23 % conversion improvement was achieved by using the membrane reactor.

Alıntı / Cite

Nigiz, F. U., (2018). Optimization of methyl laurate synthesis using response surface methodology and membrane reactor application, Journal of Engineering Sciences and Design, 6(1), 47-55

* İlgili yazar / Corresponding author: filiz.ugur@kocaeli.edu.tr; +90 262 3033538

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

Filiz UGUR NİGİZ / 0000-0003-0509-8425

Başvuru Tarihi / Submission Date	05.01.2018
Revizyon Tarihi / Revision Date	24.01.2018
Kabul Tarihi / Accepted Date	05.02.2018
Yayın Tarihi / Published Date	26.03.2018

1. Giriş

Gelişen teknoloji ile birlikte, kimyasal üretim tesislerinde ürünün yüksek verimle üretilmesinin yanında “yeşil kimya” olgusunun gerektirdiği birçok özelliği de sağlaması gerekmektedir. Buna göre kimyasal bir süreçte, minimum işlem basamağı ile üretim yapılması, yan ürünlerin oluşumlarının engellenmesi, sürecin güvenli işletilmesi, katalizörlerin yeniden kullanılması, daha ılımlı koşullarda enerji sarfiyatını azaltacak şekilde reaksiyonun gerçekleşmesi gibi önemli faktörlerin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir (Anastas ve Eghbali, 2009). Özellikle enerji kaynaklarının tükendiği, ürün ve hammadde kaynağı olarak sürdürülebilir kimyasalların geliştirildiği günümüzde, hem üretilen ürünün hem de üretim sürecinin tamamının “yeşil” olması konusunda birçok önlem alınmaktadır. Bu nedenle günümüzde ve gelecekte geliştirilmesi planlanan kimyasalların yenilikçi, ekonomik, çevre dostu süreçler kullanılarak üretilmesi ile ilgili birçok bilimsel çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmaların büyük bir kısmı hibrit sistemlerin oluşumu ve reaktif ayırma sistemlerinin geliştirilmesi ile ilgilidir (Marques vd. 2017; Law vd. 2017). Reaktif ayırma sistemleri, reaksiyon ve ayırma işleminin tek basamakta gerçekleştiği sistemlerdir. Reaksiyon-ayırma adımlarının tek üniteye toplanması, kurulum ve işletim maliyetinin azalmasına, enerji gereksiniminin düşmesine ve tek adımda yüksek seçiciliğe sahip son ürünün elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Athankar vd. 2016; Kiss, 2014). Bu sistemde, reaksiyon verimini arttıran en belirgin özellik, ürünün reaksiyon bölgesinden sürekli olarak ayrılmasıdır. Bu sayede, özellikle tersinir reaksiyonlarda tam dönüşüm elde edilebilmektedir. Ayrıca reaksiyon süresinin kısalması, katalizör kullanımının sınırlandırılması da reaktif ayırma sistemlerinin sunduğu diğer avantajlardır. Reaktif distilasyon, reaktif adsorpsiyon, reaktif ekstraksiyon ve membran reaktörler bilinen reaktif ayırma sistemleridir (Segovia-Hernández ve Petriciolet, 2016; Kiss 2014).

Membran reaktör (MR), membran ile ayırma işleminin kimyasal bir reaksiyonla birleştirildiği etkin bir reaktif ayırma sistemidir. MR, geleneksel proseslere kıyasla birçok avantaja sahiptir ve bu membranın kullanım amacına göre değişkenlik göstermektedir (Nigiz, 2016). Uzun yıllardır dehidrojenasyon, esterleşme, eterleşme, transesterleşme gibi birçok reaksiyonun performans ve verimini arttırmak için kullanılmaktadır (Basile ve Gallucci, 2011; Dube vd.

2007; Iliuta vd. 2010). Özellikle termodinamik denge ile sınırlandırılan tersinir reaksiyonlarda, membran reaktör kullanımı ile ürünlerden birinin sistemden ayrılması, herhangi bir operasyon koşulu iyileştirilmesi yapılmadan verim artışı sağlanmaktadır. Membran reaktörlerin birçok çeşitleri vardır. Bazı membran reaktör tiplerinde membranlar sadece ürünler ve hammaddeler arasında kontrollü teması sağlarken, bazı reaktör tiplerinde katalizörlerin reaksiyon ortamından ayrılması için membran kullanılmaktadır. Aktif membran reaktörlerde ise membran reaksiyona doğrudan etki etmektedir. Bu tip reaktörlerde kullanılan membran hem ayırıcı hem de katalitik etki göstermektedir. Genel olarak membranlar, reaksiyonların performansını geliştirmeye yardımcı olur. Membranlar, reaksiyona giren reaktanların veya ürünlerin saflaştırılması için kullanılabilirdiği gibi yalnızca katalizör-ürün arasında bir “ayırıcı” olarak da kullanılabilir. Membranların katalitik proseslerde kullanılması pek çok avantaj sağlar (Nigiz, 2016). Ancak; membran kullanım ömrünün kısa olması, membran reaktör kurulum maliyetlerinin yüksek olması gibi olumsuz faktörler membran reaktörlerin kullanımını kısıtlamaktadır. Dolayısıyla membran reaktör kullanılması planlanan sistemin maliyet araştırmasının yapılması, ürün verimindeki artışın membran kurulum-üretim maliyetini karşılayıp karşılamayacağını belirlenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada laurik asit ve metanol arasındaki esterleşme reaksiyonu Amberlit 36 katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon, öncelikle kesikli reaktörde gerçekleştirilmiş, en uygun koşullarda ise membran reaktörde gerçekleştirilerek asit dönüşüm değerleri karşılaştırılmıştır. Kesikli reaksiyonda en uygun koşulların belirlenmesi için yüzey yanıt metodu kullanılmıştır. Kimyasal proseslerde deney sayısını azaltmak dolayısıyla prosesin daha verimli bir şekilde hangi koşulda işleyeceğini, malzeme ve enerji tüketimini minimize ederek belirlemek için optimizasyon metodlarının kullanımı çok önemlidir. Bu çalışmada sıcaklık (50, 57,5, 65 °C), alkol:asit molar besleme oranı (2:1, 4:1, 6:1), ve toplam hammadde miktarına göre kütlece katalizör oranı (%1, %2, %3) değişken faktörler olarak belirlenmiş ve bu değişkenlerinin laurik asit dönüşüm yanıtına etkisi belirlenmiştir. Bu çalışmada laurik asit-metanol arasındaki esterleşme reaksiyonunun seçilmesinin nedeni, biyodizel üretiminde membran reaktörün kullanılabilirliğini ortaya koymaktır. Bilindiği gibi yağ asidi metil esterlerin biyo-temelli yakıtlar olarak kullanılmasına

yönelik çalışmalar oldukça değerlidir. Bu reaksiyonun en uygun koşullar belirlenerek membran reaktörde üretimi “yeşil kimya” olgusunun; ılımlı reaksiyon ortamı, reaktif sistem, sürdürülebilir hammadde ve ürün, katalizör geri dönüşümü, güvenli süreç gibi birçok gerekliliğini yerine getirmektedir. Son yıllarda biyodizel üretiminin membran reaktörde gerçekleştirildiği birçok çalışma mevcuttur (Atadashi vd. 2011; Xu vd. 2015; Cao vd. 2008; Krishnaiah vd., 2013; Kiss, 2014). Biyodizel üretimini yağ bazlı ve yağ asidi bazlı reaksiyon olarak ikiye ayırmak mümkündür. Yağ bazlı reaksiyon sonucunda ortaya çıkan metil esterin yan ürünü gliserol iken, yağ asidi temelli reaksiyonlarda üretilen metil esterin yanında su yan ürün olarak çıkmaktadır. Yan ürün olarak ortaya çıkan su, hem katalitik aktivitenin bozulmasına hem de reaksiyonun sınırlanmasına yol açmaktadır. Bu nedenle suyun ortamdan ayrılması için reaktif ayırma sisteminin, özellikle de membran reaktörlerin kullanılması oldukça avantajlıdır. Metil esterlerin üretildiği oleik asit, palmitik asit, laurik asit gibi birçok uzun zincirli asitler mevcuttur. Bunlar sentezlendiği yağın türüne, dolayısıyla içerdiği karbon sayısına göre farklılık göstermektedir. Son yıllarda özellikle oleik asitin membran reaktörde kullanımına yönelik yoğun çalışmalar yapılmış olup, diğer asitlerle ilgili daha sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Laurik asit 12 karbonlu uzun zincirli asitlerden biridir ve özellikle kakaoda %32 oranında olmak üzere birçok maddede yüksek oranda bulunmaktadır. Literatürde daha çok enzim katalizli ve kimyasal katalizli gerçekleştirilen metil laurat üretiminde asit ile aktifleştirilmiş aktif karbon (%22-94 arası dönüşüm) (Wang vd. 2014), kil (6:1 asit alkol oranında, %12 katalizör konsantrasyonu ile % 82 LA dönüşümü) (Zatta vd. 2012), sülfolanmış Starbon katalizi (% 80 LA dönüşümü) (Cinthia ve Duncan, 2014) kullanılmıştır. Literatürde metil lauratın membran reaktörde üretildiği herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle, bu çalışmada laurik asit ve metanol arasındaki esterleşmenin membran reaktörde üretilebilirliği incelenmiştir.

Bu çalışma boyunca yapılan ön deneylerde, esterleşme reaksiyonunda dördüncü saatten sonra dönüşümdeki artış %1 değerinin altında olduğu için reaksiyon süresi beş saat olarak seçilmiştir. Her iki reaktörde de atmosfer basıncında herhangi bir çözücü kullanılmadan reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Membran reaktörde, metil laurat ile birlikte açığa çıkan suyun sürekli ortamdan çekilmesi için polivinil alkol (PVA) esaslı membran kullanılmıştır. Yüksek hidrofiliteye sahip olan bu membran, bu çalışma kapsamında üretilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada esterleşme reaksiyonu için gerekli olan laurik asit (%99 saflıkta) Acros Chemicals firmasından, metanol (%99,9 saflıkta) Merck firmasından, Polivinil alkol (Mowiol) ve Amberlit 36 Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

2.1. Kesikli esterleşme reaksiyonu

Metil laurat sentezi üç boyunlu, 50 ml sabit hacimli reaktörde atmosferik koşullarda ve geri soğutucu eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Her iki hammadde ayrı ayrı reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra katalizör eşliğinde karıştırılarak reaksiyon başlatılmıştır. Saat başı alınan numuneler ile reaksiyon dönüşümü KOH titrantı yardımıyla titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Titrasyon ile dönüşüm değerlerini hesaplamak için saat başı serbest asit değerleri ve reaksiyon dönüşümleri Denklem 1 ve Denklem 2'deki gibi hesaplanmıştır.

$$F \text{ (wt. \%)} = \frac{N_{KOH} V_{KOH} M_{WLA}}{1000.W} * 100 \quad (1)$$

$$X \text{ (\%)} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} * 100 \quad (2)$$

F; serbest laurik asit konsantrasyonu, N_{KOH} ; titrasyonda tüketilen KOH çözeltisinin normalitesi, V_{KOH} ; titrasyonda tüketilen KOH çözeltisinin hacmi, M_{WLA} ; laurik asitin mol kütlesi, W; titre edilen örneğin kütlesi, n_{A0} ve n_A ; başlangıç ve t anındaki serbest laurik asit değerleri veya laurik asit konsantrasyonu.

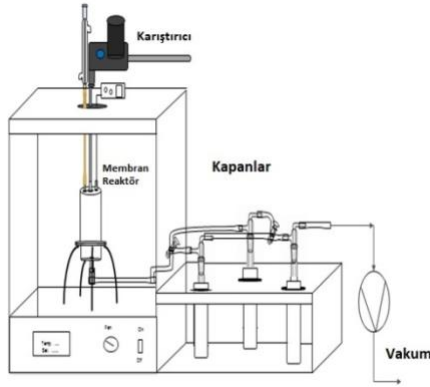
Bu çalışmada sıcaklık; 50, 57,5, 65 °C, alkol:asit molar besleme oranı; 2:1, 4:1, 6:1, ve katalizör konsantrasyonu; %1, %2, %3 olarak belirlenmiştir. Deneylerin hangi koşullarda yapılacağı optimizasyon sonucu elde edilen faktörler ile belirlenmiştir. Sıcaklık, molar besleme ve katalizör konsantrasyonu gibi değişkenlerin alt ve üst limit değerleri literatür araştırmasında elde edilen minimum-maksimum dönüşüm alt ve üst limitlerine göre belirlenmiştir. Sürecin verimli ve ekonomik olması açısından molar besleme oranı ve sıcaklık ılımlı şekilde tercih edilmiştir.

2.2. PVA membran hazırlanışı

Bu çalışmada membran reaktörde, reaksiyon sırasında oluşan suyu eş zamanlı olarak çekmek için hidrofilik PVA polimeri, faz inversiyon tekniği kullanılarak ince film halinde üretilmiştir. Kütlece %3 PVA-su çözeltisi 85 °C sıcaklıkta dört saat karıştırılmış ve bir gece bekletilmiştir. Cam yüzeye dökülen çözelti 50 °C etüvde kurutularak membran haline getirilmiştir.

2.3. Membran reaktörde esterleşme reaksiyonu

Optimizasyon testleri sonucunda, kesikli reaktörde en yüksek dönüşümün elde edildiği sıcaklık, katalizör konsantrasyonu ve molar besleme koşullarında membran reaktörde metil laurat sentezi yapılmıştır. Deneyde kullanılan membran reaktör sistemi Şekil 1'de gösterilmektedir (Nigiz, 2016).



Şekil 1. Deneysel membran reaktör sistemi (Nigiz, 2016).

Reaktör, reaksiyonu değişken sıcaklıklarda sürdürebilmek için bir etüv içine kurulmuştur. Reaktörün içine yerleştirilen membran ile eşzamanlı suyun çekilmesi sağlanmaktadır. Kullanılan membranın aktif ayırma alanı yaklaşık 19.6 cm²'dir. Membran reaktör hacmi de 50 ml olarak sabit tutulmuştur. Ayrı ayrı ısıtılan hammaddelere katalizör eklendikten sonra sisteme beslenmiş ve reaksiyon başlatılmıştır. Atmosferik basınçta yapılan bu işlemde membranın tarafları arasındaki itici gücü oluşturmak ve suyu sürekli reaksiyon ortamında uzaklaştırmak için membranın alt akımından vakum uygulanmıştır. Membranın alt akımından uygulanan yaklaşık 10 mbar basınçtan dolayı membranı buhar olarak terk eden "geçen akım", sıvı azot ile soğutulmuş kapanlarda tekrar sıvılaştırılmıştır. Kullanılan membran, hem suyu ayırıp hem de ürünleri katalizör ortamından uzak tutmaktadır. Bu durumda katalizörlerin ürünler dolayısıyla deaktive olması da nispeten engellenmiştir.

2.4. İstatistiksel Veri Analizi

Bu çalışmada, laurik asit ve metanol esterleşme reaksiyonunda, kütlece katalizör konsantrasyonu, sıcaklık, alkol:asit molar oranı gibi parametrelerinin laurik asit dönüşümüne etkisi Varyans Analizi (ANOVA), Yüzey Yanıt Metodu (Response Surface Methodology) (RSM) kullanılarak değerlendirilmiştir. RSM, bağımsız değişkenler ve bu değişkenlere bağlı olarak tasarlanan deney sisteminin verdiği yanıtlar arasındaki ilişkiye göre sistemin değişken-yanıt profilinin belirlendiği bir optimizasyon tekniğidir (Kibar vd. 2016). Bu teknik sayesinde özellikle çoklu değişkenlerin kullanıldığı deneylerde, zamandan ve malzemedenden tasarruf sağlanarak optimal koşullar belirlenmektedir. Tekniğin amacı, proses boyunca belirlenen noktalar arasında değişimlerin proses yanıtına etkisini belirlemektir. Böylece belirlenen aralıklarda olası değişkenlerin yanıtını deney yapmaya gerek kalmadan öngörmek mümkündür. Ayrıca kimyasal bir süreçte yapılan deneylerin doğruluğunu, standart sapmasını da belirleyen etkin bir yöntemdir.

Bu çalışmada değişken faktörler sıcaklık, molar besleme ve katalizör konsantrasyonu iken yanıt ise asit dönüşümüdür. Değişkenlerin alt ve üst limit

değerleri belirlendikten sonra RSM ile reaksiyonun bu değişkenlere bağlı denklemi çıkarılarak diğer ara deneylerde vereceği yanıt (asit dönüşümü) belirlenmektedir. Bu çalışmada, faktörler ve yanıtlar Central Design yöntemi ile belirlenmiştir. Yöntemin uygulanması için Design Expert 11.0.3 programı kullanılmıştır. Tablo 1'de parametreler verilmiştir.

Tablo 1. RSM faktörleri

	İsim	En	En	Düşük	Yüksek	Orta
		düşük	yüksek	kodlu	kodlu	
A	Sıcaklık (°C)	50	65	-1 ↔ 50.00	+1 ↔ 65.00	57.50
B	Mol oranı	2	6	-1 ↔ 2.00	+1 ↔ 6.00	4.00
C	Katalizör (%)	1	3	-1 ↔ 1.00	+1 ↔ 3.00	2.00

3. Araştırma Bulguları

3.1. Deneysel Sonuçlar

Bu çalışmada yapılan deneylerin tamamı optimizasyon ile belirlenen noktalarda yapılmıştır. İstatistiksel yöntemdeki değişkenlere göre kesikli reaktörde elde edilen veriler Tablo 2'de gösterilmiştir.

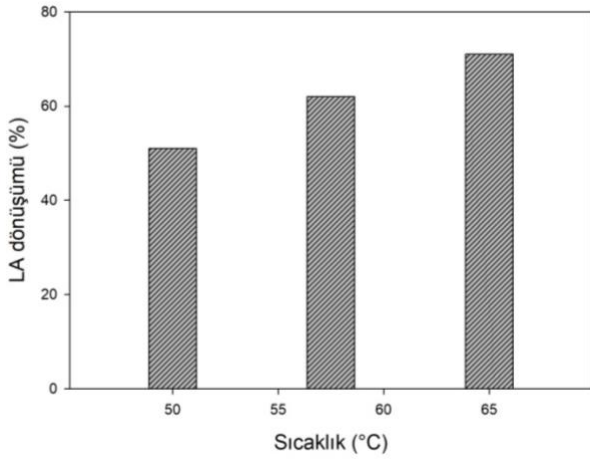
Tabloda da görüldüğü üzere A faktörü sıcaklığı, B faktörü alkol:asit molar oranını, C faktörü ise kütlece katalizör konsantrasyonunu göstermektedir.

Tablo 2. RSM metodu ile belirlenen değişkenler ve yanıt

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Yanıt
Run	A:Sıcaklık (°C)	B:Alkol:asit mol oranı	C:Kütlece katalizör konsantrasyonu (%)	LA dönüşümü (%)
1	65	2	3	58,9
2	65	2	1	56,5
3	65	6	3	77,0
4	65	4	2	71,2
5	57,5	4	2	62,4
6	50	2	3	43,1
7	57,5	4	1	59,1
8	57,5	4	2	62,0
9	65	6	1	73,7
10	57,5	4	3	63,6
11	57,5	2	2	54,6
12	50	6	1	54,2

13	57,5	4	2	62,3
14	57,5	4	2	62,0
15	50	2	1	38,3
16	57,5	4	2	61,8
17	57,5	6	2	68,0
18	50	6	3	56,9
19	50	4	2	51,4
20	57,5	4	2	61,8

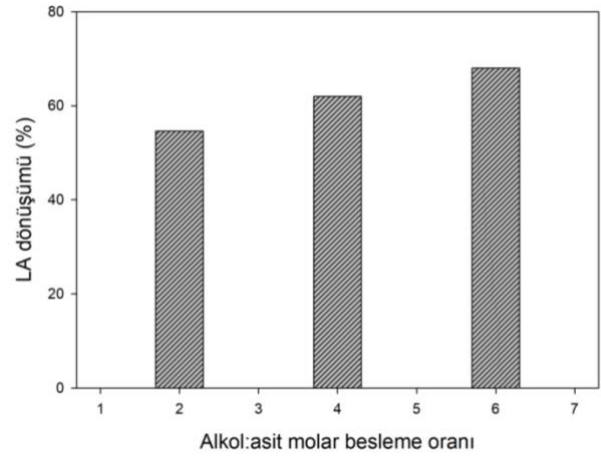
Deneyler sonucunda elde edilen verilerden sıcaklığın, molar besleme oranının ve kütlece katalizör konsantrasyonunun dönüşüme etkisi belirlenmiştir. Buna göre alkol:asit molar besleme oranı 4:1 iken ve kütlece katalizör konsantrasyonu toplam hammadde kütlesine göre %2 iken Şekil 2'de sıcaklığın dönüşüme etkisi görülmektedir.



Şekil 2. Sıcaklığın laurik asit dönüşümüne etkisi

Laurik asit esterleşmesi endotermik bir reaksiyon olduğu için sıcaklık artışı ile dönüşüm değerlerindeki artış olağandır. Sıcaklık artışı ile reaksiyon hız sabiti artmış ve dönüşüm değerleri artış göstermiştir.

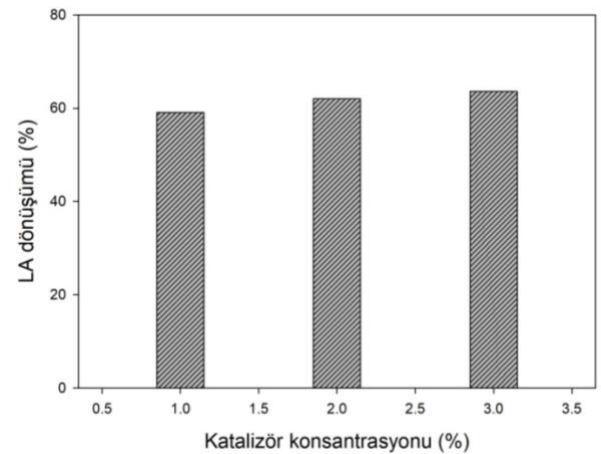
Şekil 3'de ise sabit sıcaklık (57,5 °C) ve sabit kütlece katalizör konsantrasyonunda (%2) molar besleme oranının değişiminin asit dönüşümüne etkisi görülmektedir.



Şekil 3. Molar besleme oranının laurik asit dönüşümüne etkisi

Sıcaklık gibi molar besleme oranı arttıkça dönüşüm değerlerinde önemli artış görülmektedir. Bu reaksiyonda sınırlayıcı bileşen laurik asit olarak belirlenmiş ve dönüşüm değerlerini arttırmak için metanolün fazlası beslenmiştir. Metanol artışı reaksiyonun toplam viskozitesini düşürdüğü için ve substrat temas oranını arttırdığı için dönüşüm değerleri de artmıştır. Reaksiyon stokiometrik değerinden fazla beslenen alkol, metil ester dönüşüm veriminin arttırmaktadır.

Şekil 4'de ise kütlece katalizör konsantrasyonunun sabit sıcaklık (57,5 °C) ve sabit molar besleme oranında (4:1) laurik asit dönüşümüne etkisi görülmektedir. Buna göre katalizör konsantrasyonu %1'den %3'e çıktığında dönüşüm değeri %59.1'den %63.6'ya çıkmış ve dönüşüm değerlerinde çok yüksek bir artış görülmemiştir.



Şekil 4. Katalizör konsantrasyonunun laurik asit dönüşümüne etkisi

Bu beklenen bir sonuçtur çünkü özellikle tersinir reaksiyonlarda katalizör yalnızca reaksiyonun daha kısa sürede dengeye oluşmasında etkindir. Bu deneyde dönüşüm değerleri reaksiyon kinetik dengeye oluştuktan sonra alınmıştır. Bu nedenle dönüşüm değerlerinde de sabit koşullarda çok belirgin olmayan değişimler görülmüştür. Buna karşın reaksiyonun ilk otuz dakikasında kütlece katalizör

konsantrasyonu arttıkça %20 civarı dönüşüm de farklılıklar görülmüştür. Bunun nedeni de katalizör konsantrasyonu arttıkça reaksiyon ortamında katalitik bölge konsantrasyonunun artması ve reaksiyon eşik enerjisinin düşmesidir.

3.2. RSM yöntemi ile istatistiksel veri analizi

Optimizasyon analizi sonucunda, belirtilen sıcaklık (A faktörü), molar besleme oranı (B faktörü) ve kütlece katalizör konsantrasyonu (C faktörü) noktalarında yapılan deneylerle elde edilen dönüşümlere göre Design Expert 11.0.3 programında hesaplanan katsayılar göre verilen model denklemleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$Y = +62,16 + 9,5A + 7,6B + 1,9C + 0,625AB - 0,375AC - 0,125BC - 1,41A^2 - 1,91B^2 - 1,41C^2$$

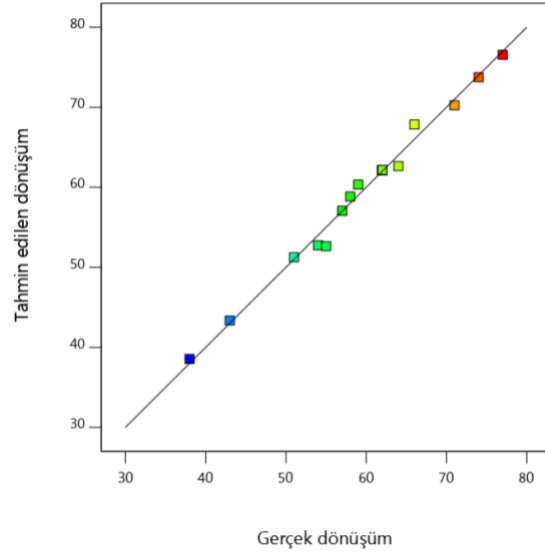
Bu denkleme göre; sıcaklık, molar besleme ve kütlece katalizör konsantrasyonu parametrelerine bağlı olarak belirlenen noktalarda denemeler yapıldığında en etkin faktörün sıcaklık olduğu ancak özellikle düşük sıcaklıklarda molar besleme oranının da dönüşüm üzerine etkisinin yüksek olduğu görülmüştür.

Elde edilen model denkleminin ANOVA analizinde kontrolü yapıldığında Quadratic modelin bu tasarım için uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca Tablo 3'de görüldüğü gibi hem tahmin edilen hem de elde edilen R² değerleri oldukça yüksektir. Standart sapma değeri de modelin doğruluğunu göstermektedir.

Tablo 3. Model verileri

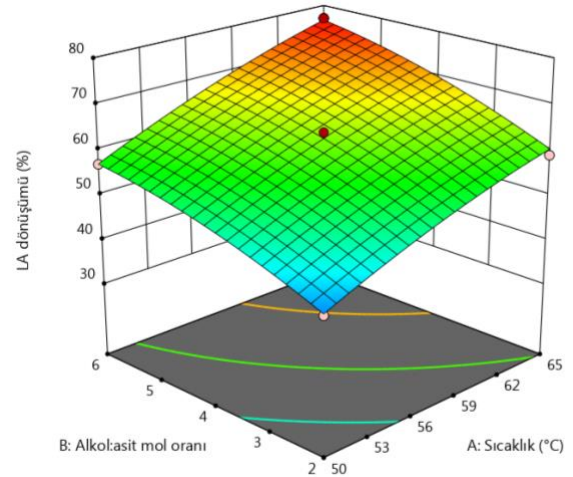
Std. Sapma.	1.28	R ²	0.9899
		Hesaplanan R ²	0.9808
C.V. %	2.14	Tahmin edilen R ²	0.9120

Şekil 5'de modele göre gerçek ve tahmin edilen dönüşümlerin uyumlu olduğu görülmektedir.



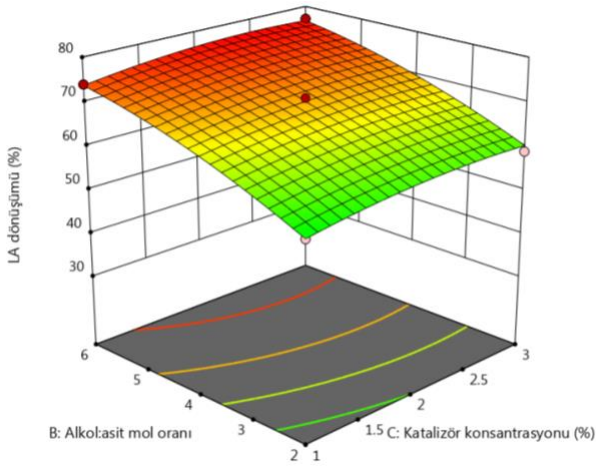
Şekil 5. Tahmin edilen ve gerçek dönüşüm karşılaştırma (RSM grafik)

Şekil 6'da kütlece katalizör konsantrasyonu %3 olarak sabit tutulduğunda sıcaklık ve molar besleme oranının dönüşüm yanıtına etkisi görülmektedir. Görüldüğü gibi her iki faktör de maksimum değerdeyken en yüksek dönüşüm değeri elde edilmiştir.



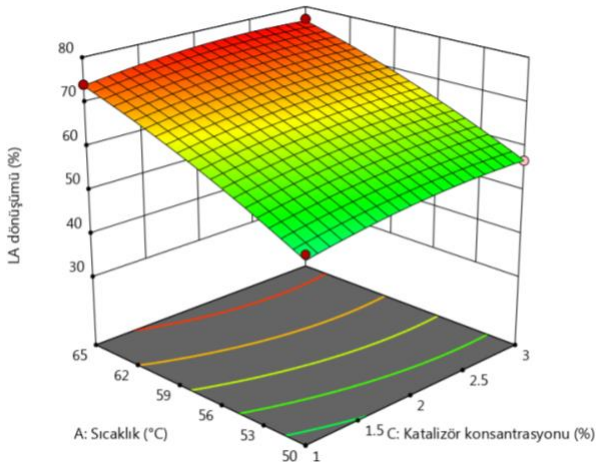
Şekil 6. Sıcaklık-molar besleme oranının LA dönüşümüne etkisinin RSM grafiği

Şekil 7'de ise sıcaklık 65 °C'de sabitken kütlece katalizör konsantrasyonu ve molar besleme oranının birlikte dönüşüm yanıtına etkisi görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi katalizör konsantrasyonu dönüşümü çok fazla etkilemezken molar besleme oranının etkisi belirgindir.



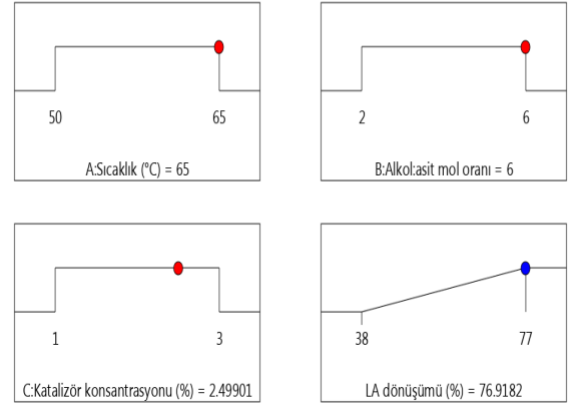
Şekil 7. Katalizör konsantrasyonu-molar besleme oranının LA dönüşümüne etkisinin RSM grafiği

Şekil 8'de ise alkol:asit molar besleme oranı 6:1 iken yine katalizörün etkisinin çok düşük olduğu ancak sıcaklıkla birlikte dönüşüm değerinde önemli bir artış olduğu görülmüştür.



Şekil 8. Katalizör konsantrasyonu-sıcaklığın LA dönüşümüne etkisinin RSM grafiği

Tüm faktörler birlikte değerlendirildiğinde (Şekil 9) metil laurat üretimi için seçilen en yüksek sıcaklık ve en yüksek molar oranda en yüksek dönüşüm değeri elde edilirken, bu koşullarda dönüşümü maksimize etmek için toplam hammadde oranına göre yaklaşık %2,5 konsantrasyonda katalizör eklemenin yeterli olacağı görülmektedir.



Şekil 9. Dönüşümün maksimum elde edildiği noktalar (RSM grafiği)

3.3. Membran reaktörde metil laurat üretimi

Yapılan kesikli reaktör deneylerinde elde edilen dönüşüm değerine göre en yüksek değer, 65 °C sıcaklıkta, alkol:asit molar besleme oranı 6:1 iken ve kütlece katalizör konsantrasyonu %3 iken elde edilmiştir. Membran reaktörde elde edilen dönüşümü kesikli reaktörde elde edilen değer ile karşılaştırmak için, membran reaktörde de deneyler aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Kesikli reaktörde olduğu gibi membran reaktör deneyi de beş saat sürdürülmüştür. Membran reaktörde performansı belirleyen en önemli faktör, membrandan geçen akımın akışı ve membranın ayırmak istediği ürünün diğer ürünlere göre seçiciliğidir. Deneyler sürdürülürken, saat başı membranın alt akımından numuneler alınarak tartımı yapılmıştır. Membranın birim alanından (19.6 cm²), birim zamanda (1 saat) geçen kütle miktarı membran akışı olarak hesaplanmıştır. Buna göre membran reaktör deneyinde akı değeri ortalama 1,25 kg/m².h olarak belirlenmiştir. Membranın "geçen akım" kısmından alınan numuneler TCD dedektörlü gaz kromatografisi ile de analiz edilmiş ve su seçicilik değerinin ortalama 54 olduğu görülmüştür.

Aynı koşullarda gerçekleşen her iki reaktör tipinde dönüşüm değerleri karşılaştırılmıştır. Kesikli reaktörle %77 dönüşüm değeri elde edilirken membran reaktörde bu değer %95'dir. Bu sonuçların yüzdesel oranına göre membran reaktör kullanımı ile yaklaşık %23 oranında asit dönüşümünde artış görülmüştür. Bu artışın nedeni, metil laurat ile birlikte üretilen suyun reaksiyonla eş zamanlı olarak membran tarafından reaksiyon ortamından ayrılmasıdır. Aynı zamanda kullanılan membran, katalizör ve su arasında bir bariyer oluşturduğu için katalizör bozulması da engellenmiş bu nedenle laurik asit dönüşümü artmıştır.

4. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada, metil laurat sentezi hem kesikli

reaktörde hem de membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneysel optimizasyon için yüzeY yanıt sistemi kullanılmış ve sıcaklık (50 °C, 57,5 °C, 65 °C), alkol asit oranı (2:1, 4:1, 6:1), toplam hammadde miktarına göre kütlece katalizör konsantrasyonu (%1, %2, %3) gibi faktörlerin laurik asit dönüşümüne etkisi belirlenmiştir. En yüksek dönüşüm değeri 65 °C sıcaklık, %3 katalizör konsantrasyonu ve 6:1 alkol:asit molar oranında kesikli reaktörde %77, membran reaktörde ise %95 olarak elde edilmiştir. Membran reaktör kullanımının asit dönüşümünü yaklaşık %23 oranında arttırdığı görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2017 (hızlı destek) proje kapsamında desteklenmiştir.

Conflict of Interest / Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

Anastas, P., Eghbali, N. 2010. Green Chemistry: Principles and Practice, Chem. Soc. Rev., 39, 301–312.

Atadashi, I. M., Aroua, M. K. Abdul Aziz, A. R. Sulaiman, N. M.N. 2011. Membrane Biodiesel Production and Refining Technology: A Critical Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 5051–5062.

Athankar, K. K., Kailas L. Wasewar, Mahesh N. V., Diwakar Z. S. 2016. Reactive Separation of Benzeneacetic Acid with Tri-N-Caprylyl Amine: Equilibrium and Modeling. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 61(7), 2335–45.

Basile, Angelo, and Fausto Gallucci. 2010. Membranes for Membrane Reactors. John Wiley & Sons, West Sussex, United Kingdom

Cao, P., Dubé, M. A. Tremblay. A.Y. 2008. High-Purity Fatty Acid Methyl Ester Production from Canola, Soybean, Palm, and Yellow Grease Lipids by Means of a Membrane Reactor. *Biomass and Bioenergy*, 32(11), 1028–36.

Dubé, M. A., Tremblay, A. Y. Liu, J. 2007. Biodiesel Production Using a Membrane Reactor. *Bioresourc e Technology*, 98(3), 639–47.

Iliuta, I, Larachi, F., Fongarland. P. 2010. Dimethyl Ether Synthesis with in Situ H₂O Removal in Fixed-Bed Membrane Reactor: Model and Simulations, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(15), 6870–77.

Kibar, M.E., Özcan, O., Dusova-Teke, Y., Yonel-Gumruk, E., Akin, A.N. 2016. Optimization, modeling and characterization of sol-gel process parameters for the synthesis of nanostructured boron doped alumina catalyst supports, *Microporous and Mesoporous Materials*, 229 (2016) 134-144.

Kiss, A.AI. 2014 Process Intensification Technologies for Biodiesel Production Reactive Separation Processes. Springer, Netherlands.

Krishnaiah, D., Sarbatly, R., Bono, A., Anisuzzaman, S.M., Subramaniam, S. (2014) Effect of Polyethylene Glycol Membrane on the Separation of Biodiesel from Palm Oil, *Journal of Applied Sciences*, 14 (12), 1271-1276.

Law, R., Colin R., David R.. 2017. Process Intensification – Overcoming Impediments to Heat and Mass Transfer Enhancement When Solids Are Present, *Thermal Science and Engineering Progress*, 1, 53–58.

Marques, S. Matos, C.T., Gírio, F.M., Roseiro, J.C., Santos, J.A.L. 2017. Lactic Acid Production from Recycled Paper Sludge: Process Intensification by Running Fed-Batch into a Membrane-Recycle Bioreactor. *Biochemical Engineering Journal* 120, 63–72.

Cinthia, M.D. J., Duncan J. M. 2014. Esterification of Lauric Acid with Methanol Using Sulfonated Starbons.” *Research Journal of Chemistry and Environment*, 18(8), 1–6.

Nigiz, F. U. (2016) Pervaporasyon Biyokatalitik ve Katalitik Membran Reaktör ile Etil Laktat Üretimi, Kocaeli Üniversitesi, Doktora tezi, Kocaeli.

Segovia-Hernandez, J.G., Bonilla-Petriciolet, A. 2016 Process Intensification in Chemical Engineering Design Optimization and Control, Springer International Publishing Switzerland.

Wang, C., Gui, X., Yun, Z. 2014. Esterification of Lauric and Oleic Acids with Methanol over Oxidized and Sulfonated Activated Carbon Catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 113(1), 211–

23.

Xu, W. Gao, L., Xiao. G. 2015. Biodiesel Production Optimization Using Monolithic Catalyst in a Fixed-Bed Membrane Reactor. *Fuel* 159, 484–90.

Zatta, L., Pereira Ramos, L., Wypych, F. 2012. Acid Activated Montmorillonite as Catalysts in Methyl Esterification Reactions of Lauric Acid. *Journal of Oleo Science* 61(9), 497–504.