

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FERMENTASYON ORTAMINDAN LAKTİK ASİTİN AYRILMASI

Didem Nur SAĞLAM

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2011**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FERMENTASYON ORTAMINDAN LAKTİK ASİTİN AYRILMASI

Didem Nur SAĞLAM

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

Bu çalışmada amaç; peynir altı suyundan fermentasyonla elde edilen laktik asitin fermentasyon ortamından verimli bir şekilde ayrılmasının sağlanmasıdır.

Laktik asiti fermentasyon ortamından saf halde ayırmak için; reaktif ekstraksiyon ve reaktif distilasyon olmak üzere iki ayırma yöntemi çalışılmıştır. Deneyler sırasında öncelikle, laktik asitin reaktif ekstraksiyonuna etki eden parametreler incelenmiştir. Amin ve seyreltici için yapılan deneylerde, en yüksek K_D değeri 3,95 olarak %50 Alamin 336: %50 oleil alkol (w:w) kullanıldığında elde edilmiştir. pH etkisinin incelendiği deneylerde ise, 60 dakikalık ekstraksiyon süresinde pH değeri 2 olduğunda K_D 6.53 iken, pH 6 olduğunda 2.32'ye düştüğü görülmüştür. Fermentasyon ortamına H_2SO_4 eklenmeden oda sıcaklığında yapılan deneylerde 120 dakika sonunda K_D değeri 0.043; ayırma verimi de %4.14 olarak bulunmuştur. Aynı koşullarda asitlendirilmiş fermentasyon ortamı ile yapılan deneylerde ise K_D değeri 1.3; ayırma verimi ise % 56.21 olarak bulunmuştur. Asitlendirilmiş fermentasyon ortamı ile yapılan sıcaklık etkisi deneylerinde, 60. dakikanın sonunda K_D değeri $T=20^\circ C$ 'de 0,78; $T=30^\circ C$ 'de 0,62; $T=40^\circ C$ 'de 0,32 bulunmuştur. Düşük sıcaklıklarda daha yüksek K_D değeri elde edilse de, sıcaklık pH kadar etkili bir parametre değildir. Reaktif ekstraksiyon yönteminde optimum koşullarda elde edilen en yüksek ayırma verimi %56'dır. Organik faza alınan laktik asit, NaOH çözeltisi eklenerek %45 verimle geri ekstrakte edilmiştir.

Reaktif distilasyon sisteminde esterleşme ve hidroliz bölümlerinde güçlü katyonik reçine olan Dowex-50 H^+ ve Amberlit-15; alkol olarak da metanol kullanılmıştır. Sentetik laktik asit çözeltisi kullanılarak, ayırma verimi etkileyen parametreler incelenmiş ve en yüksek ayırma veriminin elde edildiği koşullar bulunmuştur. Bu amaçla başta LA/MeOH mol oranı olmak üzere, katalizör miktarı, katalizöre ön işlem uygulama, katalizör rejenerasyonu, kısmi yoğunlaştırıcı sıcaklığı ve laktik asit derişimi incelenmiştir. Bu deneylerde katalizör olarak Dowex-50 H^+ kullanılmıştır.

En iyi ayırma verimi için LA/MeOH mol oranı 1/1 olarak belirlenmiştir. Esterleşme reaktörü için 0,017 g katalizör/g çözeltinin uygun olduğu, katalizöre uygulanan rejenerasyon işleminin ayırma verimini düşürmediği ve ön işlemin ise ayırma verimini olumlu yönde etkilediği bulunmuştur. Hidroliz reaktörüne eklenen katalizör miktarının ayırma verimini üzerinde fazla etkili olmadığı, kısmi yoğunlaştırıcı sıcaklık değerinin $70^\circ C$ olması gerektiği bulunmuştur. Amberlit-15 ve Dowex-50 H^+ ile aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerde, Dowex-50 H^+ kullanıldığında daha yüksek ayırma verimi elde edilmiştir. Laktik asit derişimi etkisinin incelendiği deneylerde ise en yüksek ayırma verimi %10'luk laktik asit kullanıldığında elde edilmiştir.

%20 laktik asit içeren fermentasyon ortamı ile yapılan deney sonunda, %39.8 dönüşüm ve %14 ayırma verimi i %10 laktik asit içeren fermentasyon ortamı ile yapılan deney sonunda ise %54.6 dönüşüm ve %8.4 ayırma verimi ile laktik asit ortamdaki diğer asitlerden ayrılmıştır.

Haziran 2011, 92 sayfa

Anahtar Kelimeler: Laktik asit, ayırma prosesleri, reaktif ekstraksiyon, reaktif distilasyon

ABSTRACT

Master Thesis

SEPARATION OF LACTIC ACID FROM FERMENTATION BROTH

Didem Nur SAĞLAM

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

The aim of this study, to separate lactic acid from fermentation broth effectively which is produced by fermentation from cheese whey.

To obtain pure lactic acid from fermentation broth, reactive extraction and reactive distillation separation methods were studied. At the beginning of the study, the parameters which effecting reactive extraction of lactic acid were investigated. Experiments were done to determine amine and diluent, and highest K_D value is found 3,95 at %50 Alamine 336: %50 oleil alcohol (w:w) experiment condition. In experiments which were done to investigate pH effect, at 60 minutes extraction time, when pH was 2, K_D was found as 6.53 and when pH was 6, K_D was found as 2.32. Not acidified fermentation broth, experiments were done at room temperature and end of 120 minutes, K_D was 0.043; separation yield was found as %4.14. At same conditions, at experiments which were done with acidified fermentation broth, K_D was 1.3 and separation yield was found as %56.21. With acidified fermentation broth, temperature effect investigated and end of the 60 minute, K_D values are found as; at $T=20^\circ\text{C}$, 0,78; at $T=30^\circ\text{C}$, 0,62 and at $T=40^\circ$ 0,32. At lower temperatures higher K_D values are obtained but temperature isn't an efficient parameter as pH. At reactive extraction optimum experiment conditions, the highest separation yield was obtained as %56. The lactic acid in the organic phase was recovered by adding NaOH to the organic phase as sodium lactate at %45 yield.

At reactive distillation system, the catalysts Dowex-50 H^+ and Amberlite-15; methanol are used. Using synthetic lactic acid, effecting parameters are investigated and optimum conditions are observed. For this purpose, LA/ MeOH mole ratio, catalyst amount, pretreatment of catalyst, regeneration of catalyst, partial condenser temperature and lactic acid concentration effects are studied using Dowex-50 H^+ .

When LA/ MeOH mole ratio 1/1, highest yield obtained. For esterification reactor, optimum catalyst amoun was found as 0.017 g catalyst/ g solution. Applying regeneration to the catalyst didn't effect the catalyst efficiency and pretreatment increased yield. Hydrolysis reactor catalyst amount didn't effect the yield and the optimum temperature of partial condenser was 70°C . At same conditions, Amberlite-15 and Dowex-50 H^+ efficiency investigated and higher yield was found at Dowex-50 H^+ . Lactic acid concentration parameter was studied and at %10 (wt) lactic acid highest yield obtained.

Lactic acid was obtained purely from %20 (wt) fermentation broth, with %39.8 conversion and %14 yield, from %10 (wt) fermentation broth with %54.6 conversion and %8.4 yield.

June 2011, 92 pages

Key words: Lactic acid, separation processes, reactive extraction, reactive distillation

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca, bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, karşılaştığım her zorlukta bana yardımcı olan, çok sevdiğim değerli hocam Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarına, önerileriyle ışık tutan, değerli hocalarım Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Prof. Dr. Afife GÜVENÇ'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkürü bir borç bilirim.

Özellikle laboratuvar çalışmalarında karşılaştığım güçlüklerde bana yardımcı olan biyoteknoloji grubuna çok teşekkür ederim.

Bu zorlu yolun ilk gününden beri her anımda yanımda olan, zor anlarımda bana güç veren, sevincimi paylaşan, yüzümü güldüren çok sevdiğim arkadaşım Ebru TEKTEMUR'a çok teşekkür ederim. Ayrıca, yüksek lisans çalışmam boyunca bana destek olan tüm arkadaşlarıma tek tek teşekkür ederim.

Her zaman varlıklarından güç aldığım, başarılı olacağıma benden daha çok inanan ve beni yüreklendiren aileme; babam Hasan SAĞLAM'a, annem Kamile SAĞLAM'a ve kardeşim Yıldız Gözde SAĞLAM'a, bana inandıkları ve güvendikleri teşekkürü bir borç bilirim.

TÜBİTAK 108M330 numaralı proje kapsamında yürütülen, bu yüksek lisans çalışmasına, maddi kaynak sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Didem Nur SAĞLAM

Ankara, Haziran 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Laktik Asit	4
2.2 Laktik Asitin Kullanım Alanları	5
2.3 Laktik Asit Üretimi	5
2.4 Laktik Asiti Fermentasyon Ortamından Ayırma Yöntemleri	7
2.4.1 Adsorpsiyon	7
2.4.2 Elektrodiyaliz	9
2.4.3 Reaktif ekstraksiyon	11
2.4.3.1 Aminler	13
2.4.3.2 Geri ekstraksiyon	14
2.4.4 Reaktif distilasyon.....	15
2.4.4.1 Reaktif distilasyon prosesi örnekleri	16
2.4.4.2 Laktik asitin reaktif distilasyonu	19
2.4.5 Olası laktik asit geri kazanım çevrimleri	22
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	25
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
4.1 Laktik Asitin Reaktif Ekstraksiyon ile Ayrılması.....	34
4.2 Laktik Asitin Reaktif Distilasyonla Ayrılması	36
4.3 Analiz Sistemi	42
4.3.1 Laktik asit kalibrasyon doğrusunun oluşturulması.....	43
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	44
5.1 Laktik Asitin Reaktif Ekstraksiyonla Ayrılması.....	44
5.1.1 Sentetik laktik asit çözeltisi ile reaktif ekstraksiyon	44

5.1.1.1 Amin-seyreltici etkisi	44
5.1.1.2 pH Etkisi	46
5.1.2 Fermentasyon ortamı ile reaktif ekstraksiyon	48
5.1.2.1 pH etkisi	48
5.1.2.2 Sıcaklık Etkisi.....	50
5.2 Laktik Asitin Reaktif Distilasyonla Ayrılması	51
5.2.1 Laktik asitin esterleşmesi	51
5.2.2 Sentetik laktik asit çözeltisi ile reaktif distilasyon	53
5.2.2.1 LA/MeOH mol oranı.....	54
5.2.2.2 Katalizöre ön işlem uygulanması	55
5.2.2.3 Katalizör miktarı.....	56
5.2.2.4 Ön işlem uygulanmış katalizör ile LA/MeOH mol oranı	60
5.2.2.5 Hidroliz reaktörü katalizör miktarı	62
5.2.2.6 Kısmi yoğunlaştırucu sıcaklığı	63
5.2.2.7 Katalizör rejenerasyonu	64
5.2.2.8 Katalizör türü	65
5.2.2.9 Laktik asit derişimi	67
5.2.3 Reaktif distilasyon ile fermentasyon ortamından laktik asitin ayrılması	70
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR	82
EKLER.....	84
EK 1 HPLC 5 g/L Laktik Asit Analizi Kromatogramı.....	85
EK 2 Asitlendirilmemiş ve asitlendirilmiş fermentasyon ortamından reaktif ekstraksiyon ile geri kazanım, toplu sonuçlar	86
EK 3 Asitlendirilmiş fermentasyon ortamından laktik asitin reaktif ekstraksiyon ile ayrılmasında sıcaklık etkisi, toplu sonuçlar	87
EK 4 Ön işlem uygulanmamış katalizör ile LA/ MeOH mol oranının etkisi, deney koşulları ve toplu sonuçlar	88
EK 5 Esterleşme reaktörü katalizör miktarının etkisi, deney koşulları ve toplu sonuçlar	89
EK 6 Kısmi yoğunlaştırucu sıcaklığının etkisi, deney koşulları ve toplu sonuçlar	90
EK 7 Laktik asit derişiminin etkisi, deney koşulları ve toplu sonuçlar	91
ÖZGEÇMİŞ.....	92

SİMGELER DİZİNİ

GC	Gaz kromatografi
GKT	Sürekli karıştırmalı tepkime kabı
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografi
K_D	Dağılma katsayısı
LA	Laktik asit
N	Karıştırma hızı
pK_A	Asitlik sabiti
T	Sıcaklık
TCD	Termal iletkenlik dedektörü
t	Süre
UV	Ultraviyole
V_{org}	Organik faz hacmi
V_{sulu}	Sulu faz hacmi

KISALTMALAR

MIBK	Metil İzobutil Keton
$SnCl_2$	Kalay-2- Klorür
TAA	Triamilamin
TBA	Tribütilamin
TOA	Trioktilamin
TPA	Tripentilamin

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Laktik asit molekül formülü.....	4
Şekil 2.2 Laktik asit izomerlerinin açık hali	4
Şekil 2.3 Adsorpsiyonun şematik gösterimi	8
Şekil 2.4 Elektrodiyaliz prosesinin şematik gösterimi	10
Şekil 2.5 Amin molekülü	13
Şekil 2.6 Primer, sekonder ve tersiyer aminlerin molekül şekli	13
Şekil 2.7 Asit-amin kompleksinin açık hali	14
Şekil 2.8 Amberlit-15'in görünüşü	21
Şekil 2.9 Dowex-50 H ⁺ 'nin görünüşü	21
Şekil 2.10 Sürekli fermentasyon ile reaktif ekstraksiyon, geri ekstraksiyon ve reaktif distilasyon çevrimi	22
Şekil 2.11 Sürekli fermentasyon ile adsorpsiyon ve desorpsiyon, reaktif distilasyon çevrimi.....	23
Şekil 2.12 Kesikli fermentasyon, kalsiyum laktatın çöktürülmesi, esterleşme ve hidroliz çevrimi.....	23
Şekil 2.13 Kesikli fermentasyon ortamına amonyum laktat eklenmesi,elektrodiyaliz ve reaktif distilasyon çevrimi.....	24
Şekil 3.1 Seo vd. (1999) çalışmasında kullanılan reaktif distilasyon sistemi	28
Şekil 3.2 Esterleşme reaktörü katalizör miktarının ayırma verimine etkisi, %20' lik laktik asit, LA/ MeOH: 1/2, hidroliz reaktörü 3 g katalizör.....	29
Şekil 3.3 Hidroliz reaktörü katalizör miktarının ayırma verimine etkisi, %20' lik laktik asit, LA/ MeOH: 1/2, esterleşme reaktörü 0.0171 g katalizör/g çözelti....	29
Şekil 3.4 Alkollerin ayırma verimine etkisi, %20' lik laktik asit, LA/ Alkol: 1/2, esterleşme 0.0171 g katalizör/g çözelti, hidroliz reaktörü 3 g katalizör	30
Şekil 3.5 Laktik asitin n-butanolla esterleşme reaksiyonunda kullanılan kesikli reaktif distilasyon sistemi	32
Şekil 4.1 Sulu çözeltilerden laktik asitin reaktif ekstraksiyon ile geri kazanımı.....	34
Şekil 4.2 Fermantasyon ortamından laktik asitin reaktif ekstraksiyon ile geri kazanımı	35
Şekil 4.3 Esterleşme deneyinin gerçekleştirildiği sistem	37
Şekil 4.4 Laktik asit reaktif distilasyon sistemi	38
Şekil 4.5 Reaktif distilasyon deneylerinin gerçekleştirildiği sistem	39
Şekil 4.6 Fermantasyon ortamı deriştirme düzeneği.....	41
Şekil 4.7 Fermantasyon ortamı ile reaktif distilasyon	41
Şekil 4.8 Phenomenex C18 kolonunda oluşturulan laktik asit kalibrasyon doğrusu	43
Şekil 5.1 pH =2, 4 ve 6 olan sentetik laktik asit çözeltileri için zaman-K _D değerleri.....	47
Şekil 5.2 pH =2, 4 ve 6 olan sentetik laktik asit çözeltileri için zaman- ayırma verimi değerleri.....	47
Şekil 5.3 Asitlendirilmemiş ve asitlendirilmiş fermentasyon ortamı için K _D değerleri.....	49
Şekil 5.4 Asitlendirilmemiş ve asitlendirilmiş fermentasyon ortamı için ayırma verimi	49
Şekil 5.5 Şekil 5.5 T=20, 30 ve 40°C için zaman- K _D değerleri	50
Şekil 5.6 Laktik asitin metanolla esterleşmesi, dönüşmeyen laktik asit derişiminin zamanla değişimi, %20'lik LA, LA/MeOH:1/1, 0.015 g katalizör/ g çözelti, T _{ilk} =90°C	52

Şekil 5.7 Laktik asitin metanolla esterleşmesi, dönüşmeyen laktik asit derişiminin zamanla değişimi, %20'lik LA, LA/MeOH:1/1, 0.015 g katalizör/ g çözelti, $T_{ilk}=60^{\circ}C$	52
Şekil 5.8 Esterleşme reaktörü sıcaklığını zamanla değişimi % 20 LA, esterleşme kısmı 0.02 g katalizör/g çözelti, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, ön işlem uygulanmamış katalizör.....	54
Şekil 5.9 LA/MeOH mol oranının verimine etkisi, % 20 LA, est. 0.02 g kat./g çöz. ön işlem uygulanmamış katalizör, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, hidroliz 3 g katalizör.....	55
Şekil 5.10 Esterleşme reaktörü sıcaklığını zamanla değişimi, %20 LA, ön işlem uygulanmış katalizör, LA/MeOH mol oranı 1/2, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, hidroliz reaktörü 3 g katalizör	57
Şekil 5.11 Esterleşme reaktörü laktik asit derişiminin zamanla değişimi %20 LA, LA/MeOH: 1/ 2, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, hidroliz kısmı 3 g katalizör	58
Şekil 5.12 Hidroliz reaktörü laktik asit derişiminin zamanla değişimi %20 LA, LA/MeOH: 1/ 2, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, hidroliz kısmı 3 g katalizör	58
Şekil 5.13 Esterleşme kısmı katalizör miktarının ayırma verimine etkisi %20 LA, LA/MeOH mol oranı 1/2, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, hidroliz kısmı 3 g katalizör, ön işlem uygulanmış katalizör	59
Şekil 5.14 Farklı LA/MeOH mol oranlarında esterleşme reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi %20 LA, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, esterleşme kısmı 0.017 g kat./g çöz.,hidroliz kısmı 3 g katalizör	60
Şekil 5.15 Farklı LA/MeOHmol oranlarında hidroliz reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi % 20 LA, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör.....	61
Şekil 5.16 LA/MeOH mol oranının ayırma verimine etkisi %20 LA, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, hidroliz kısmı 3 g katalizör.....	61
Şekil 5.17 Ayırma verimine yoğuşturucu sıcaklığının etkisi, %20 LA, LA/ MeOH: 1/1, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör	64
Şekil 5.18 Katalizöre uygulanan ön işlem ve rejenerasyon işlemlerinin ayırma verimine etkisi %20 LA, LA/MeOH mol oranı 1/2, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör.....	65
Şekil 5.19 Katalizör türünün ayırma verimine etkisi, %20 LA, LA/ MeOH: 1/1, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör.....	66
Şekil 5.20 Farklı laktik asit derişimlerinde esterleşme reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi, LA/MeOH 1/1, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör.....	67
Şekil 5.21 Farklı laktik asit derişimlerinde hidroliz reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi, LA/MeOH 1/1, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör.....	68
Şekil 5.22 Laktik asit derişiminin ayırma verimine etkisi, LA/MeOH 1/1, $T_{kısmi}$ yoğuşturucu= $70^{\circ}C$, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör	69

Şekil 5.23 Fermentasyon ortamı esterleşme reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi, %20'lik fermentasyon ortamı, LA/ MeOH: 1/1, T _{kısmi yoğuşturucu} = 70°C , esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözeltili, hidroliz kısmı 3 g katalizör.....	70
Şekil 5.24 Fermentasyon ortamı hidroliz reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi, %20'lik fermentasyon ortamı, LA/ MeOH: 1/1, T _{kısmi yoğuşturucu} = 70°C , esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözeltili, hidroliz kısmı 3 g katalizör.....	71
Şekil 5.25 Standart laktik asit kromatogramı.....	72
Şekil 5.26 Fermentasyon ortamı kromatogramı.....	72
Şekil 5.27 Hidroliz reaktöründe elde edilen laktik asit kromatogramı	73
Şekil 5.28 Fermentasyon ortamı esterleşme reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi, %10'lik fermentasyon ortamı, LA/MeOH 1/1, T _{kısmi yoğuşturucu} = 70°C, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözeltili, hidroliz kısmı 3 g katalizör.....	74
Şekil 5.29 Fermentasyon ortamı hidroliz reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi, %10'lik fermentasyon ortamı, LA/MeOH 1/1, T _{kısmi yoğuşturucu} = 70°C esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözeltili, hidroliz kısmı 3 g katalizör.....	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Reaktif distilasyonun endüstrideki esterleşme tepkimesi uygulamaları (Hivale vd. 2004)	17
Çizelge 2.2 Reaktif distilasyonun endüstrideki hidroliz tepkimesi uygulamaları (Hivale vd. 2004)	18
Çizelge 2.3 Reaktif distilasyonun endüstrideki eterleşme tepkimesi uygulamaları (Hivale vd. 2004)	18
Çizelge 2.4 Laktik asit ve esterlerinin kaynama noktası değerleri.....	19
Çizelge 2.5 Metanol, etanol ve 2-propanol ve esterlerinin kaynama noktası	20
Çizelge 4.1 Metanol, su ve metil laktatın kaynama noktaları	40
Çizelge 4.2 HPLC, laktik asit analiz koşulları	42
Çizelge 5.1 Reaktif ekstraksiyonda kullanılan amin ve seyrelticiler	44
Çizelge 5.2 Laktik asitin sulu ortamdan Alamin 336-oleil kullanılarak reaktif ekstraksiyon ile geri kazanımı.....	45
Çizelge 5.3 Laktik asitin sulu ortamdan TPA, TOA, n-heptan, 1-oktanol kullanılarak reaktif ekstraksiyon ile geri kazanımı	46
Çizelge 5.4 Ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış katalizör, % 20 LA	56
Çizelge 5.5 Hidroliz reaktörü katalizör miktarının esterleşme, hidroliz ve ayırma verimine etkisi, %20 LA	63
Çizelge 5.6 Katalizör rejenerasyonunun etkisi, % 20 LA, $T_{k\text{ismi}} \text{yoğ\text{u}st\text{urucu}} = 70^{\circ}\text{C}$	64
Çizelge 5.7 %20 LA, Amberlit-15 kullanmanın esterleşme, hidroliz ve ayırma verimine etkisi	66
Çizelge 5.8 %20'lik fermentasyon ortamı ile reaktif distilasyonda reaktörlerin sıcaklığı	71
Çizelge 5.9 Fermentasyon ortamından LA'nın reaktif distilasyon ile ayrılması deneyi koşulları ve toplu sonuçlar, % 20'lik fermentasyon ortamı, LA/MeOH 1/1, kısmi yoğ\text{u}st\text{urucu sıcaklığı 70°C	73
Çizelge 5.10 %10'lik fermentasyon ortamı ile reaktif distilasyonda reaktörlerin sıcaklığı	75
Çizelge 5.11 Fermentasyon ortamından LA'nın reaktif distilasyon ile ayrılması deneyi koşulları ve toplu sonuçlar, % 10'lik fermentasyon ortamı, LA/MeOH 1/1, kısmi yoğ\text{u}st\text{urucu sıcaklığı 70°C	76

1. GİRİŞ

Son yıllarda sentetik plastiklerin tek kullanımlık olması, çevre açısından dikkat çekici bir sorun olarak görülmeye başlanmıştır. Bu durum doğada bozunabilen materyallerin tasarımı çalışmalarını tetiklemiştir. Geleneksel olarak tüm plastikler yenilenemeyen petrol kaynaklarından üretilmektedir ve bu maddeler biyobozunur değildir. Plastikleri uzaklaştırma yöntemleri yakma ve emniyetli bir yere gömmektir ki bu da dioksinlerin üretimi gibi birçok çevre problemine neden olmaktadır. Depolama yerinin azalması ve yakma ile ortaya çıkan sorunlar yenilenebilir kaynaklardan elde edilen laktik asitten, polilaktik asit (PLA) gibi biyobozunur maddelerin gelişimine olanak sağlamıştır. Ancak laktik asit ve polilaktik asit üretim prosesleri iyi bilinse de, çok az proses ticari olarak kullanılmaktadır ve PLA üretiminin maliyeti hala yüksektir. PLA üretim teknolojisinin özü, fermentasyonla optikçe aktif laktik asit üretilmesi ve onun geri kazanımıdır (Vaidya vd. 2005).

Laktik asit kimyasal yöntem veya fermentasyonla yenilenebilir karbonhidratlardan üretilebilir. İki üretim de ticari olarak yapılmaktadır. Kimyasal yöntemle üretimde rasemik laktik asit elde edilirken, fermentasyonla tek bir stereoisomer elde edilebilmektedir. Bu yüzden fermentasyonla üretim toplam üretimin %90'ını kapsamaktadır.

Fermentasyonda kullanılacak karbonhidrat kaynakları; kamış ve şekerden elde edilen sakkaroz, laktoz içeren peynir altı suyu, hidrolize olmuş nişastadan elde edilen maltoz ve dekstrozdur. Bu kaynaklardan şeker en pahalıdır. Peynir altı suyu ucuz bir kaynak olmasına karşın birçok safsızlık içerir, bu safsızlıklar da fermentasyon ortamından laktik asiti ayırma prosesini etkiler.

Laktik asit günümüzde birçok firma tarafından üretilmektedir, ancak sadece bir kısmı yiyeceklerde, tatlandırıcılarda, kozmetikte, deri üretiminde ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. Polimerleştirilecek olan laktik asit ise oldukça yüksek saflıkta olmalıdır. Laktik asitin polimerinin yani polilaktik asitin başlıca kullanım alanları;

medikal uygulamalar, kablolar, paketleme malzemeleri ve çözücülerdir. Poliaktik asit gerilme kuvveti, viskozite, saflık gibi özelliklerinden dolayı medikal alanlarda kullanım alanı bulmaktadır. Polilaktik asitin önemli bir özelliği de ultraviyole ışığına karşı direncidir. Polilaktik asitin, parlaklık, berraklık gibi polistirene benzeyen özellikleri de vardır.

Laktik asit, suya afinitesi yüksek ve uçucu olmayan bir kimyasaldır. Bu sebepten bilinen ayırma yöntemleri olan ekstraksiyon veya damıtma ile fermentasyon ortamından ayrılamaz. Fermentasyon ortamında bulunan mikroorganizma ve katılar uygulanacak ön işlem ile uzaklaştırıldıktan sonra uygun bir ayırma yöntemi seçilmelidir. Laktik asiti fermentasyon ortamından ayırmak için kullanılan ayırma işlemleri; adsorpsiyon, elektrodializ, reaktif ekstraksiyon ve reaktif distilasyondur (Joglekar vd. 2006).

Literatürde çok sık kullanılan ayırma proseslerinden biri olan reaktif ekstraksiyon, istenilen bileşiği yüksek seçimlilikte alabildiği için ilgi çekici bir yöntemdir. Reaktif ekstraksiyon; çözücü ve ekstrakte edilecek madde arasındaki tepkimeye dayanır. Organik fazdaki ekstraktant sulu fazdaki madde ile tepkimeye girer ve oluşan bileşik organik fazda çözünür. Reaktif ekstraksiyonda kullanılacak çözücü; suda çözünmemeli, laktik asit için dağılma katsayısı yüksek, safsızlıklar için düşük olmalıdır. Uzun zincirli tersiyer aminler çözücü olarak en uygun maddelerdir (Hong vd. 1999). Ancak aminler uygun viskozite ve derişim için seyrelticilerle birlikte kullanılmalıdır (Joglekar vd. 2006). Organik faza alınan laktik asit geri ekstraksiyon yöntemiyle geri kazanılır.

Reaktif ekstraksiyon, ucuz ve kolay işletilebilir bir yöntem olmasına karşın laktik asiti diğer organik asitlerden ayıramaz. Ayrıca organik faza alınan laktik asiti geri kazanmak için ilave bir ayırma yöntemi uygulanması gerekmektedir ve geri ekstraksiyon yöntemiyle saf laktik asit elde etmek oldukça güçtür.

Son yıllarda laktik asiti seyreltik çözeltilisinden ayırmada kullanılan reaktif distilasyon üzerine yapılan çalışmalar artmıştır çünkü yüksek saflıkta laktik asit, alkollerle esterleşme ve distilat laktat esterinin hidrolizi ile elde edilebilir. Bu ayırma prosesi ile

polimer saflığında laktik asit elde edilir (Seo vd. 1999). Reaktif distilasyon sistemini, diğer ayırma sistemlerinden üstün kılan, laktik asiti diğer organik asitlerden ayırarak, fermentasyon ortamından saf halde elde edilmesini sağlamasıdır.

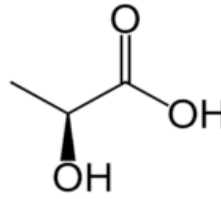
Bu çalışmada amaç, peynir altı suyundan fermentasyonla üretilen laktik asiti, fermentasyon ortamından saf halde ayırmaktır. Bu amaçla, reaktif ekstraksiyon ve reaktif distilasyon yöntemleri kullanılmıştır. Her iki yöntemde de öncelikle sentetik laktik asit çözeltisi ile çalışmalar yapıp, verimi etkileyen parametreler araştırılmıştır. Bulunan optimum koşullarda fermentasyon ortamı ile deneyler yapılmış, laktik asit saf halde elde edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Laktik Asit

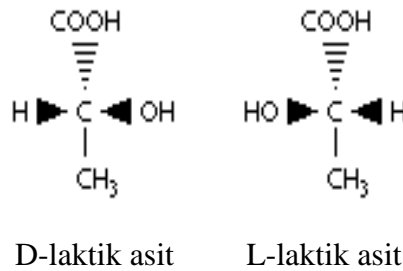
Laktik asit, 1780 yılında İsviçreli bir kimyager olan Carl Wilhelm Scheele tarafından keşfedilen, formülü $\text{CH}_3\text{CHOH-COOH}$ ve kimyasal adı “alfa hidroksipropiyonik asit” olan, bir organik hidroksi asittir. 1881’de ticari olarak büyük ölçüde ekşimiş süttten elde edildiği için süt asiti de denir (<http://www.hammaddeler.com>, 2011).

Şekil 2.1’de moleküler hali verilen laktik asit, hidroksil ve karboksil gruplarını içeren, değerli birçok kimyasalın üretiminde kullanılan basit bir bileşiktir. Bilinen tepkimelerinin yanı sıra akrilik asite dehidratasyon, polilaktik asite polimerizasyon en çok bilinen ve kullanılan tepkimeleridir (Joglekar vd. 2006)



Şekil 2.1 Laktik asit molekül formülü (<http://www.hammaddeler.com>, 2011)

Laktik asit kiraldır yani asimetric karbon atomuna sahiptir ve bundan dolayı çözeltisi optikçe aktiftir. D-laktik asit ve L-laktik asit olmak üzere iki izomeri vardır (Tüzün 1996). İzomerlerinin açık hali şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 Laktik asit izomerlerinin açık hali (<http://www.bioline.org.br>, 2009)

2.2 Laktik Asitin Kullanım Alanları

Sentetik laktik asit, gıda işleme ve gazlı içeceklerde aroma maddesi ve koruyucu olarak kullanılmaktadır. Turşularda ve diğer uygulamalarda asetik asitle birlikte kullanılan laktik asit, mikrobiyal stabiliteyi artırırken ılımlı bir aroma vermektedir.

Laktik asit, süt sektöründe asitliği ayarlamak amacıyla kullanılır. Sütten elde edilen doğal bir asit olduğundan, süt sektöründe en çok tercih edilen asit düzenleyicidir. Laktik asitin toz formu ise, şekerleme yapımında kendine oldukça geniş yer bulmaktadır. Şekerlemelerde, kullanılan aromanın cinsine bağlı olmakla beraber hissedilen meyve tadını arttırıcı ve ağızda daha ferah bir tat bırakıcı etkisi vardır. Sentetik laktik asit, bu sektörlerin dışında, ticari olarak deri tabaklanması ve yünlerin boyanmasında, plastik, solvent, mürekkep ve laklarda hammadde olarak ve sayısız kimyasal proseste katalizör olarak görev yapmaktadır.

Laktik asidin L formu inşaat sanayinde betonun asitlik derecesini ayarlama da sitrik asite göre daha düzenlidir ve uzun süreli etki göstermektedir (<http://www.hammaddeler.com>, 2011).

Son yıllarda laktik asit polilaktik üretiminde hammadde olarak kullanılmaya başlanmıştır. Polimerleştirilecek olan laktik asit yüksek saflıkta olmalıdır ve hiçbir safsızlık içermemelidir (Joglekar vd. 2006).

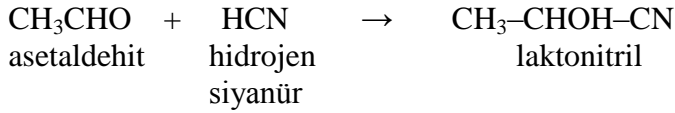
2.3 Laktik Asit Üretimi

Laktik asit kimyasal sentez veya fermentasyonla yenilenebilir karbonhidratlardan üretilebilir. İki üretim de ticari olarak yapılmaktadır. Kimyasal sentezle üretimde rasemik laktik asit elde edilirken, fermentasyonla tek bir stereoizomer elde

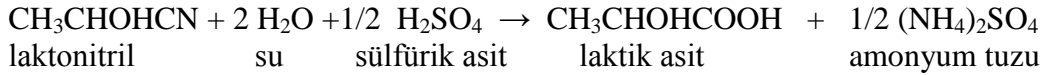
edilebilmektedir. Bu yüzden fermentasyonla üretim toplam üretimin %90'ını kapsamaktadır.

Laktik asitin kimyasal sentezi akrilonitrilin yan ürünü olan laktonitrile dayanmaktadır. Asetaldehite hidrojen siyanür eklenerek baz katalizörlüğünde laktonitril elde edilir. Laktonitril geri kazanılır, distilasyonla saflaştırılır ve derişik sülfürik asit veya hidrolik asit ile tepkimeye girerek laktik asit elde edilir (Wasewar 2005).

Hidrojen siyanür eklenmesi



H₂SO₄ ile hidroliz



Diğer kimyasal sentez yöntemleri; şekerin bozulması, propilen glikolün oksidasyonu, asetaldehit, karbon monoksit ve suyun yüksek sıcaklık ve basınçta reaksiyonu, kloropropiyonik asitin hidrolizi, propilenin nitrik asitle oksidasyonudur. Ancak bu proseslerin hiçbiri teknik ve ekonomik açıdan uygun değildir (Wasewar 2005).

Laktik asitin endüstriyel üretimi, özellikle de optikçe saf izomerler gerektiğinde, fermentasyonla yapılır. Laktik asit üretiminde kullanılan *Lactobacillus*, *Streptococcus*, ve *Pediococcus* cinsinden mikroorganizmalar, küçük bir pH aralığında maksimum verimlilik gösterir. Fermentasyon proseslerinde laktik asitin yanı sıra başka organik asitler de açığa çıkmaktadır ve bu da ortamının pH'ını düşürür. Bu nedenle, fermentasyon boyunca sadece sıcaklığı değil pH değerini de sabit tutmak gereklidir. Tercih edilen pH değeri 5.5- 6.5 arasındadır. Bu da, karbonat, hidroksit, gibi bazların eklenmesiyle sağlanır. Fermentasyon ortamının ana bileşeni laktik asitin tuzu olmak

üzere, reaksiyona girmeyen maddeler, karbonhidrat kaynakları, mikroorganizmalar ve diğer organik asitler de ortamda bulunmaktadır (Vaidya vd. 2005)

2.4 Laktik Asidi Fermentasyon Ortamından Ayırma Yöntemleri

Fermentasyonda, üretilen laktik asit ortamın pH'ını düşürür. Bu durumda ürün inhibisyonu gerçekleşir. Bu sebepten ortama, pH'ı nötralize etmek için kalsiyum karbonat eklenir (Yankov vd. 2004). Kalsiyum karbonat eklenmesi sonucu fermentasyon ortamının pH'ı yaklaşık 5-5.5 değerlerine ulaşır. Ancak pH 3.86'nın üstünde laktat aslında tuz olarak bulunur (Vaidya vd. 2005).

Laktik asiti ortamdan ayırma prosesleri oldukça karışıktır ve birçok basamaktan oluşur. Tek bir standart metot yoktur. Ancak ayırma ve saflaştırma;

- biyokütlenin ve diğer katıların ortamdan ayrılması
- ortamın asitlendirilmesi ile laktik asitin serbest hale gelmesi
- laktik asit çözeltisinden laktik asitin ayrılması veya laktat tuzunun ayrılması gibi basamaklara ayrılabilir (Vaidya vd. 2005).

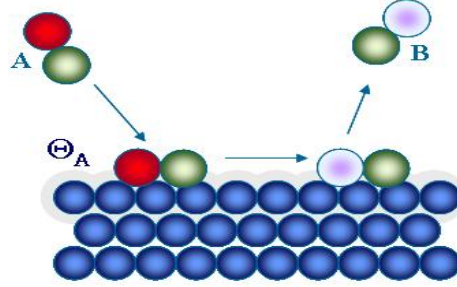
Yukarıda verilen ayırma basamaklarından ilk ikisi ön işlem olarak adlandırılır. Ön işlem uygulayarak filtreden geçirilmiş fermentasyon ortamı, artık şeker bileşikleri, renk ve diğer organik asitleri içermektedir. Bu safsızlıklar;

- adsorpsiyon
- elektrodializ
- reaktif ekstraksiyon
- reaktif distilasyon yöntemleri ile ayrılır.

2.4.1 Adsorpsiyon

Atom iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına “adsorpsiyon” denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arasında, kuvvetlerin

denkleşmemiş olmasından kaynaklanır. Şekil 2.3’de adsorpsiyonun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3 Adsorpsiyonun şematik gösterimi

Adsorpsiyon, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri cinsindedir. Kimyasal adsorpsiyonda ise, adsorplanan moleküllerde adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan meydana gelir ve sıcaklık ile artar. Fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi tüm yüzeyde değil yalnızca aktif merkez denilen bazı kısımlarda meydana gelir (<http://www.kimyaturk.net/index.php?topic=13494.0>, 2011).

Karboksilik asitleri fermentasyon ortamından ayırmak için uygulanan yöntemlerden biri adsorpsiyondur. Adsorpsiyonda kullanılacak çözücü ve katı adsorbanların bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler;

- asit için yüksek kapasiteye sahip olma,
- asit için yüksek seçicilikte, su ve substrat için ise düşük seçicilikte olma,
- yenilenebilir olma,
- mikroorganizma ile biyouyumlu olma şeklinde sıralanabilir.

Laktik asit üretimi gibi bazı fermentasyonlarda ürün inhibisyonu görülmektedir. Eğer katı adsorban eşanlı veya ayrı bir çevrimde kullanılarak ürün ortamdan uzaklaştırılırsa daha yüksek verim elde edilebilir.

Adsorpsiyon ya da iyon değiştirici reçine güvenilir bir teknolojidir. Ancak, proses iyon değiştirici reğinenin yenilenmesi ve adsorpsiyon verimini arttırmak için besleme akımının pH' ının ayarlanması gerektirir. Bu da çok fazla kimyasal, tuz, çözücü kullanımı gerektirir.

İyon değiştirici reğineye adsorpsiyonun avantajı fermentasyon prosesi ile birlikte kullanılabilmesidir. Laktik asit fermentasyonlarında kullanılacak adsorban pH 5-6 aralığında sağlamlık göstermelidir, çünkü fermentasyon pH 5-6 aralığında gerçekleşmektedir.

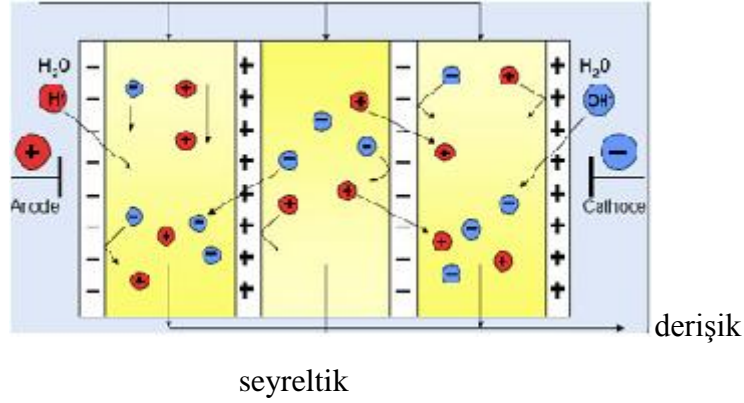
İyon değişimi yöntemi, biyo-ayırmada sıklıkla kullanılmaktadır. Polivinilpiridin (PVP), IRA- 420, IRA- 400 adsorbanları kullanılarak, laktik asitin geri kazanımı geçmişte gerçekleştirilmiştir. Ancak, laktik asitin saflaştırılması ve ayırma verimini etkileyen parametrelerin araştırıldığı sistematik bir çalışma sayısı oldukça azdır.

Laktik asidi fermentasyon ortamından adsorplamak için en uygun adsorban, metanol ve 1.0 M H₂SO₄'n seyreltici olarak kullanıldığı Amberlit IRA- 400'dr. Geniş pH aralığında yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir. Ayrıca metanol ve 1.0 M H₂SO₄'n kullanılması elde edilen laktik asidi esterleştirdiği için de avantajlıdır. Böylece laktik asidi esterleştirirken katalizör veya alkol eklemeye gerek kalmaz. Adsorpsiyondan sonra esterleştirme gibi başka bir saflaştırma işlemine de ihtiyaç vardır çünkü bu yöntem tüm organik asitleri ayırmaz (Joglekar vd. 2006).

2.4.2 Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz, elektrik yüklü parçacıkların; iyonların ham çözeltiden daha derişik bir çözeltiye iyon seçici membranlarla elektrik alan uygulanarak taşınan bir elektrokimyasal prosestir. Bir tuz çözeltisi elektrik alanın etkisine girince, elektrodiyaliz modulde ise, çözeltideki yüklü parçacıklar harekete geçer. Bunun anlamı; negatif yüklü anyonlar anoda, pozitif yüklü katyonlar da katoda doğru yönelir. Bu ayırma prosesinin şematik gösterimi şekil 2.4'de verilmiştir.

Besleme çözeltisi



Şekil 2.4 Elektrodializ prosesinin şematik gösterimi

Çözeltiden tuzları ayırmak için iyon değiştirici membranlar elektrik alana dik olarak sıralanır. Böylece negatif yüklü iyonlar anyon değiştirici membrandan geçip anoda gelir, ancak seçimli olarak kation değiştirici membran tarafından geri itilir.

Elektrodializ ayırma prosesinin birçok avantajı vardır. Bu avantajlar aşağıdaki sıralanmıştır.

- işletme koşullarının çeşitliliği,
- elektrodializ ekipmanlarının kolay işletilebilir olması,
- biyolojik çözeltilerin kalitesinin, protein ve hidrokarbonlarının kalitesinin bozulmadan demineralizasyonu
- faz değişikliği ve kimyasal eklemeyen ayırma işlemi uygulanabilmesi (<http://www.mega.cz/electrodialysis.html>, 2009).

Elektrodializ, ilaç endüstrisinde aşı, serum ve fermentasyon çözeltilerinin saflaştırılmasında; kimya endüstrisinde organik ve inorganik çözeltilerin ayrılmasında, amino asit gibi organik maddelerin saflaştırılmasında, atık su arıtımında, deniz suyundan tuz eldesinde, tuzlu sudan içme suyu eldesinde, peynir altı suyunun tuzlarının arıtılmasında; gıda endüstrisinde peynir altı suyunun demineralizasyonunda, şarap stabilizasyonunda ve meyve sularının tuzlarından arındırılmasında kullanılmaktadır (<http://www.fumatech.com>, <http://www.mega.cz/electrodialysis.html>, 2009).

Elektrodiyaliz laktik asitin ayrılmasında, sodyum ve amonyum laktat ortamları için kullanılmıştır. Elektrodiyaliz fermantasyonla üretilen laktik asiti sürekli ayırdığı ve böylece ortamın pH'ını sabit tuttuğu için umut vadeden bir proses olarak görülmektedir. Bu proses mikrofiltrasyon, monopolar elektrodiyaliz, bipolar elektrodiyaliz içerse de, diğer organik asitlerden laktik asiti ayırmaz (Joglekar vd. 2006).

2.4.3 Reaktif ekstraksiyon

Laktik asit hidrofilik yapısından dolayı organik çözücülerle ekstrakte edilemez. Bu yüzden uygun bir çözücü ile reaktif ekstraksiyon diğer yöntemlere tercih edilir. Reaktif ekstraksiyon, çözücü ve ekstrakte edilecek madde arasında gerçekleşen tepkimeye dayanır. Laktik asit organik fazdan ayrılarak alınır.

Reaktif ekstraksiyonda kullanılacak çözücünün suda çözünürlüğü düşük olmalıdır. Laktik asit için dağılma katsayısı yüksek, safsızlıklar için ise düşük olmalıdır. K_D olarak ifade edilen dağılma katsayısı; çözücü fazdaki laktik asit derişiminin, sulu fazdaki laktik asit derişimine oranıdır. Organik bazlar ve aminler, karboksilik asitler için daha yüksek dağılım katsayısına sahiptir. Dengede çözücü fazdaki toplam laktik asit derişimi C_s ve dengede sulu fazdaki toplam asit derişimi C_w olmak üzere dağılma katsayısı K_D aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

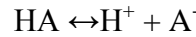
$$K_D = C_s / C_w$$

Uzun zincirli tersiyer aminler karboksilik asitleri sulu çözeltiden ayırmak için uygun maddelerdir ve karboksilik asitleri seyreltik sulu ortamdan verimli bir şekilde ekstraksiyon ile alırlar. Aminler istenilen derişim ve viskozitede kullanılmak için uygun bir seyrelticide seyreltilerek kullanılırlar. Seyrelticiler, bileşikler ile tepkime verip vermemesine göre inert veya aktif seyrelticiler olarak ikiye ayrılır. Eğer seyreltici bileşik ile tepkime veriyorsa “aktif” tepkime vermiyorsa “inert” seyrelticidir. Seyreltici seçiminde dikkate alınması gereken hususlar vardır. Seyrelticiler, mikroorganizmaya toksik etki göstermemelidir. Aynı şekilde çözücü de toksik etki göstermemelidir.

Çözücünün ve seyrelticinin mikroorganizmaya olan toksik etkisi, hücrelerin tutuklanması ile engellenebilir.

Genel olarak, ekstraksiyonun verimini belirleyen aminin kimyasal yapısıdır. Kullanılan seyrelticiler de aminlerin yapısını ve kararlılığını etkiler. Tri-n-oktalamın(TOA), tri-izooktalamın ve Alamin 336 gibi tersiyer aminler, laktik asitin sulu ortamdan ekstraksiyonunda sıklıkla kullanılan maddelerdir (Joglekar vd. 2006).

Sulu fazın başlangıç pH değeri ekstraksiyon için önemli bir parametredir. Asitlerin sulu çözeltilerinde oluşturdukları tepkime bir denge tepkimesidir. pH değerinin düşük olduğu durumlarda hidrojen iyonları derişimi oldukça yüksektir ve tepkimenin yönü ayrışmayan asit yönündedir.



Bu nedenle ortamda iyonlarına ayrışmayan asit miktarı düşük pH'da daha fazladır ve amin ile ekstrakte edilen laktik asit miktarı daha fazla olur.

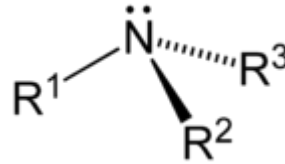
Reaktif ekstraksiyonun verimini belirleyen dağılım katsayısı sıcaklığa bağlıdır. Organik asit ve amin arasında kompleks bir ilişki vardır. Organik fazdaki kompleks reaksiyonlar proton aktarımını ya da hidrojen bağı oluşumunu içerir. Bu reaksiyonlar ekzotermik reaksiyonlardır ve ekzotermik reaksiyonlarda sıcaklık artışı ile denge sabiti azalır (Kahya 2000).

Reaktif ekstraksiyonda kütle aktarım kısıtlamalarından dolayı karıştırma hızı ve karıştırma tipi önemlidir. Etkili bir karıştırma gerekmektedir. Uzun zincirli tersiyer aminlerle laktik asitlerin reaktif ekstraksiyonunda sulu faz ve organik faz arasında üçüncü bir faz oluşabilir. Bu faz karıştırma ile yok edilemez, ekstraksiyonu kısıtlar, dolayısı ile kaçınılması gereken bir durumdur. Üçüncü faz oluşumunu engellemek için en etkili yöntem, uzun zincirli alifatik alkol gibi bir maddenin organik faza

eklenmesidir. Bazen kısa zincirli tersiyer aminler ile uzun zincirli aminlerin beraber kullanılması da üçüncü faz oluşumunu engeller.

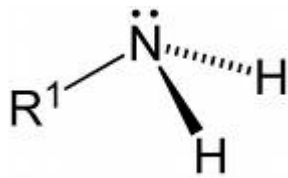
2.4.3.1 Aminler

Aminler, amonyağın alkillenmiş türevleridir. Amonyağın hidrojenleri yerine 1, 2, 3 ve ya 4 alkil grubu bağlanabilir ve sırasıyla primer, sekonder, tersiyer aminler ve kuvaterner amonyum katyonu meydana gelir (Tüzün 1996). Amin molekülünün açık hali şekil 2.5’de verilmiştir.

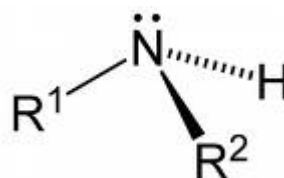


Şekil 2.5 Amin molekülü

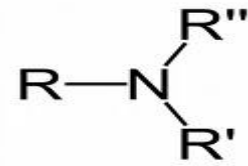
Primer, sekonder ve tersiyer aminlerin belirlenmesinde amonyak azotuna bağlanan alkil veya aril gruplarının sayısı temel alınır. Azota bağlı alkil sayısına göre; primer aminler azota bağlı bir alkil ve iki hidrojen, sekonder aminler iki radikal ve bir hidrojen, Tersiyer aminler ise üç alkil içerirler. Şekil 2.6’da primer, sekonder ve tersiyer aminlerin molekül şekli verilmiştir.



Primer amin



Sekonder amin

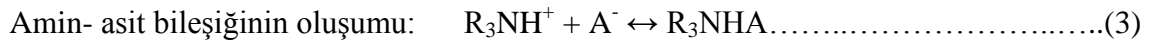
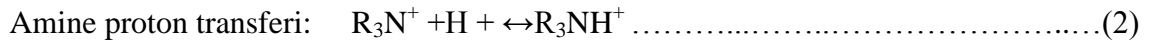
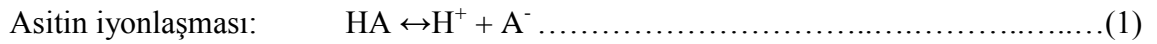


Tersiyer amin

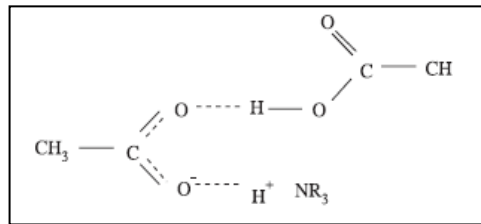
Şekil 2.6 Primer, sekonder ve tersiyer aminlerin molekül şekli
(<http://yunus.hacettepe.edu.tr>, 2011)

Metilamin ($\text{CH}_3\text{-NH}_2$), etilamin ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) gibi küçük moleküllü aminler oda sıcaklığında gaz, diğer aminler ise sıvıdır. Erime noktaları düşüktür, küçük moleküllü aminler suda çözünür, molekül büyüdükçe suda çözünme azalır ama hepsi eter, alkol, benzen, kloroform gibi çok kullanılan organik çözücülerde çözünürler (Tüzün 1996). Uzun zincirli alifatik aminler karboksilik asitlerin seyreltik sulu ortamdan ayrılmasını sağlayan etkin çözücülerdir. Amin ve asit molekülleri arasındaki kimyasal etkileşimler, ekstraktta asit-amin bileşiği oluşturur ve daha fazla asitin sulu ortamdan alınmasını sağlar. Genel olarak amin çözücüler; keton, alkol, kloroform gibi seyrelticilerde çözümlenerek, istenilen derişim, viskozite ve yoğunluk elde edilir.

Aşağıda asit-amin bileşiği oluşum tepkimeleri sırasıyla verilmiştir (Kahya 2000).



Burada HA laktik asit, R_3N^+ üçüncül amin, R_3NHA asit-amin bileşiğidir. Asit- amin bileşiğinin açık hali aşağıda şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7 Asit-amin kompleksinin açık hali (İnci vd. 2000)

2.4.3.2 Geri ekstraksiyon

Reaktif ekstraksiyonda, amin çözücüler asidi sulu ortamdan, asitle tepkimeye girip amin-asit bileşiği oluşturarak alırlar. İkinci adımda, bu tepkime tersine döner ve asit

ürün fazı oluşturulur, asit içermeyen çözücü tekrar kullanılabilir. Laktik asiti organik fazdan tekrar elde etmek için çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemlerden biri NaOH kullanmaktır. Organik faza, stokiyometrik orandan daha fazla NaOH eklenerek laktik asitin geri kazanılır. Ancak bu yöntemle, laktik asit sodyum laktat yani laktik asitin tuzu olarak geri kazanılır. Örneğin sülfürik asit gibi uygun bir asit eklenerek laktik asit serbest hale getirilmelidir. Diğer bir yöntem ise HCl kullanmaktır. Bu yöntemde de yine stokiyometrik orandan daha fazla HCl kullanılarak, laktik asit çözünmemiş halde elde edilir.

Reaktif ekstraksiyon diğer organik asitleri laktik asitten tamamen ayırmaz bu sebepten başka ayırma işlemlerine de ihtiyaç vardır.

2.4.4 Reaktif distilasyon

Reaktif distilasyon; kimyasal reaksiyonu ve distilasyonla ayırma işlemini aynı anda tek bir basamakta gerçekleştiren bir ayırma işlemidir. Reaktif distilasyon; reaktantlardan birinin aşırı beslemesi gerektiği durumlarda, oluşan ürünlerin bir veya bir kaçının sürekli ortamdan alınması ile tamamlanabilen veya oluşan yan ürünün ortamdan alınması gereken sıvı faz tepkimelerinde oldukça avantajlıdır. Reaktif distilasyon özellikle sıvı faz tersinir kimyasal reaksiyonlarda kullanılır. Reaksiyonla daha kolay damıtılabilen ürünler elde edilir ve böylece dönüşüm ve seçicilik artar (Perry 1997).

Reaktif distilasyon, reaksiyonu ve ayırma mekanizmalarını tek bir üniteye birleştirir. Reaktantlar ürüne dönüşür, eş anlı olarak ürünler ayrılır ve kullanılmayan reaktantlar reaktöre geri döndürülür.

Reaktif distilasyon prosesinin avantajları;

- Proseste kullanılan malzeme miktarında azalma,
- Tüm prosesin basitleşmesi,

- Ürünlerin sürekli ayrılması ve reaktantların geri beslenmesi ile kimyasal ve termodinamik kısıtlamaların ortadan kalkması sayesinde verimin artması,
- Ürün seçimliliğinin artması.
- Oluşan yan ürün miktarının azalması (Kumar vd.2007)
- Daha iyi ısı kontrolü,
- Reaksiyon ısını daha verimli kullanma,
- Azeotrop oluşumunun engellenmesi,
- Güç olan ayırma işlemlerinin gerçekleştirilmesi (Hivale vd.2004)

olarak sıralanabilir. Reaktant ve ürünlerin uçuculuğu, reaksiyon ve damıtma sıcaklığı gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak tepkimeler için uygun bir yöntem olan reaktif distilasyon, her tepkime için uygun değildir (Hivale vd. 2004).

Reaktif distilasyon prosesleri kullanılan katalizör türüne göre homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılır. Homojen reaktif distilasyon prosesinde, katalizör sıvı fazdadır. Eğer katalizör olarak asit kullanılıyorsa, korozyon problemleri ile karşılaşılabilir. Ayrıca, katalizörü geri kazanmak için bir sıvı ayırma prosesine ihtiyaç vardır. Heterojen reaktif distilasyon prosesinde, damıtma kolonu dolgulu katı katalizörleri içerir. Reaksiyon tüm proses boyunca değil, belli bir yerde gerçekleşir. Katalizörün ömrü deaktivasyon ile kısıtlanabilir ve de katalizörü ayırmaya gerek yoktur (Kumar vd. 2007).

2.4.4.1 Reaktif distilasyon prosesi örnekleri

Reaktif distilasyon, avantajlarından dolayı endüstride kendisine uygulama alanı bulmaktadır. 1940'lı yıllardan beri uygulanan bu yöntem, son yıllarda ilgi oldukça artmıştır. Çizelge 2.1'de, reaktif distilasyonun endüstrideki esterleşme tepkimesi uygulamalarından örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.1 Reaktif distilasyonun endüstrideki esterleşme tepkimesi uygulamaları
(Hivale vd. 2004)

Tepkime	Katalizör, işletme koşulları	Gereçler ve sonuçlar
Asetik asit + n- butanol ↔ n- butil asetat + su	Katı asit katalizör, 360-393 K, 1 bar Amberlit-15, KATAPAK-S KATAPAK-S, Amberlit-15, 352 K	> % 99 saflık % 100 dönüşüm % 98.5 dönüşüm, %96.9 saflık
Asetik asit + amil alkol ↔ amil asetat + su	Amberlit-15, 373- 423 K, 1 bar	Yıllık maliyet olarak, geleneksel proseten dört kat verimli
Asetik asit + amil alkol ↔ amil asetat + su	KATAPAK-S, katı asit katalizör, 380 K İyon değiştirici reçine, 343 K, 1 bar	Yüksek dönüşüm %100' e yakın dönüşüm
Asetik asit + metanol ↔ metil asetat + su	MULTİPAK MULTİPAK KATAPAK-S, Amberlit-15	Yüksek dönüşüm % 82.7 dönüşüm %97.1 dönüşüm, %97.5 saflık
Asetik asit + etanol ↔ etil asetat + su	MULTİPAK Sülfürik asit	Yüksek dönüşüm ve saflık %99.5 saflık
Asetik asit + n- hegzanol ↔ n- hegzil asetat + su	KATAPAK-S, MULTİPAK- 2, 304-420 K, 0,3- 0.5 bar KATAPAK-S, Amberlit CSP-2, 370-44 K, 1.013 bar	Yüksek saflıkta ürün, >89 dönüşüm ~ %94 dönüşüm, % 99.5 saflık
Propanol + asetik asit ↔ Propil asetat + su	Mevcut değil	% 94.8 verim
Laktik asit + metanol ↔ metil laktat + su	Katyon değiştirici reçine	% 95 verim

Çizelge 2.2’de, reaktif distilasyonun endüstrideki hidroliz tepkimesi uygulamalarından örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.2 Reaktif distilasyonun endüstrideki hidroliz tepkimesi uygulamaları
(Hivale vd.2004)

Tepkime	Katalizör, işletme koşulları	Gereçler ve sonuçlar
Metil asetat + su ↔ Dimetil eter + asetik asit	asit katalizör	Verim ve seçimlilikte artış
Metil format +su ↔ Formik asit + metanol	Iyon değiştirici reçine, 323-373 K, 1- 30 bar	Daha iyi ayırma ve verimlilik
Ağır akrilik esterlerin hidrolizi	Sülfürik asit, toluen sulfonik asit, güçlü asidik iyon değiştirici reçine	Yüksek saflıkta butil akrilat üretmek için
Metil laktat + su ↔ laktik asit + metanol	Katyon değiştirici reçine	Laktik asitin geri kazanımı

Çizelge 2.3’de, reaktif distilasyonun endüstrideki eterleşme tepkimesi uygulamalarından örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.3 Reaktif distilasyonun endüstrideki eterleşme tepkimesi uygulamaları
(Hivale vd.2004)

Tepkime	Katalizör, işletme koşulları	Gereçler ve sonuçlar
Metanol + izobüten ↔ metil tersiyer bütül eter	KATAMAX Beta- zeolit Iyon değiştirici katalizör, 559-569 K, 7.4- 8 bar	%99.9 dönüşüm, % 98 saflık Dönüşümü arttırmak Ürün seçimliliğini arttırmak
Etanol + tersiyer bütül alkol ↔ etil tersiyer bütül eter + su	Amberlit-15	% 99.9 dönüşüm

Çizelge 2.3 Reaktif distilasyonun endüstrideki eterleşme tepkimesi uygulamaları
(Hivale vd.2004) (devam)

Etanol + propilen oksit ↔ propilen glikol monoetil eter	Beta- zeolit	Dönüşümü arttırmak için
Metanol + izoamilen ↔ tersiyer amil metil eter	MULTİPAK- 2	TAME üretimi

Çizelgelerde verilenlerin dışında, hidrojenasyon ile MIBK, siklohegzan, propilen, izopropilen üretimi; amino nitrilden poliamid polimerinin üretimi de reaktif distilasyonun endüstriyel uygulamalarındandır (Hivale vd. 2004).

2.4.4.2 Laktik asitin reaktif distilasyonu

Yüksek saflıkta laktik asit sadece alkollerle esterleşme, esterin distilasyonu, distilat laktat esterinin hidrolizi ile alkol ve laktik asite dönüşme ile elde edilebilir. Bu ayırma prosesi ile yüksek saflıkta beyaz laktik asit elde edilir. Bu proses karışıktır ve pahalı ekipmanlar gerektirir.

Laktik asit, düşük uçuculuğu sebebiyle distilasyon ile ayrılamaz. Reaksiyonla daha kolay damıtılabilen ürünler elde edilir ve böylece dönüşüm ve seçimlilik artar. Çizelge 2.4'de laktik asit ve esterlerinin kaynama noktaları verilmiştir.

Çizelge 2.4 Laktik asit ve esterlerinin kaynama noktası değerleri

Madde	Kaynama noktası
Laktik asit	14 mm Hg'da 122°C
Metil laktat	144-145°C
Butil laktat	154°C
Etil laktat	170°C

Çizelge 2.4'den de görüldüğü üzere, laktik asit esterlerinin kaynama noktası, laktik asitin kaynama noktasına göre oldukça düşüktür. Bu sebepten, reaktif distilasyon ile laktik asitin esterleri katalizör varlığında elde edilir. Esterleşme veya hidroliz reaksiyonu genellikle sülfürik asit, susuz hidrojen klorür ve birçok diğer mineral asitler gibi homojen katalizörler tarafından katalizlenir. Ancak katalizör olarak katı iyon değiştirici kullanımı homojen katalizör kullanımına göre daha avantajlıdır. Düşük korozyon, reaksiyon karışımının katalizörden ayrılmasını kolaylaştırmak ve yan reaksiyon olmaması bu avantajlardandır.

Laktik asitin reaktif distilasyonunu etkileyen parametrelerin başında, kullanılan alkol türü gelmektedir. Seo vd. (1999), çalışmasında katyon değiştirici reçine katalizörlüğünde reaktif distilasyon prosesi ile laktik ayırma prosesinin uygulanabilirliği araştırmıştır. Alkol olarak metanol, etanol ve 2-propanol kullanılmıştır. Bu alkoller ve oluşturdukları esterlerin kaynama noktaları çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5 Metanol, etanol ve 2-propanol ve esterlerinin kaynama noktası

Alkol	Kaynama noktası (°C)	Esterinin kaynama noktası (°C)	Reaksiyon karışımının başlangıç kaynama sıcaklığı (°C)
Metanol	64.7	144	90.3
Etanol	78.5	154	88.8
2-propanol	82.3	167	86.8

Çizelge 2.5'den görüldüğü üzere metanolün kaynama noktası en küçüktür, bu sebepten oluşturduğu ester de kaynama noktası küçük olur böylece daha kolaylıkla ester distillenebilir. Bu durumda daha çok laktik asit geri kazanılabilir.

Reaktif distilasyonu etkileyen diğer bir parametre de esterleşme reaktörüne eklenen alkol miktarıdır. Alkol miktarı arttıkça reaksiyonun kaynama sıcaklığı düşmekte ve buna bağlı olarak oluşan ester miktarı da azalmaktadır. Bu da ayırma verimini düşürmektedir.

Laktik asitin reaktif distilasyonunda katalizör olarak güçlü asidik katyon değiştirici reğineler kullanılmaktadır. Güçlü asidik katyon değiştirici reğineler, kimyasal olarak güçlü bir asit gibi davranır. Reğineler, hem asit ($R-SO_3H$), hem de tuz ($R-SO_3Na$) formunda oldukça yüksek derecede iyonize olur. Güçlü asidik reğinelerin iyon değişim kapasitesi, çözeltinin pH'ından etkilenmez. Bu reğineler, deiyonizasyon için hidrojen formunda kullanılabilir. Reçine, kullanımdan sonra hidrojen formuna dönüştürülmek isteniyorsa, güçlü bir asitle rejenerasyon yapılır (<http://www.remco.com/ix.htm>, 2011). Dowex- 50 H⁺ ve Amberlit-15 sıklıkla kullanılan katalizörlerdendir. Bu katalizörler, jel formda veya katı halde kullanılabilir. Şekil 2.8'de Amberlit-15'in (<http://www.lenntech.com>, 2011), Şekil 2.9'da ise Dowex- 50 H⁺'nin görünüşü verilmiştir.



Şekil 2.8 Amberlit-15'in görünüşü



Şekil 2.9 Dowex-50 H⁺'nin görünüşü

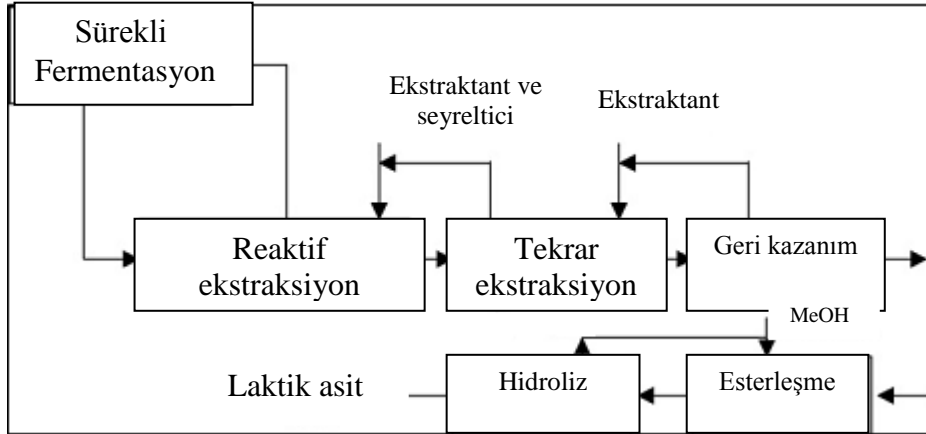
Küresel katı parçacıklardan oluşan Dowex-50 H⁺'nin her bir parçası, basit çapraz bağlı hidrokarbon iskeletinden oluşur. Hidrojen iyonları, veya diğer katyonların hidrokarbon iskeletinden tamamen ayrıştığı varsayılır (Bauman vd. 1942).

Reaktif distilasyonda, esterleşme verimini belirleyen, esterleşme reaktöründen uzaklaştırılan su miktarıdır. Bir denge tepkimesi olan esterleşme tepkimesi, suyun azalması ile ileri yani ürün yönüne doğru kaymakta ve esterleşme verimi artmaktadır. Bunun için esterleşme reaktörü uygun sıcaklıkta işletilmelidir.

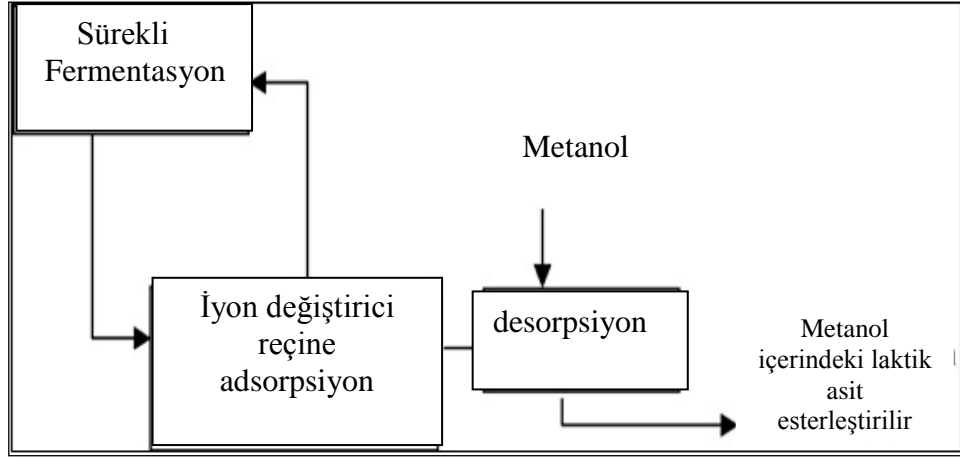
2.4.5 Olası laktik asit geri kazanım çevrimleri

Laktik asitin fermentasyon ortamı, mikroorganizmaların dışında, renk, artık şekerler, besin maddeleri ve diğer organik asitleri içermektedir. Polimerleştirilecek laktik asit elde etmek için, tüm bu safsızlıklar uzaklaştırılmalıdır. Diğer organik asitler laktik asitten, sadece esterleşme- distilasyon işlemi ile ayrıştırılabilir. Esterleşmeye tabi tutulacak fermentasyon ortamı, ön ayırma işlemleri ile artık şeker ve mikroorganizmalardan arındırılmalıdır.

Reaktif ekstraksiyon veya adsorpsiyon, fermentasyon ile birleştirilebilir. Bu şekilde, laktik asit fermentörden sürekli uzaklaştırıldığı için, ortamın pH' ını sabit tutmak için alkali eklemeye gerek kalmaz. Şekil 2.10-2.11'de fermentasyon ile eş anlı, olası ayırma prosesleri verilmiştir.

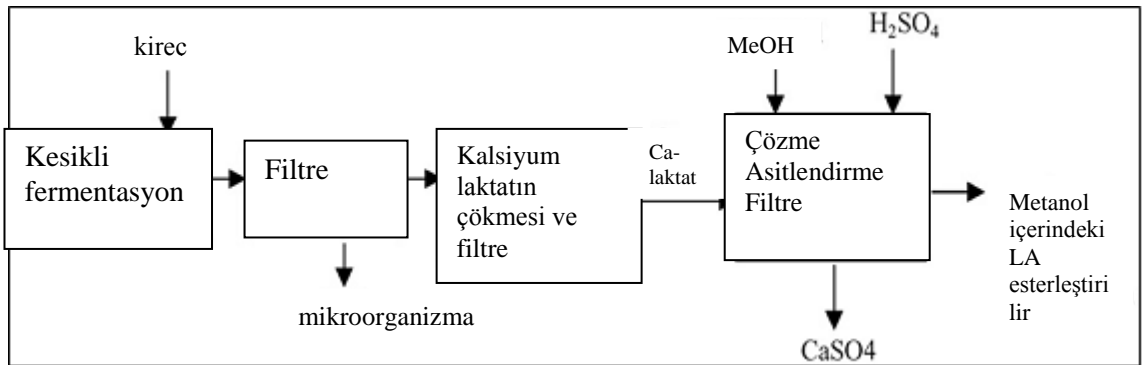


Şekil 2.10 Sürekli fermentasyon ile reaktif ekstraksiyon, geri ekstraksiyon ve reaktif distilasyon çevrimi

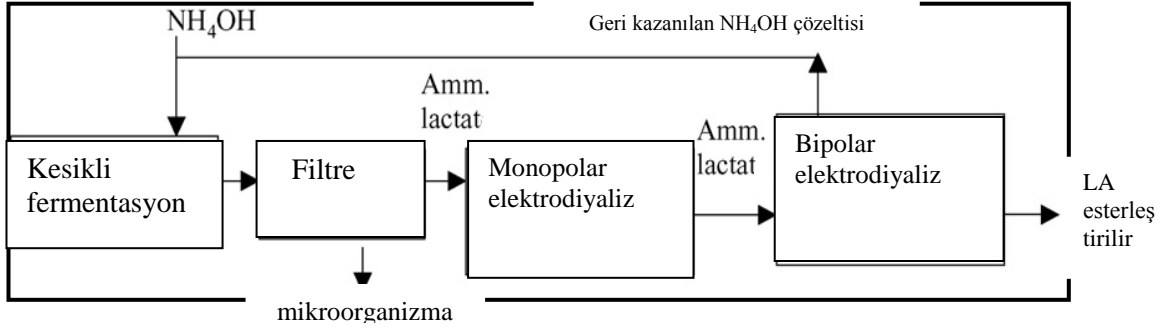


Şekil 2.11 Sürekli fermentasyon ile adsorpsiyon ve desorpsiyon, reaktif distilasyon çevrimi

Eğer kesikli fermentasyon yapılacak ise, ortamın pH' ını sabit tutmak için; kireç, sodyum karbonat veya amonyum hidroksit gibi alkaliler ortama eklenmelidir. Kireç, alkalilerin içerisinde en ucuz olanıdır. Ancak, çok miktarda kalsiyum sülfat oluşturur ve bu kalsiyum sülfat uzaklaştırılmalıdır. Alkalilerden, sodyum veya amonyum eklenerek de ortam nötralize edilebilir. Sodyum pahalı olduğu için tercih edilmez, amonyum da fermentasyonda besin maddesi olarak da kullanılır ve verimi artırır. Ortamdaki amonyum laktat monopolar elektrodiyaliz ile saflaştırılabilir ve bipolar elektrodiyaliz ile laktik asite dönüştürülebilir. Şekil 2.12-2.13'de kesikli fermentasyon ile olası laktik asit ayırma prosesleri önerilmiştir.



Şekil 2.12 Kesikli fermentasyon, kalsiyum laktatın çöktürülmesi, esterleşme ve hidroliz çevrimi



Şekil 2.13 Kesikli fermentasyon ortamına amonyum laktat eklenmesi, elektrodiyaliz ve reaktif distilasyon çevrimi

Yukarıda verilen olası ayırma proseslerini karşılaştırmak gerekirse; adsorpsiyon içeren, şekil 2.11’de verilen ayırma prosesinde ilk yatırım düşüktür ancak işletme giderleri diğerlerinden daha yüksektir. Şekil 2.10’daki ekstraksiyon içeren ayırma çevrimini şekil 2.12’de verilen çevrimle karşılaştırmak gerekirse, daha yüksek ham madde maliyeti olan şekil 2.10’daki çevrimin birim maliyeti de daha yüksektir. Şekil 2.13’de verilen son çevrim ise en yüksek yatırım maliyeti olmaktadır.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Laktik asitin sulu ortamdan reaktif ekstraksiyonla ayrılması üzerine literatürde birçok çalışma bulunmaktadır.

Choudhury vd. (1998), yaptığı çalışmada, trioktil amin (TOA) ve MIBK, oktanol, sıvı parafin seyrelticileri ile, laktik asitin reaktif ekstraksiyonunu gerçekleştirmiştir. Ayrıca organik fazdan laktik asitin geri kazanımı da çalışılmıştır. 10 ml sulu faz ve 10 ml ekstraktant, 35°C'de 48-60 saat süresince ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Sulu fazda kalan laktik asit derişimi, sulu fazın 0.5 N NaOH çözeltisi ile titre edilmesiyle bulunmuştur. Kütle denkliğinden de organik faza alınan laktik asit miktarı hesaplanmıştır. MIBK, oktanol ve sıvı parafin kullanılan deneylerde, en yüksek K_D değeri MIBK kullanıldığında elde edilmiştir. TOA/ MIBK ile pH; 2, 4 ve 6'da yapılan deneylerde en yüksek K_D değeri 4.29 olarak pH 2'de elde edilmiştir. Organik fazdaki laktik asit ise NaOH çözeltisi ile geri ekstrakte edilmiştir.

Hong vd. (1999), L- laktik asiti sulu çözeltisinden, uzun zincirli tersiyer aminlerle geri kazanmayı çalışmıştır. Tripropil amin ve trioktil aminin kullanıldığı çalışmada, seyreltici olarak 1- oktanol ve n- heptan kullanılmıştır. Belirli derişimlerde hazırlanan 10 ml sulu faz ve 10 ml organik fazın, 25 ml' lik şişede magnetik karıştırıcıda 1000 rpm ve 20°C' de 2 saat ekstraksiyonu yapılmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra sulu ve organik fazı birbirinden ayırmak için karışık fazlar 4000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiştir. Uzun ve kısa zincirli aminlerin bir arada kullanılmasının laktik asitin reaktif ekstraksiyonunda üçüncü faz oluşumunu engellediği, başlangıç laktik asit derişimi azaldıkça ekstraksiyon veriminin arttığı bulunmuştur.

Han vd. (2000) farklı amin ve seyrelticilerin ekstraksiyon kapasitelerini araştırmıştır. Triamilamin(TAA), tribütilamin(TBA), tripentilamin(TPA) ve trioktilamin(TOA)'in ekstraksiyon kapasitesi araştırılmış; seyreltici olarak da metilen klorür, kloroform, izoamil alkol, izobütil alkol ve metil izobütil keton kullanılmıştır. Çalışmada en yüksek dağılım katsayısı 9.4 ve en yüksek ekstraksiyon verimi %90.40 olarak trioktilamin

(TOA)- kloroform kullanılan sistemde elde edilmiştir. Çalışmada, reaktif ekstraksiyon ile organik faza alınan laktik asit basit distilasyon sistemi ile organik fazdan geri kazanılmıştır. Bu işlem, ekstraksiyondan sonra 100 ml organik faz ve 100 ml suyun karıştırılması ve 50°C’de damıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Seyreltici yoğuşturucudan, laktik asit de kazandan alınmıştır.

Jung vd. (2000), tri-butilamin, tri-hekzilamin, tri-oktilamin, tri-pentilamin ve 1- butanol, 2- butanol ve i- butanol seyrelticileri ile karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonunu asetik asit ve laktik asit kullanarak araştırmıştır. En yüksek dağılma katsayısı, tri-hekzilamin ve izobutanolda elde edilmiştir.

Kahya (2000), laktik asitin reaktif ekstraksiyonuna etki eden; laktik asit çözeltisinin başlangıç pH değeri ve derişimi, ekstraksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, ekstraksiyon süresi, % amin derişimi ve V_{org}/V_{sulu} faz oranı parametrelerini incelemiştir. Çalışmada amin olarak Alamin 336, seyreltici olarak da oleil alkol kullanılmıştır. Organik fazdaki laktik asit geri ekstraksiyon yöntemi ile kazanılmıştır. Organik faza NaOH ilave edilerek, laktik asit organik fazdan sodyum laktat olarak geri kazanılmıştır.

Başlangıç pH değeri 2 ve 4 olan laktik asit çözeltileri ile yapılan çalışmalarda, laktik asit çözeltisinin başlangıç pH değeri arttıkça K_D değerinin azaldığı bulunmuştur. 10 - 100 gL⁻¹ derişiminde laktik asit çözeltileri ile gerçekleştirilen deneylerde laktik asit derişiminin artması ile K_D değerinde azalma gözlenmiştir. 25°C ve 40°C’de gerçekleştirilen çalışmalarda ve sıcaklık artışı ile K_D değerinde azalma gözlenmiştir. Aynı koşullarda 50 rpm ve 150 rpm’de yapılan çalışmalarda, yüksek karıştırma hızında ve yine aynı koşullarda 5 dakika ve 30 dakika ekstraksiyon süresinde yapılan çalışmalarda 30 dakikalık ekstraksiyon süresinde daha yüksek K_D değeri bulunmuştur. Organik fazdaki Alamin 336 derişiminin artması ve de organik faz miktarının yani V_{org}/V_{sulu} oranının artması ile K_D değeri artmıştır. Yapılan optimizasyon sonucu bulunan koşullar; pH= 2.0, C_{LA0} = 21 g/L, T= 32°C, t = 20 dk, N = 120 rpm, V_{org}/V_{sulu} = 1/1, %Alamin 336= %41.5 şeklindedir.

Yankov vd. (2004), sentetik fermentasyon ortamından laktik asidin reaktif ekstraksiyonunu çalışmıştır. Laktoz, laktik asit, tuzlar, pepton, maya özütü içeren bir ortam hazırlanmış, çözeltinin başlangıç pH'ı 4.5 ile 5.8 arasına ayarlanmıştır. Eşit hacimlerde sulu ve organik faz, ortam sıcaklığında 15 dakika orbital çalkalayıcıda ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Hacimce; %30 TOA, %20 dekanol, %50 dodekan içeren organik faz sistemi kullanılmıştır. Sulu fazdaki laktik asit derişimi HPLC'de UV-dedektör ile belirlenmiş; organik fazdaki laktik asit miktarı da kütle denkliğinden hesaplanmıştır. Sentetik fermentasyon ortamının pH'ı azaldıkça dağılma katsayısının arttığı bulunmuştur.

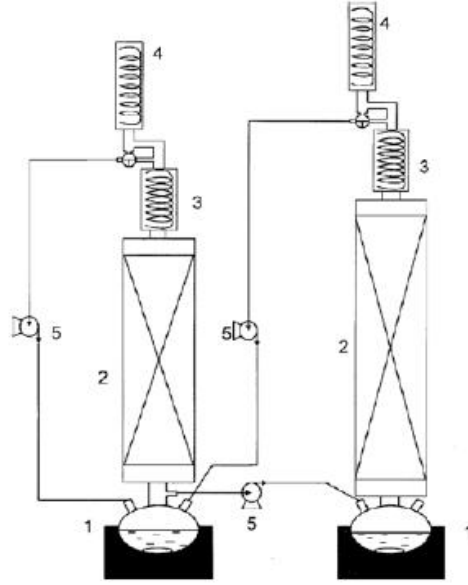
Reaktif ekstraksiyon ile ilgili literatür bilgilerini şöyle özetleyebiliriz;

- ✓ Trioktil amin, tripropil amin, triamilamin, tribütilamin, tripentilamin, alamin 336 laktik asitin reaktif ekstraksiyonunda sıklıkla kullanılan aminlerdir.
- ✓ Aminler, uygun viskozite ve derişim için seyrelticilerle birlikte kullanılmalıdır. Oktanol, heptan, kloroform, oleil alkol, metil izobütil keton sıklıkla kullanılan seyrelticilerdir.
- ✓ Sulu fazdaki laktik asit derişimi arttıkça dağılma katsayısı azalır.
- ✓ Düşük pH değerlerinde daha yüksek dağılma katsayısı elde edilir.
- ✓ Daha yüksek ayırma verimi için düşük sıcaklıkta reaktif ekstraksiyon tercih edilmelidir.

Laktik asiti diğer organik asitlerden ayırabilen ayırma yöntemi olan reaktif distilasyon ile ilgili son yıllarda yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır.

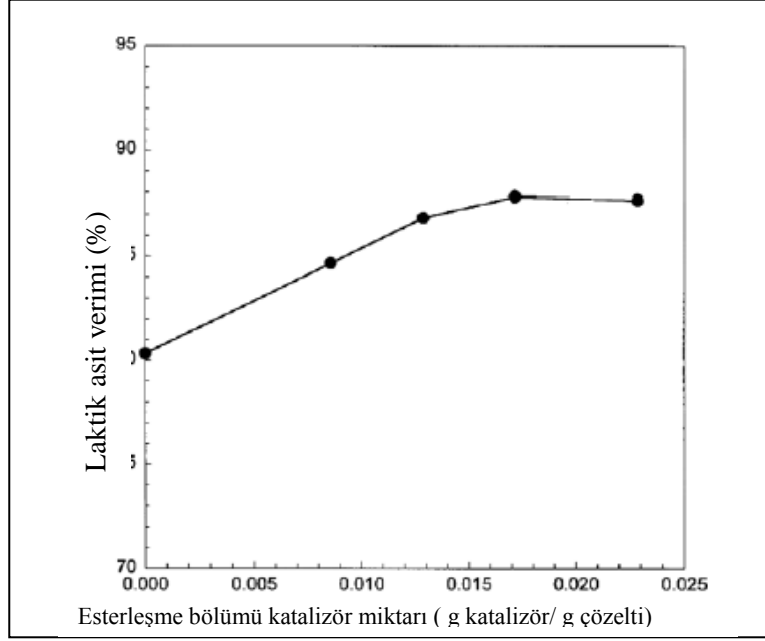
Seo vd. (1999) laktik asitin kesikli reaktif distilasyonuna etki eden; katalizör miktarı, reaktant mol oranı, laktik asit besleme derişimi, alkol türü ve kısmi yoğuşturucu sıcaklığı parametrelerini incelemiştir. İçi cam parçalarıyla doldurulmuş iki adet distilasyon kolonu, iki adet ısıtıcı, iki adet kısmi ve toplam yoğuşturucu ile pompalardan oluşan sistem kullanılmıştır. Sistem, şekil 3.1'de verilmiştir. Jel formdaki Dowex- 50 H⁺ katalizörü, deiyonize suyla yıkanıp, vakum ocakta tüm nemi giderildikten sonra kullanılmıştır. Esterleşme ve hidroliz bölümleri kolonlarından alınan örnekler

fenolftaleyn indikatörlüğünde, NaOH çözeltisi ile titre edilmiş, kolonların üst ve alt kısımlarındaki ürünler ise TCD'li Gaz Kromatografi ile analizlenmiştir. Verim, hidroliz bölümündeki ısıtıcıda bulunan laktik asit miktarının ilk başta esterleşme kısmı ısıtıcısına beslenen laktik asit miktarına oranı olarak tanımlanmıştır.

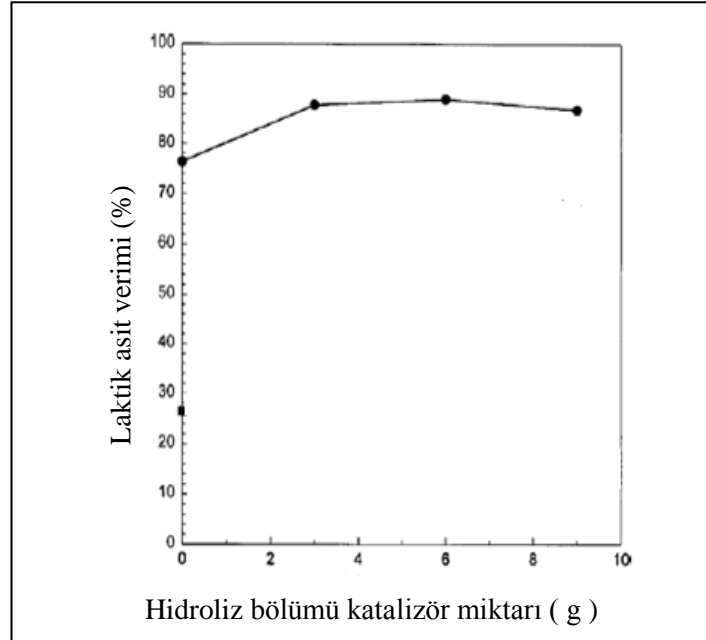


Şekil 3.1 Seo vd. (1999) çalışmasında kullanılan reaktif distilasyon sistemi
1. Isıtıcı, 2. Dolgu kolon, 3. Kısmi Yoğuşturucu, 4. Toplam Yoğuşturucu, 5. Pompa

Optimum işletme süresi 6 saat olarak belirlenen çalışmada, esterleşme reaktörüne eklenen katalizör miktarı arttıkça verimin arttığı, hidroliz bölümü katalizör miktarının ise verime etkisinin oldukça az olduğu bulunmuştur. Esterleşme reaktörü katalizör miktarının ayırma verimine etkisi şekil 3.2'de, hidroliz reaktörü katalizör miktarının ayırma verimine etkisi ise şekil 3.3'de verilmiştir.

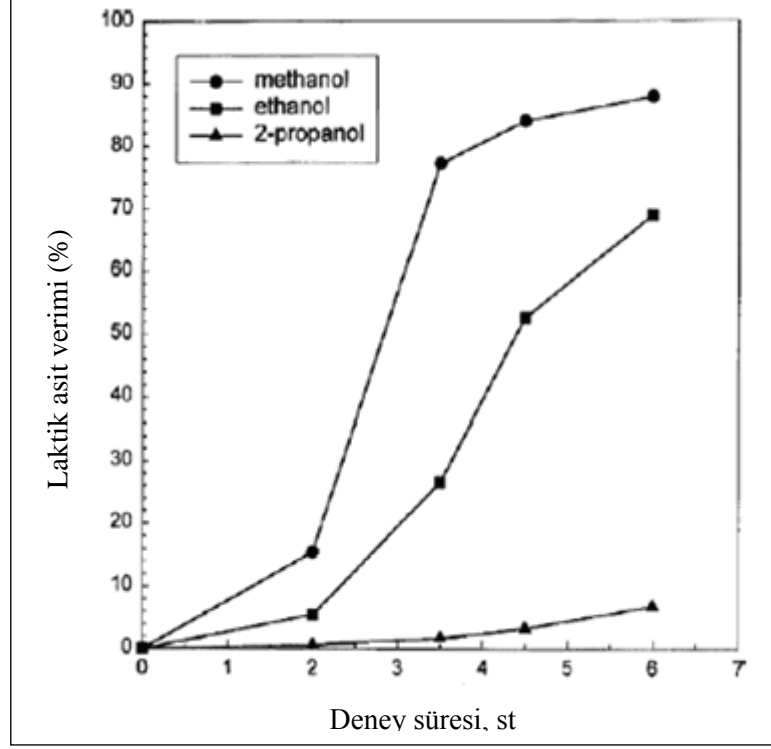


Şekil 3.2 Esterleşme reaktörü katalizör miktarının ayırma verimine etkisi, %20'lik laktik asit, LA/ MeOH: 1/2, hidroliz reaktörü 3 g katalizör



Şekil 3.3 Hidroliz reaktörü katalizör miktarının ayırma verimine etkisi, %20'lik laktik asit, LA/ MeOH: 1/2, esterleşme reaktörü 0.0171 g katalizör/ g çözelti

Ayrıca çalışmada, LA/MeOH reaktant mol oranı ve esterleşme reaktörüne beslenen laktik asitin derişimi azaldıkça verimin arttığı tespit edilmiştir. Metanol, etanol ve 2-propanol kullanılarak yapılan deneylerde en yüksek verim metanolde elde edilmiştir. Kullanılan alkollerin ayırma verimine etkisi şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4 Alkollerin ayırma verimine etkisi, %20’ lik laktik asit, LA/ Alkol: 1/2, esterleşme reaktörü 0.0171 g katalizör/ g çözelti, hidroliz reaktörü 3 g katalizör

Yine çalışmada, hidroliz bölümündeki kısmı yoğuşurucu sıcaklığının verimi etkilemediği, esterleşme bölümü kısmı yoğuşurucu sıcaklığının ise 65°C ile 75°C arasında olması gerektiği bulunmuştur. En yüksek ayırma verimi, % 90 olarak, %20 (wt)’lik laktik asit, LA/ MeOH= 1/2, esterleşme bölümü 0.0171 g katalizör/ g çözelti, hidroliz bölümü 3 g katalizör olduğu koşullarda elde edilmiştir.

Sun vd. (2006), fermentasyon ortamındaki amonyum laktatı (NH₄LA) butanol ile, SnCl₂ katalizörlüğünde damıtma kolonlu bir reaktörde esterleştirip, oluşan butil laktatı hidrolizleyerek laktik asiti geri kazanmaya çalışmıştır. Fermentasyon ortamından

mikroorganizmaların uzaklaştırılması için önce santrifüj daha sonra membran filtre kullanılmıştır. Elde edilen ortam su, artık glikoz, laktik asit, formik asit ve asetik asit içermektedir. Derişik fermentasyon ortamı ve butanol SnCl₂ varlığında esterleştirilir. Elde edilen butil laktat, ayrı bir hidroliz bölümünde, asidik katyon değiştirici reçine varlığında hidrolizlenerek, laktik asit elde edilir. Sistemde gerçekleştirilen tepkimeler aşağıdaki verilmiştir.

Esterleşme reaksiyonu

Amonyum laktat + butanol ↔ butil laktat + su.....(1)

Hidroliz reaksiyonu

Butil laktat + su ↔ laktik asit + su.....(2)

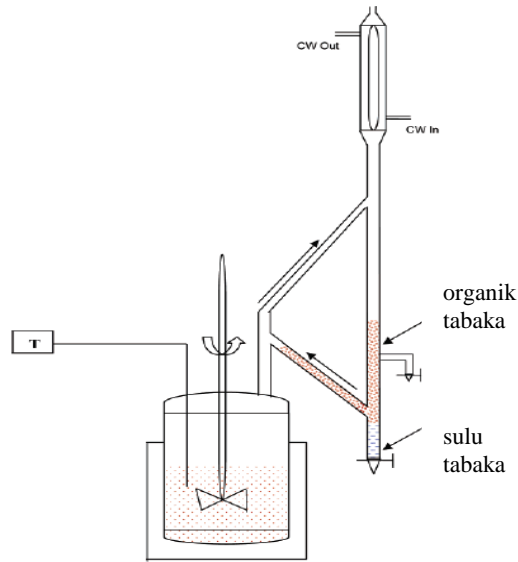
Laktik asit ve laktat tuzları HPLC’de C18 kolon kullanılarak UV dedektörde analizlenmiştir. Esterleşme bölümünde, %30 NH₄LA, %1.5 (wt) katalizör derişiminde, reaktant mol oranı n-butanol/ NH₄LA:3/1 olduğunda %87.7 verim elde edilmiştir. Hidroliz bölümünde ise %2.5 (wt) katalizör derişiminde, su/ butil laktat mol oranı 15/1 olduğunda %89.7 verim elde edilmiştir.

Kumar vd. (2006) yaptığı çalışmada kesikli sistemde laktik asitin reaktif distilasyonunu etkileyen parametreleri deneysel ve simulasyon programlarıyla incelemiştir. Sentetik laktik asit çözeltisi kullanılan deneylerde alkol olarak metanol, katalizör olarak da Amberlit-15 ön işlem uygulandıktan sonra kullanılmıştır. 5 saatlik deneyin sonunda %55 dönüşüm elde edilirken, laktik asit %34 verimle geri kazanılmıştır. Düşük reaktant mol oranında (LA/MeOH) daha yüksek verim elde edilmiş, katalizör miktarının dönüşüme etkisinin az olduğu bulunmuştur.

Kumar vd. (2006) yaptığı ikinci çalışmada kesikli sistem verilerini de kullanarak sürekli bir sistemde laktik asitin reaktif distilasyonunu gerçekleşirmiştir. Çalışmada alkol olarak metanol ve katalizör olarak Amberlit- 15 kullanılmıştır. 16-160 g/ kg laktik asit içeren seyreltik fermentasyon ortamı önce derişik laktik asit çözeltisi (600-800 g/kg)

elde etmek için buharlaştırılmıştır. Derişik laktik asit içeren çözelti ve metanol istenilen mol oranında, kaynama koşulunda, sürekli olarak geri karıştırmalı tepkime kabı (GKT)'ye beslenmiştir. GKT'de, iyon değıştirci reçine varlığında metanol ve laktik asit arasında esterleşme tepkimesi gerçekleşmiş ve metil laktat ile su oluşmuştur. Fermentasyon ortamındaki yüksek kaynama noktalı safsızlıklar GKT'den alt akım olarak alınırken; laktat, su, metanol içeren buhar akımı, reaktif distilasyon kolonuna beslenmiştir. Metil laktat, kolonun reaktif bölümünde katalizör varlığında suyla tepkimeye girerek metanol ve laktik asit elde edilmiştir. Laktik asit reaktif distilasyon ünitesinin alt ürünü olarak kazanılmıştır. Deneyler sonucu yaklaşık %85 laktik asit dönüşümü, %80 laktat verimi elde edilmiştir

Kumar vd. (2007), yaptığı çalışmada, seyreltik (%30 w/w) laktik asit çözeltisinin, kesikli reaktif distilasyon ünitesinde iyon değıştirci reçine varlığında n-butanolle esterleşmesini çalışmıştır. Su ve organik fazı birbirinden ayırmak ve de n-butanolce zengin fazı reaktöre geri beslemek için bir "Dean and Spark" aparatı kullanılmıştır. Esterleşme reaksiyonunun gerçekleştirildiği sistem şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5 Laktik asitin n-butanolle esterleşme reaksiyonunda kullanılan kesikli reaktif distilasyon sistemi

Katalizör miktarının artışı ile esterleşme hızında artış, yüksek mol oranında (BuOH/LA) daha yüksek dönüşüm gözlenmiştir. Yüksek kaynama hızının da, uzaklaştırılan su miktarını arttırdığı için laktik asit dönüşümünü de arttırdığı bulunmuştur. Dönüşüm oranının, uzaklaştırılan su miktarına oldukça bağlı olduğu bulunmuş, reaktif distilasyonda elde edilen n-bütül laktatın daha sonra hidrolizlenip saf laktik asit elde edilebileceği belirtilmiştir.

Literatürde bulunan reaktif distilasyon ile ilgili bilgileri özetlemek gerekirse;

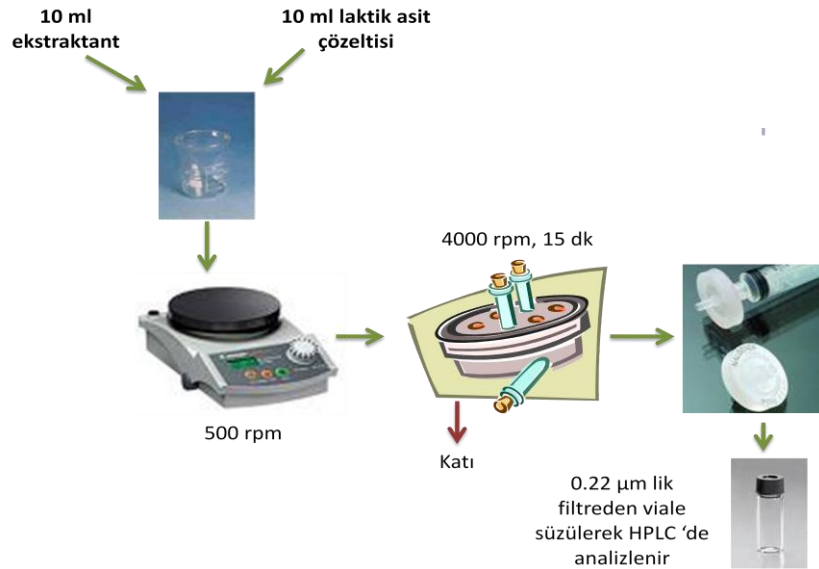
- ✓ Laktik asitin reaktif distilasyonunda, esterleşme için en sık kullanılan alkoller; metanol, propanol, etanol, butanoldur.
- ✓ Dowex- 50 H⁺ ve Amberlit-15 en çok kullanılan katalizörlerdir.
- ✓ Katalizör miktarı, reaktant mol oranı, laktik asit besleme derişimi, alkol türü ve kısmi yoğuşturucu sıcaklığı parametreleri laktik asitin reaktif distilasyonunu etkileyen parametrelerdir.
- ✓ Esterleşme reaktörüne eklenen katalizör miktarı arttıkça, verim de artmaktadır. Hidroliz reaktörüne eklenen katalizör miktarının ise verime etkisi yoktur.
- ✓ Düşük reaktant mol oranında (LA/MeOH) daha yüksek verim elde edilir.
- ✓ Kısmi yoğuşturucu sıcaklığı, 65- 75°C arasında olmalıdır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Laktik Asitin Reaktif Ekstraksiyon ile Ayrılması

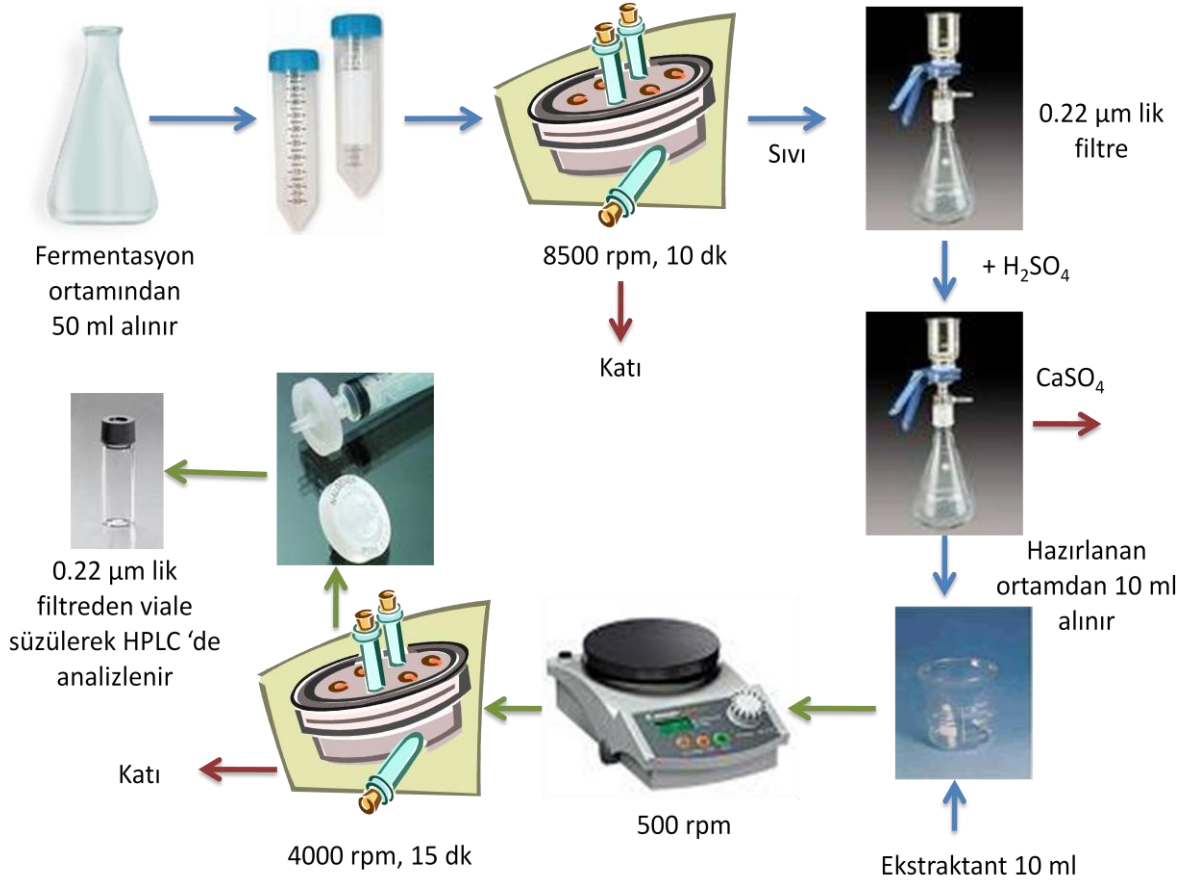
Organik faz için, tripropilamin, trioktilamin, 1-oktanol, n-heptan kullanıldığında ekstraktanttaki amin derişimi 0.001 mol/g olacak şekilde amin ve seyreltici miktarları ayarlanmıştır. Alamin 336- oleil alkol ekstraktant sistemi ile yapılan deneylerde ise %50 Alamin 336: %50 oleil alkol (w/w) oranında ekstraktant hazırlanmıştır.

Farklı derişimlerde hazırlanan 10 mL laktik asit çözeltisi ile 10 mL ekstraktant, 250 mL'lik beherde, oda sıcaklığında, 30, 60, 90 veya 120 dakika süre ile 500 rpm karıştırma hızında magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ekstraksiyon süresi bitince reaksiyon ortamları santrifüj şişelerine alınmış ve fazların ayrılması için 4000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiştir. Bu işlemden sonra üstteki organik faz ve alttaki sulu faz birbirinden ayrılmıştır. Sulu faz 0.45 µm'lik filtreden süzdükten sonra viyale alınıp içindeki laktik asit HPLC'de analizlenmiştir. Deneyin yapılışı şekil 4.1'de özetlenmiştir. Organik fazdaki laktik asit miktarı kütle denkliğinden bulunmuştur.



Şekil 4.1 Sulu çözeltisinden laktik asitin reaktif ekstraksiyon ile geri kazanımı

Fermentasyon ortamı ile ekstraksiyon için, 50 mL'lik ortam 8500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. 0.22 µm'lik filtreden süzülen fermentasyon ortamlarından örnek alınıp HPLC' de analizlenerek derişimi belirlenmiştir. Reaktif ekstraksiyon işlemi uygulanacak ortama stokiyometrik oranda H₂SO₄ eklenmiş ve ortamın pH'ı ölçülmüştür. Ancak H₂SO₄ eklenmeden de bir deney seti gerçekleştirilmiş, asitlendirmenin K_D ve ayırma verimine etkisi gözlenmiştir. 10 mL fermentasyon ortamı ve 10 mL ekstraktant (Alamin 336- oleil alkol) 250 mL'lik beherde, 500 rpm karıştırma hızında 30, 60, 90 ve 120 dakika süreyle incelenecek parametreler uygulanarak reaktif ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işlemi sonunda fazların belirgin bir şekilde ayrılması için 4000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiştir. Üstteki organik faz, laktik asiti geri kazanmak üzere ayrılırken, sulu fazda kalan laktik asit derişimi analizlenmiştir. Deneyin yapılışı şekil 4.2' de özetlenmiştir.



Şekil 4.2 Fermantasyon ortamından laktik asitin reaktif ekstraksiyon ile geri kazanımı

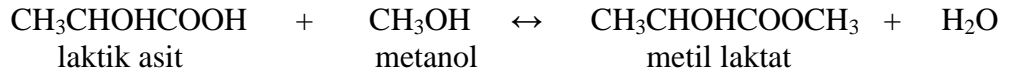
Çalışmada K_D ve % ayırma verimi sırasıyla aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$K_D = \frac{\text{organik fazdaki laktik asit derişimi(g/L)}}{\text{[sulu fazdaki laktik asit derişimi(g/L)]}}$$

$$\% \text{ Ayırma Verimi} = \frac{\text{[organik fazdaki laktik asit derişimi(g/L)]}}{\text{[başlangıç laktik asit derişimi(g/L)]}} * 100$$

4.2 Laktik Asitin Reaktif Distilasyonla Ayrılması

Esterleşme reaksiyonunda kullanılacak alkol türü, çizelge 2.5'deki verilerden yararlanılarak metanol olarak belirlenmiştir. Laktik asitin metanolla esterleşme tepkimesi aşağıda verilmiştir.

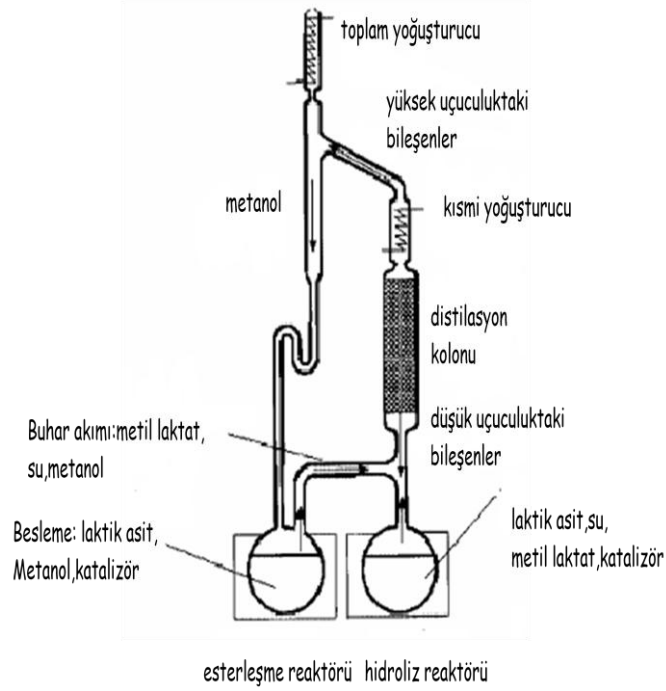


Reaktif distilasyon deneylerinden önce, laktik asitin metanolla esterleşme reaksiyonu çalışılmıştır. Bu çalışma, 250 ml'lik balona damıtma kolonu bağlanarak oluşturulan sistemde gerçekleştirilmiştir. Reaktör, elektrikle ısıtmakta ve magnetik karıştırıcı yardımıyla reaksiyon ortamı karıştırılmaktadır. Sistem, şekil 4.3'de verilmiştir. 150 ml, % 20'lik laktik asit ve katalizör Dowex-50 H^+ , reaktöre beslenmiş, istenilen sıcaklığa ulaşıncaya kadar metanol reaktöre eklenmiştir.



Şekil 4.3 Esterleşme deneyinin gerçekleştirildiği sistem

Reaktif distilasyon sisteminde esterleşme ve hidroliz bölümlerinde güçlü katyonik reçine olan Dowex-50 H⁺ kullanılmıştır. L(+)- Laktik asit (90% wt, Merck) kullanılarak istenilen derişimde laktik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Alkol olarak metanol (99.9% wt, Merck) kullanılmıştır. Kullanılan deney sistemi aşağıda şekil 4.4' de verilmiştir.



Şekil 4.4 Laktik asit reaktif distilasyon sistemi

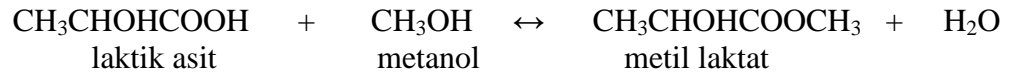
Reaktif distilasyon sistemi iki adet 500 mL'lik cam reaktör, bir distilasyon kolonu, bir kısmi bir de toplam yoğuşturucudan oluşmuştur (Kumar vd. 2006). Reaktörler elektrikle ısıtılmakta ve magnetik karıştırıcı yardımıyla reaksiyon ortamı karıştırılmaktadır. Tüm sistem cam yünü ile ısı kayıplarına karşı çok iyi yalıtılmıştır. Deneilerin gerçekleştirildiği sistem şekil 4.5'de verilmiştir. Esterleşme reaktörüne 250 mL istenilen derişimde laktik asit çözeltisi ve belirlenen miktarda katalizör beslenmiştir. Hidroliz reaktörüne de 20 mL saf su ve yine belirlenen miktarda katalizör eklenmiştir. Esterleşme reaktöründeki laktik asit çözeltisi istenilen sıcaklığa gelince (90°C) esterleşme reaktörüne metanol eklenmiştir.



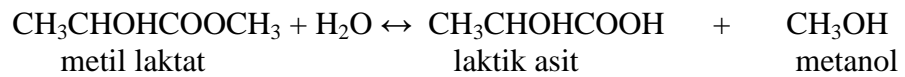
Şekil 4.5 Reaktif distilasyon deneylerinin gerçekleştirildiği sistem

Aşağıda, reaktif distilasyon sisteminde gerçekleştirilen, esterleşme ve hidroliz tepkimeleri verilmiştir.

Esterleşme



Hidroliz



Sistemde, laktik asitin metanolle esterleşmesi devam ettikçe, su ve metil laktat elde edilir. Elde edilen metil laktat, su ve reaksiyona girmemiş metanol, su ve metil laktat buharları hidroliz bölümüne geçer. Metanol ise kısmi ve toplam yoğuşturucudan geçerek esterleşme bölümü reaktörüne tekrar yollanır. Hidroliz bölümünde metil laktat laktik asite hidrolizlenir. Geri kazanılan laktik asit ve su, hidroliz bölümü geri

ısıtıcısında kalır. Reaktif distilasyonun verimli bir şekilde gerçekleşebilmesi için, kısmı yoğuşturucu, esterleşme ve hidroliz reaktörleri sıcaklıkları reaktant ve ürünlerin kaynama noktalarına göre ayarlanmıştır.

Çizelge 4.1’de reaktant ve ürünlerin kaynama noktaları verilmiştir.

Çizelge 4.1 Metanol, su ve metil laktatın kaynama noktaları

Madde	Kaynama Noktası (°C)
Metanol	64.7
Su	100
Metil Laktat	144

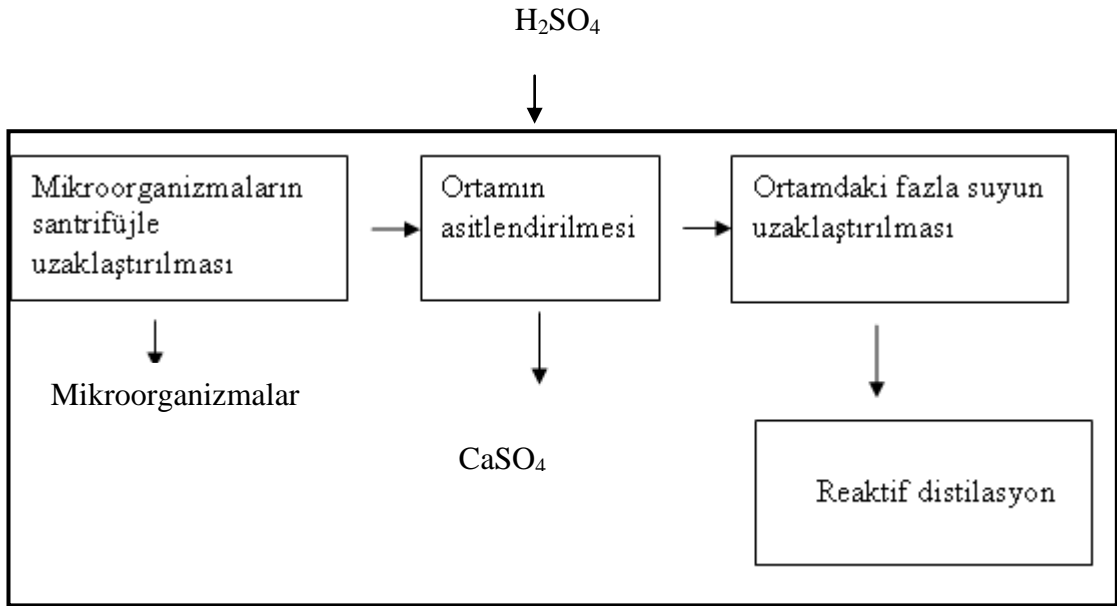
Fermentasyon ortamı ile yapılacak deneylerde fermentasyon ortamı çeşitli ön işlemlerden geçirilmelidir. Fermentasyon ortamı 8500 rpm’de 10 dakika santrifüjlenerek fermentasyon sıvısı alınmıştır. 0.22 µm’lik filtreden süzülen fermentasyon ortamlarından örnek alınıp HPLC’de analizlenerek derişimi belirlenmiştir. Derişimi belirlenen ortama stokiyometrik oranda H₂SO₄ eklenmiş, böylece laktat halinde bulunan laktik asit serbest hale gelmiştir. Laktik asit serbest hale gelirken CaSO₄ atığı oluşmuştur. Fermentasyon ortamı bu atıktan vakum sisteminde süzülerek ayrılmıştır.

Fermentasyon ortamındaki su, şekil 4.6’da görülen damıtma düzeneği ile deriştirilerek uzaklaştırılmıştır.



Şekil 4.6 Fermantasyon ortamı deriştirme düzeneği

Laktik asitin fermentasyon ortamından reaktif distilasyon ile ayrılması Şekil 4.7'de özetlenmiştir.



Şekil 4.7 Fermantasyon ortamı ile reaktif distilasyon

Çalışmada esterleşme dönüşümü, hidroliz dönüşümü ve ayırma verimi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Esterleşme dönüşümü} = (C_{LA0} - C_{LA \text{ est}}) / C_{LA0} \dots \dots \dots (1)$$

$$\% \text{ Hidroliz dönüşümü} = C_{LA \text{ hid}} / (C_{LA0} - C_{LA \text{ est}}) \dots \dots \dots (2)$$

$$\% \text{ Ayırma verimi} = m_{LA \text{ hid}} / m_{LA0} \dots \dots \dots (3)$$

Burada ;

$C_{LA \text{ est}}$: Esterleşme reaktöründe kalan laktik asit derişimi (g/L)

C_{LA0} : Başlangıçta esterleşme reaktöründeki laktik asit derişimi (g/L)

$C_{LA \text{ hid}}$: Hidroliz reaktöründe kalan laktik asit derişimi (g/L)

$m_{LA \text{ hid}}$: Hidroliz reaktöründe kalan laktik asit miktarı (g)

m_{LA0} : Başlangıçta esterleşme reaktöründeki laktik asit miktarı (g)

Hidroliz ve esterleşme reaktörlerindeki laktik asit miktarları, reaktörlerde kalan laktik asit derişimi ve reaksiyon sonundaki hacim miktarlarının çarpılması ile aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır.

$$m_{LA \text{ hid}} = C_{LA \text{ hid}} * V_{\text{hid}} \dots \dots \dots (4)$$

$$m_{LA \text{ est}} = C_{LA \text{ est}} * V_{\text{est}} \dots \dots \dots (5)$$

Burada ;

V_{hid} : hidroliz reaktöründe kalan hacim (ml)

V_{est} : esterleşme reaktöründe kalan hacim (ml)

4.3. Analiz Sistemi

Laktik asit analizleri HPLC cihazı ile yapılmıştır. Phenomenex C18 kolonu ile yapılan analizlerin koşulları çizelge 4.2’de verilmiştir.

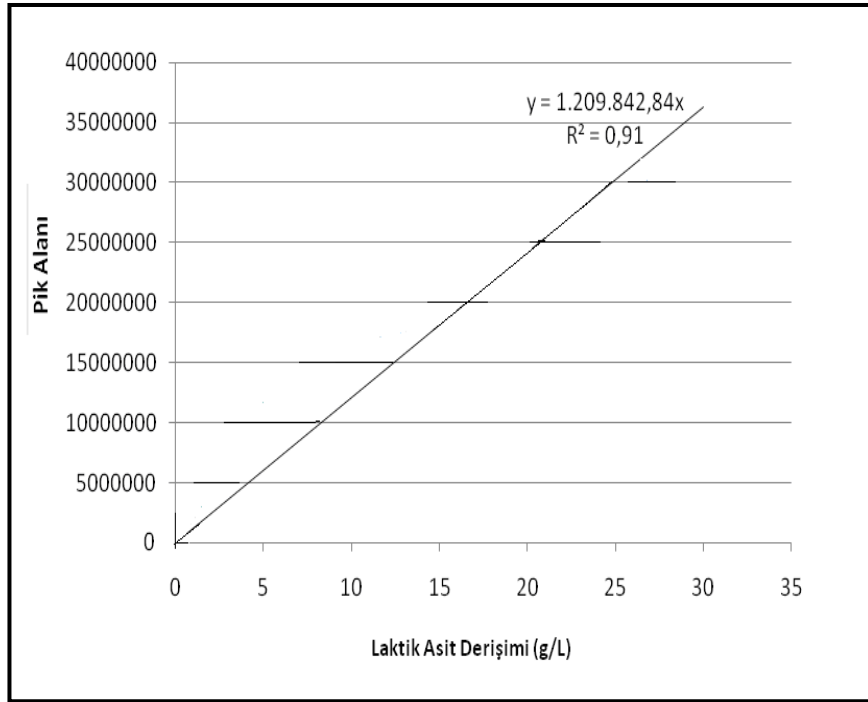
Çizelge 4.2 HPLC, laktik asit analiz koşulları

Kolon	Taşıyıcı Faz	Akış Hızı	Enjeksiyon Hacmi	Kolon Sıcaklığı	Dedektör
Phenomenex C18 (250*4.0 mm)	0.01 M H ₂ SO ₄ / Su	0.7 mL/min	10 µL	-	UV 210 nm

4.3.1 Laktik asit kalibrasyon doğrusunun oluşturulması

Kalibrasyon doğrusunun oluşturulabilmesi için L(+) laktik asit (Merck) ile 5, 10, 15, 30 g/L derişimlerinde laktik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Çizelge 4.1’de verilen koşullarda 5 g/L laktik asit çözeltilisinin Phenomenex C18 kolonunda yapılan analizi sonucu elde edilen kromatogram EK 1’de verilmiştir.

Standart laktik asit çözeltilerinin Phenomenex C18 kolonunda gerçekleştirilen analizleri sonucunda oluşturulan kalibrasyon doğrusu şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8 Phenomenex C18 kolonunda oluşturulan laktik asit kalibrasyon doğrusu

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada amaç, peynir suyundan fermentasyonla üretilen laktik asiti, fermentasyon ortamından, biyobozunur bir polimer olan polilaktik asit üretiminde kullanılacak derecede saf halde ayırmaktır. Öncelikle ayırma yöntemleri olarak, reaktif ekstraksiyon ve reaktif distilasyon belirlenmiştir. Reaktif ekstraksiyonda ayırma verimini etkileyen, amin ve seyreltici türü, pH ve sıcaklık etkisi parametreleri incelenmiştir. Reaktif distilasyon sisteminde ise sentetik laktik asit çözeltisi kullanılarak LA/ MeOH reaktant mol oranı, katalizör miktarı, katalizöre ön işlem ve rejenerasyon uygulama, katalizör türü, kısmi yoğuşturucu sıcaklığı, laktik asit derişimi parametreleri incelenmiştir. Fermentasyon ortamına ön işlem uyguladıktan sonra elde edilen optimum koşullarda, reaktif distilasyon uygulanmıştır.

5.1 Laktik Asitin Reaktif Ekstraksiyonla Ayrılması

5.1.1 Sentetik laktik asit çözeltisi ile reaktif ekstraksiyon

5.1.1.1 Amin-seyreltici etkisi

Laktik asitin sulu ortamdan reaktif ekstraksiyonla geri kazanımında en yüksek dağılma katsayısı ve % ayırma verimini elde etmek için kullanılan amin ve seyrelticiler çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Reaktif ekstraksiyonda kullanılan amin ve seyrelticiler

Amin	Seyreltici
TPA-TOA (0.2:0.8) (w/w)	1-oktanol- n-heptan (3:7) (w:w)
TPA	1-oktanol
TOA	1-oktanol

Çizelge 5.1 Reaktif ekstraksiyonda kullanılan amin ve seyrelticiler (devam)

TPA	n-heptan
TOA	n-heptan
TPA	1-oktanol- n-heptan (3:7) (w/w)
TOA	1-oktanol- n-heptan (3:7) (w:w)
Alamin 336	Oleil alkol

Ön deneme olarak Alamin 336-oleil alkol ekstraksiyon sistemi kullanılarak 30 dakika süre ile gerçekleştirilen deney sonuçları aşağıda çizelge 5.2’de sunulmuştur. Sulu fazdaki laktik asit derişimine bağı olarak yaklaşık %80 ayırma verimi gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.2 Laktik asitin sulu ortamdan Alamin 336-oleil kullanılarak reaktif ekstraksiyon ile geri kazanımı

Amin	Seyreltici	Sulu faz laktik asit derişimi(g/L)	Organik faz laktik asit derişimi(g/L)	K_D	% Ayırma Verimi
Alamin 336	Oleil alkol	10.1	39.9	3.95	80
Alamin 336	Oleil alkol	11.13	38.87	3.5	77.8

Yine literatürde sıkça kullanılmış olan ve karboksilik asitler için yüksek dağılma katsayısına sahip olduğu bilinen TPA ve TOA; 1-oktanol ve n-heptan seyrelticileri kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. 50 g/L derişimindeki laktik asit çözeltisi kullanılarak 120 dakika süre ile gerçekleştirilen deneyler sonuçları aşağıdaki çizelge 5.3’de sunulmuştur

Çizelge 5.3 Laktik asitin sulu ortamdan TPA,TOA, n-heptan, 1-oktanol kullanılarak reaktif ekstraksiyon ile geri kazanımı

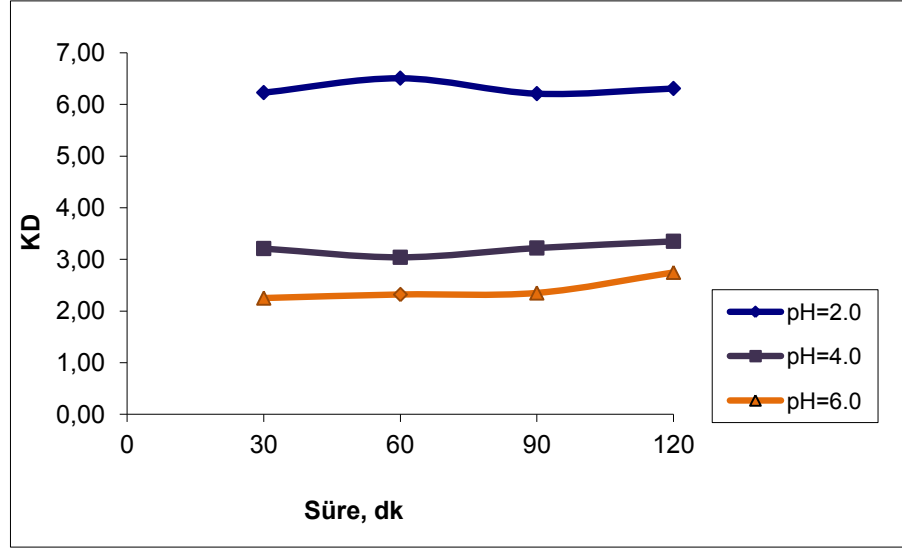
Kullanılan amin	Kullanılan seyreltici	Sulu faz laktik asit derişimi (g/L)	Organik faz laktik asit derişimi(g/L)	K_D	% Ayırma Verimi
TPA-TOA (0.2:0.8) (w/w)	1-oktanol-n-heptan (3:7) (w:w)	43.02	6.98	0.16	13.96
TPA	1-oktanol	42.79	7.21	0.17	16.85
TPA	n-heptan	41.32	8.68	0.21	21.01
TOA	n-heptan	31.99	18.01	0.56	36.02
TPA	1-oktanol n-heptan (3:7) (w:w)	39.96	10.04	0.25	20.1
TOA	1-oktanol n-heptan (3:7) (w:w)	16.91	33.09	1.95	66.18

Her iki çizelgeden de açıkça görüldüğü gibi K_D değerleri ve ayırma verimleri Alamin 336-oleil alkol sistemi kullanıldığında daha yüksek elde edilmiştir. Bundan dolayı literatürde de çok sık kullanılmış olan “Alamin 336-oleil alkol” amin ve seyreltici sistemi seçilmiş ve diğer parametrelerin etkisi bu sistem için değerlendirilmiştir.

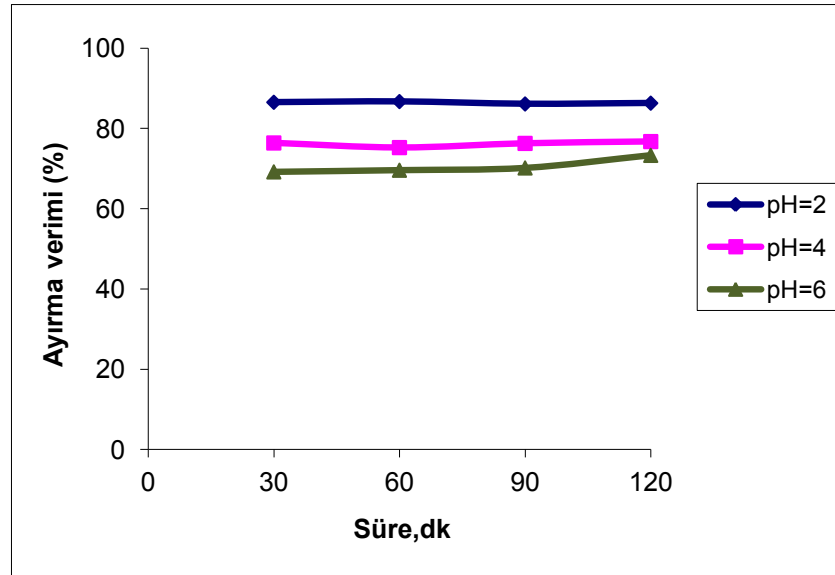
5.1.1.2 pH Etkisi

Fermentasyon ortamından laktik ayırmak için gerçekleştirilecek deneylere de yol gösterici olması için sentetik laktik asit çözeltisinin pH'ı laktik asitin pK_A değerinin (3.86) alt ve üst değerlerine ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. 40 g/L derişiminde hazırlanan laktik asit çözeltisinin pH'ı 0.1 ve 2 N'lik NaOH ve 0.1 N'lik HCl çözeltileri kullanılarak 2, 4 ve 6'ya ayarlanmıştır. İncelenen pH değerlerinde K_D değerinin pH ile değişimi de şekil 5.1'de verilmiştir.

Şekil 5.1'den de görüldüğü gibi yukarıdaki açıklamalara paralel olarak düşük pH'larda daha yüksek K_D ve ayırma verimleri elde edilmiştir.



Şekil 5.1 pH =2, 4 ve 6 olan sentetik laktik asit çözeltileri için zaman- K_D değerleri



Şekil 5.2 pH =2, 4 ve 6 olan sentetik laktik asit çözeltileri için zaman- ayırma verimi değerleri

pH reaktif ekstraksiyonu önemli ölçüde etkileyen bir parametredir. 60 dakikalık ekstraksiyon süresinde pH değeri 2 olduğunda K_D 6.53, ayırma verimi % 86.72 iken, pH 6 olduğunda K_D 2.32'ye, ayırma verimi de % 69.92'ye düşmektedir. Asitlerin sulu

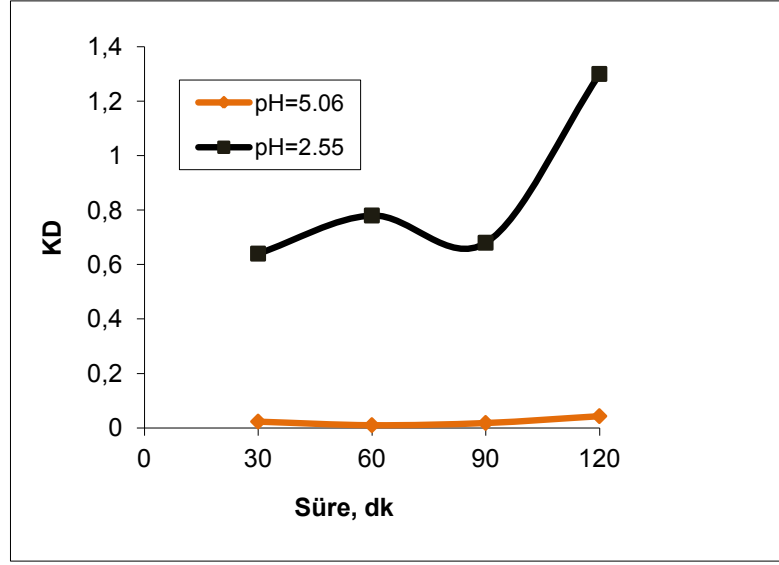
çözeltilerinde oluşturdukları tepkime bir denge tepkimesidir. pH değeri düşük olduğunda, hidrojen iyonları derişimi yüksektir ve tepkime ayrışmayan asit yönüne doğru kayar. Bu nedenle, düşük pH'lı ortamlarda, iyonlarına ayrışmayan asit miktarı daha fazladır ve amin ile ekstrakte edilen laktik asit miktarı daha fazla olur. Bulunan sonuçlar, Choudhury vd. (1998) ve Kahya 2000 çalışmalarındaki sonuçlarla uyumludur.

5.1.2 Fermentasyon ortamı ile reaktif ekstraksiyon

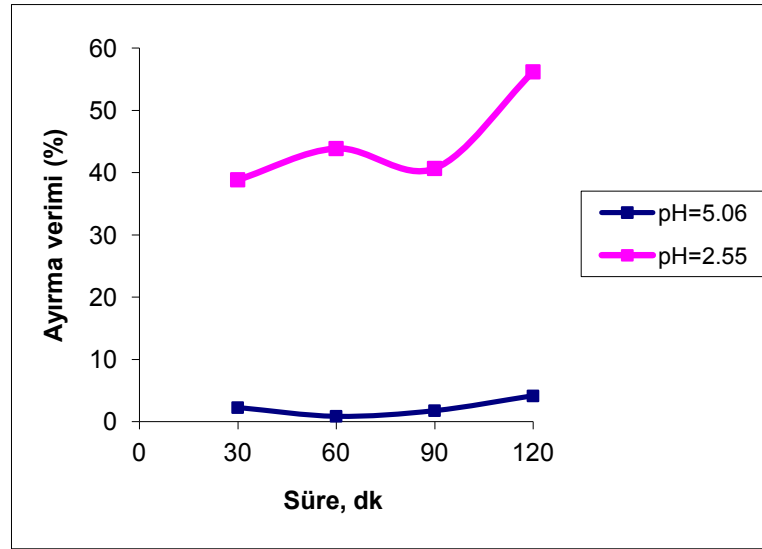
5.1.2.1 pH etkisi

Deneyle asitlendirilmiş ve asitlendirilmemiş fermentasyon ortamları ile gerçekleştirilmiştir. Laktik asit derişimi 44.69 g/L olan fermentasyon ortamına H₂SO₄ ekmeden oda sıcaklığında (T=20°C) reaktif ekstraksiyon gerçekleştirilmiş ve sonuçlar EK 2, Çizelge 1'de verilmiştir. Asitlendirilmemiş fermentasyon ortamının pH'ı 5.06 olarak ölçülmüştür.

Laktik asit derişimi 50.47 g/L olan fermentasyon ortamına stokiyometrik oranda H₂SO₄ eklenmiş ve pH değeri 2.55'e düşmüştür. Sonuçlar EK 2, Çizelge 2' de verilmiştir. Asitlendirilmiş ve asitlendirilmemiş fermentasyon ortamları ile oda sıcaklığında gerçekleştirilen deney sonuçları şekil 5.3 -5.4'de sunulmuştur.



Şekil 5.3 Asitlendirilmemiş ve asitlendirilmiş fermentasyon ortamı için K_D değerleri



Şekil 5.4 Asitlendirilmemiş ve asitlendirilmiş fermentasyon ortamı için ayırma verimi

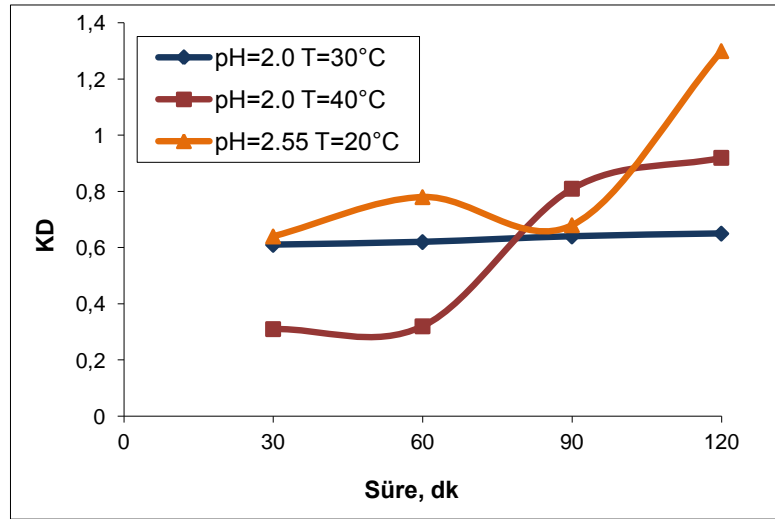
Yukarıdaki şekillerden de görüldüğü üzere fermentasyon ortamının asitlendirilmesiyle pH değeri düşmüş, K_D dağılma katsayısı da yaklaşık 30 kat, ayırma verimi ise 15 kat artmıştır. Fakat fermentasyon ortamı kullanılarak yapılan ayırmada sentetik laktik asit çözeltisi kullanıldığı duruma göre daha düşük K_D ve ayırma verimi elde edilmiştir. 120. dakikada ve pH 2’de sentetik laktik asit çözeltisi kullanıldığında ayırma verimi %86.32

iken fermentasyon ortamında pH 2.55'de %56.21'dir. Bunun nedeni, fermentasyon ortamında bulunan; protein, besin maddeleri ve diğer organik asitlerin reaktif ekstraksiyonun verimini düşürmesidir.

5.1.2.2 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın fermentasyon ortamından laktik asitin geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla T=20, T=30 ve T=40°C'da deneyler gerçekleştirilmiştir.

Laktik asit derişim 36.07 g/L olan fermentasyon ortamına stokiyometrik oranda H₂SO₄ eklenip pH değeri 2.00'ye düşürülmüştür. 30°C ve 40°C'da gerçekleştirilen deneylerin sonuçları EK 3'de sırasıyla çizelge 3.1-3.2'de verilmiştir. pH 2'de ayırma verimleri sıcaklığın artmasıyla ilk 60 dakikada azalmasına rağmen daha sonraki sürelerde bir miktar artmıştır. Bu durumda değişimin çok fazla olmadığı söylenebilir. T= 20, 30 ve 40°C için elde edilen K_D değerleri şekil 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.5 T=20, 30 ve 40°C için zaman- K_D değerleri

Şekil 5.5'den de görüldüğü üzere düşük sıcaklıklarda daha yüksek K_D değerleri elde edilmiştir ancak sıcaklık etkisi, pH etkisi kadar kuvvetli değildir. Burada elde edilen en

yüksek K_D değeri oda sıcaklığı olan 20°C 'dir. Yüksek ayırma verimi ve K_D elde etmek için reaktif ekstraksiyon düşük sıcaklık ve düşük pH (< 3.86)' da gerçekleştirilmelidir.

Reaktif ekstraksiyon yönteminde, amin ve seyreltici olarak %50 Alamin 336: %50 oleil alkol (w:w) kullanıldığında 2 saat süre ve pH 2'de sentetik laktik asit çözeltisi ile elde edilen en yüksek ayırma verimi %86.32 iken fermentasyon ortamında pH 2.55'de %56.21'dir. Organik faza alınan laktik asitin geri ekstraksiyonu organik faza NaOH çözeltisi eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Fakat bu çalışmalarda geri ekstraksiyon verimi oldukça düşüktür (%45). İleri ve geri ekstraksiyon verimlerinin düşük olması ve sodyum laktat olarak geri kazanılabilen laktik asitten, saf laktik asit elde edilebilmesi için ilave bir ayırma işlemine ihtiyaç olması sebebiyle reaktif distilasyon sistemi ile çalışmalara devam edilmiştir.

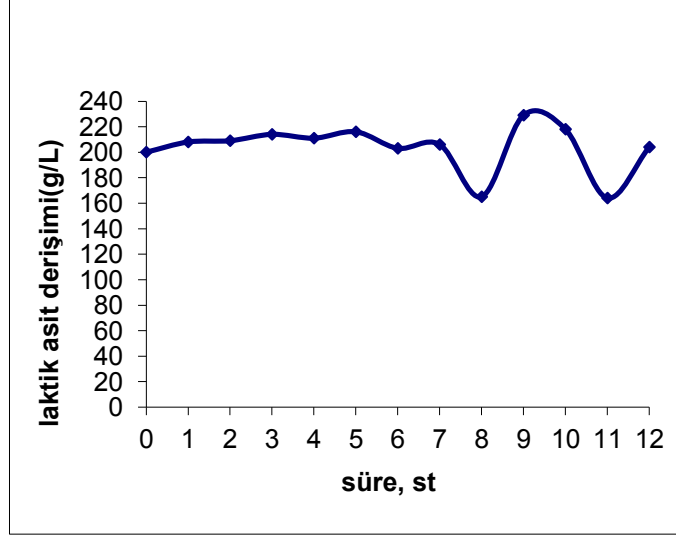
5.2 Laktik Asitin Reaktif Distilasyonla Ayrılması

Laktik asit, düşük uçuculuğu sebebiyle distilasyon ile fermentasyon ortamından ayrılamaz. Bu sebepten esterleşme reaksiyonu ile uçucu bir esterine dönüştürülmelidir. Elde edilen bu ester ürünü, daha sonra hidrolizlenerek saf laktik asit elde edilir. Ancak, esterleşme ve hidroliz reaksiyonları, aynı anda ve tek bir sistemde gerçekleştirilirse, dönüşüm ve seçicilik artar. Reaktif distilasyon sistemi ile, esterleşme ve hidroliz reaksiyonlarını aynı anda gerçekleştirerek, tek bir aşamada, laktik asitin ayrılması amaçlanmıştır.

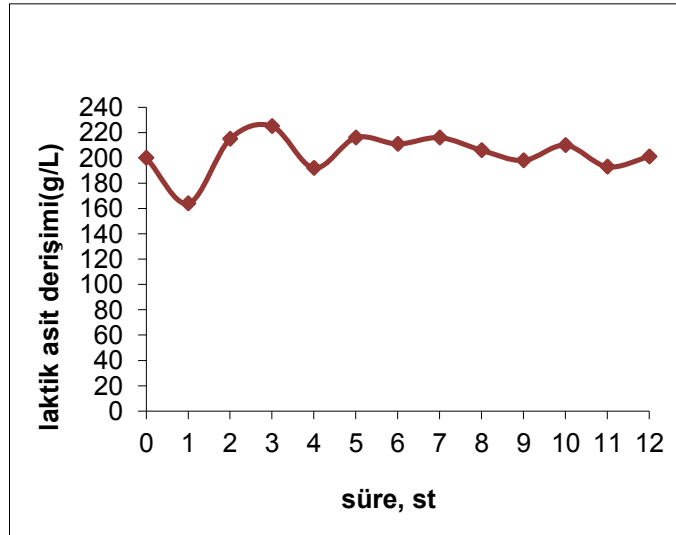
5.2.1 Laktik asitin esterleşmesi

Reaktif distilasyon sistemine geçmeden önce, laktik asitin metanolla esterleşmesi çalışılmış, esterleşme denge dönüşümü ve verimi araştırılmıştır. 12 saat yapılan deneylerde her saat örnek alınmış ve esterleşmeyen laktik asit miktarı HPLC'de analizlenmiştir. İlk deneyde laktik asit çözeltisinin sıcaklığı 90°C 'ye ulaşınca reaktöre metanol eklenmiş, ikinci deneyde ise laktik asit çözeltisinin sıcaklığı 60°C 'ye ulaşınca

reaktöre metanol eklenmiştir. İlk deneye ait, zamanla laktik asit derişimi grafiği Şekil 5.6'da, ikinci deneye ait zamanla laktik asit derişimi grafiği ise Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.6 Laktik asitin metanolla esterleşmesi, dönüşmeyen laktik asit derişiminin zamanla değişimi, %20'lik LA, LA/MeOH:1/1, 0.015 g katalizör/ g çözelti, $T_{ilk}=90^{\circ}C$



Şekil 5.7 Laktik asitin metanolla esterleşmesi, dönüşmeyen laktik asit derişiminin zamanla değişimi, %20'lik LA, LA/MeOH:1/1, 0.015 g katalizör/ g çözelti, $T_{ilk}=60^{\circ}C$

Burada da, yukarıda olduğu gibi laktik asit derişiminde belirgin bir azalma olmadığı gör÷lmektedir. Bunun sebebinin, bir denge tepkimesi olan esterleşmenin, ortamdaki su varlığında, ürün yönüne doğru ilerleyememesi olduğu düşün÷lmektedir. Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde, esterleşme tepkimesi, distilasyon ve hidroliz tepkimesinin eşanlı gerçekleştirildiği reaktif distilasyon deneylerine geçilmiştir.

5.2.2 Sentetik laktik asit çözeltisi ile reaktif distilasyon

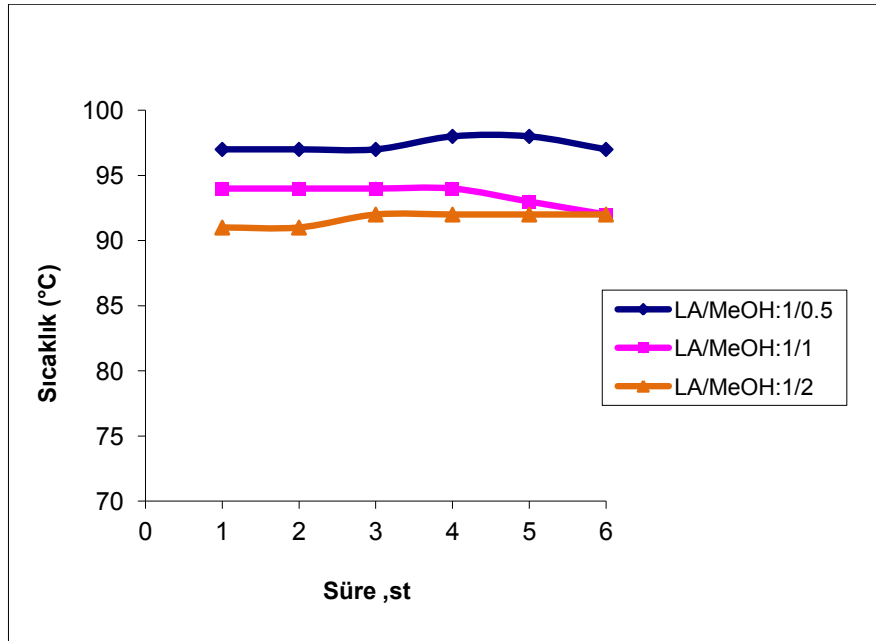
Çalışmada alkol olarak metanol (%99.9, Riedel de Haen), katalizör olarak da Dowex-50 H⁺ (Fluka) ve Amberlit-15 (Sigma Aldrich) katalizörleri kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen ön denemeler sonucu, reaktif distilasyon sisteminin ısı kayıplarına karşı yalıtımının ayırma verimini büyük ölçüde etkilediği bulunmuştur. Yine yapılan ön çalışmalarda kısmi yoğuşturucu sıcaklığının metanol buharlarının geçmesine izin verecek ancak su ve metil laktatın (T_{KN}=64.7°C) yani yüksek uçuculuktaki maddelerin yoğuşmasını sağlayacak bir sıcaklık olan ~70°C olmasına ve deney boyunca bu sıcaklıkta sabit kalmasına karar verilmiştir. Ancak çalışmanın ilerleyen bölümlerinde kısmi yoğuşturucu sıcaklığının da ayırma verimine etkisi de incelenmiştir. Çalışmada ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış katalizörler kullanılmıştır. Ön işlem uygulaması, katalizörün neminin uzaklaştırılması için deiyonize suyla yıkayıp vakum etüvünde 6-7 saat kurumaya bırakılması gerçekleştirilmiştir. Ancak hidroliz bölümünde kullanılan katalizör reaksiyonun zaten su varlığında gerçekleşmesinden dolayı kurutma işlemine tabi tutulmamıştır. Ön işlem uygulanmış katalizör sadece esterleşme reaktöründe kullanılmıştır. Reaktif distilasyona etki eden parametreler incelenirken Dowex-50 H⁺ kullanılmıştır. Daha sonra, Dowex-50 H⁺ ve Amberlit-15 katalizörleri ile aynı koşullarda deneyler yapılmış ve iki katalizörün verimi karşılaştırılmıştır.

5.2.2.1 LA/MeOH mol oranı

LA/ MeOH yani reaktant mol oranının ayırma verimine etkisini incelemek için 0.02 g katalizör/g çözelti ön işlem uygulanmamış katalizör ile, LA/MeOH: 1/0.5, 1/1, 1/2, reaktant mol oranı ile deneyler gerçekleştirilmiştir. EK 4, Çizelge 1’de incelenen LA/MeOH mol oranlarında bulunan esterleşme, hidroliz ve ayırma verimleri verilmiştir.

Şekil 5.8’de farklı LA/ MeOH mol oranlarında esterleşme reaktöründeki sıcaklık değişimi verilmiştir.

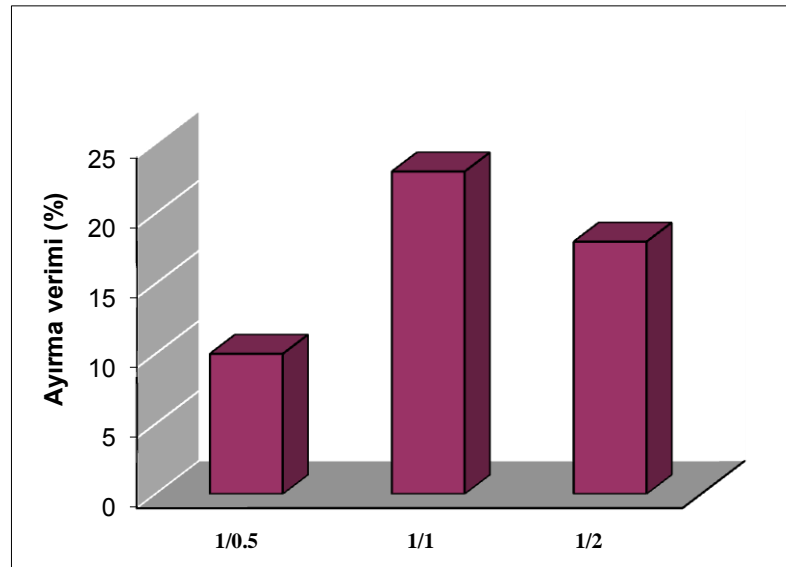


Şekil 5.8 Esterleşme reaktörü sıcaklığını zamanla değişimi % 20 LA, esterleşme kısmı 0.02 g katalizör(ön işlemsiz)/g çözelti, $T_{\text{kısmi yoğuşturucu}} = 70^{\circ}\text{C}$, hidroliz reaktörü 3 g katalizör

Şekil 5.8’den de görüldüğü gibi esterleşme reaktörüne beslenen metanol miktarı arttıkça reaksiyon karışımının kaynama sıcaklığı düşmektedir. Aynı zamanda MeOH miktarının artması esterleşme dönüşümünü azaltmıştır (EK 4, Çizelge 1). Bunun nedeni esterleşme reaktörünün sıcaklığının düşmesi ile birlikte esterleşme reaksiyonunun dönüşümünün azalmasıdır. Bu sonuçlar Seo vd. (1999)’nın yaptığı çalışmada bulunduğu sonuçlar ile

uyumludur. Seo vd. (1999), yaptığı çalışmada reaktant mol oranı (LA/MeOH) azaldıkça laktik asit veriminin arttığını bulmuştur. Reaktant mol oranındaki azalış yani metanol miktarının az olmasıyla esterleşme dönüşümü artmış ve reaksiyona girmemiş metanol miktarı azalmıştır. Böylece ortamda metanol miktarının az olmasıyla reaksiyon karışımının kaynama sıcaklığı artmıştır. Daha yüksek kaynama sıcaklığı, daha fazla metil laktat oluşturur.

Şekil 5.9'da LA/MeOH mol oranının ayırma verimine etkisi verilmiştir. Görüldüğü gibi en yüksek ayırma verimi % 24 olarak LA/MeOH 1/1'de elde edilmiştir.



Şekil 5.9 LA/MeOH mol oranının ayırma verimine etkisi, % 20 LA esterleşme kısmı 0.02 g katalizör(ön işlemsiz)/g çözelti, $T_{\text{kısmi yoğuşturucu}} = 70^{\circ}\text{C}$, hidroliz 3 g katalizör

5.2.2.2 Katalizöre ön işlem uygulanması

Katalizöre ön işlem uygulanmasının ayırma verimine etkisi incelenmiştir. Çizelge 5.4'de aynı koşullarda gerçekleştirilen ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış katalizörle yapılan deney koşulları ve esterleşme, hidroliz, ayırma verimleri verilmiştir.

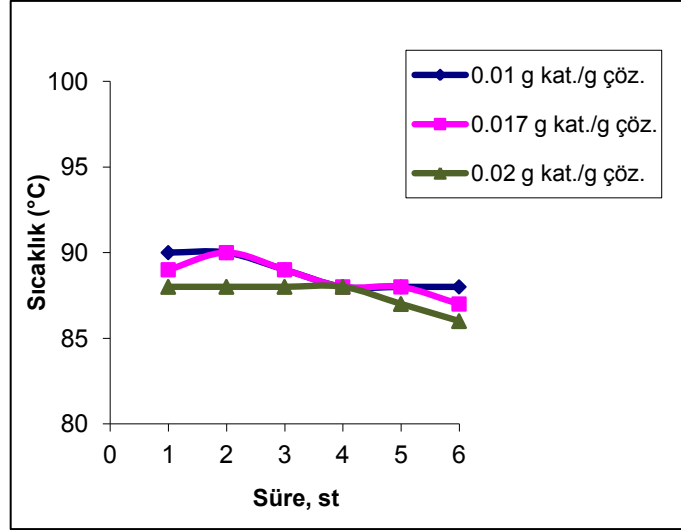
Çizelge 5.4 Ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış katalizör, % 20 LA

	LA/MeOH oranı	Esterleşme reaktörü katalizör miktarı (g kat./g çöz.)	Hidroliz reaktörü katalizör miktarı (g kat.)	Esterleşme dönüşümü (%)	Hidroliz dönüşümü (%)	Ayırma Verimi (%)
Ön İşlemsiz	1/2	0.017	3	24	37	15
Ön İşlemlili	1/2	0.017	3	46	84	32

Katalizöre ön işlem uygulanması esterleşme dönüşümünü ve ayırma verimini belirgin bir biçimde arttırmaktadır (Çizelge 5.4) Bunun nedeni kurutma işlemi sonucu nem uzaklaştığı için, bir denge tepkimesi olan esterleşme tepkimesi, ortamdaki su miktarının azalmasıyla ileri yöne kaymasıdır. Ayrıca yine kurutma işlemi sonucu katalizörde gerçekleşen nem kaybı sonucu daha fazla miktarda katalizörün reaktöre eklenmekte, daha fazla katalizör eklenmesiyle verim de artmaktadır. Bundan sonraki deneylerde esterleşme reaktöründe kurutulmuş katalizör kullanılmıştır.

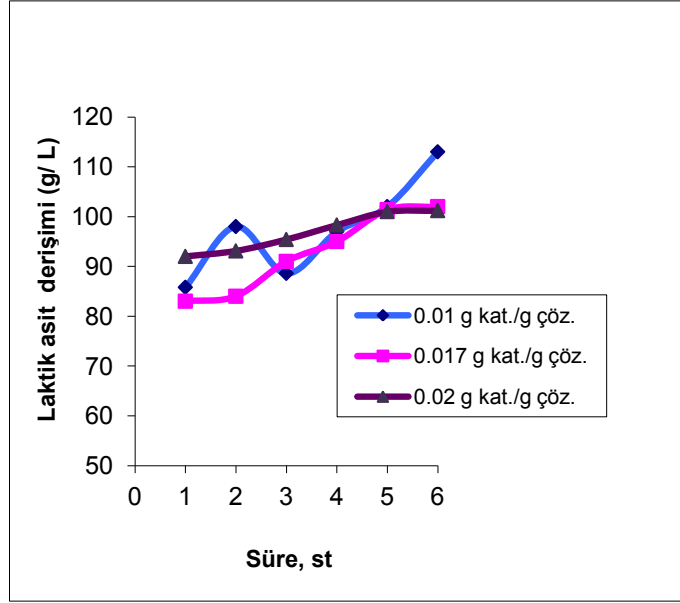
5.2.2.3 Katalizör miktarı

Katalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla esterleşme bölümünde ön işlem uygulanmış katalizör ile 0.01, 0.017 ve 0.02 g katalizör/ g çözelti miktarlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Farklı katalizör miktarları ile yapılan deneylerde esterleşme sıcaklık değişimleri Şekil 5.10'da verilmiştir. Hidroliz reaktörlerindeki sıcaklıklar ise 96°C' da sabit kalmıştır.



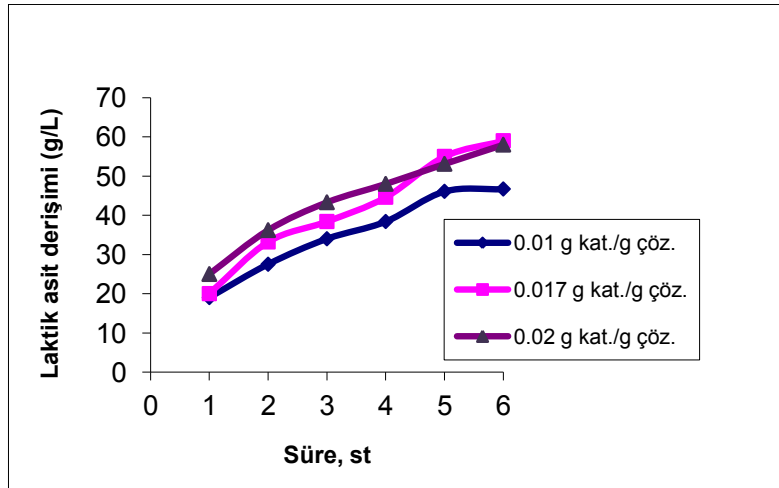
Şekil 5.10 Esterleşme reaktörü sıcaklığını zamanla değişimi, %20 LA, ön işlem uygulanmış katalizör, LA/MeOH mol oranı 1/2, $T_{\text{kısmi yoğuşturucu}} = 70^{\circ}\text{C}$, hidroliz reaktörü 3 g katalizör

Katalizör miktarının artmasıyla çok fazla bir değişiklik olmamakla birlikte 0.02 g katalizör/g çözelti'de esterleşme reaktöründeki sıcaklık biraz azalmıştır (Şekil 5.10). Farklı katalizör miktarları ile yapılan deneyler sonunda elde edilen esterleşme, hidroliz ve ayırma verimleri EK 5, Çizelge 1'de verilmiştir. En iyi ayırma verimi 0.017 g katalizör/g çözelti kullanımında %32 olarak elde edilmiştir. Esterleşme reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi şekil 5.11'de, hidroliz reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi ise şekil 5.12'de verilmiştir.



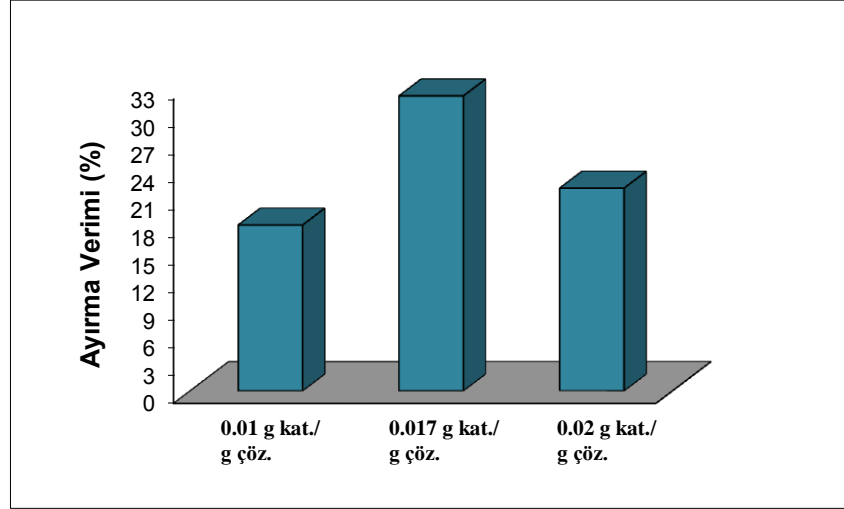
Şekil 5.11 Esterleşme reaktörü laktik asit derişiminin zamanla değişimi %20 LA, LA/MeOH: 1/ 2, $T_{\text{kısmi yoğuşturucu}} = 70^{\circ}\text{C}$, hidroliz kısmı 3 g katalizör

Şekil 5.11’den görüldüğü gibi katalizör miktarının artması esterleşme derişimini çok fazla etkilememiştir. Zamanla esterleşme reaktöründeki laktik asit derişiminin azalması gerekirken ortamdaki su azaldığı için hacim azalmış ve laktik asit derişimi artmış olarak görülmektedir.



Şekil 5.12 Hidroliz reaktörü laktik asit derişiminin zamanla değişimi %20 LA, LA/MeOH: 1/ 2, $T_{\text{kısmi yoğuşturucu}} = 70^{\circ}\text{C}$, hidroliz kısmı 3 g katalizör

Şekil 5.12'den görüldüğü üzere 0.017 g katalizör/g çözelti kullanıldığında en yüksek laktik asit derişimi elde edilmiştir. Katalizör miktarının ayırma verimine etkisi şekil 5.13'de verilmiştir.



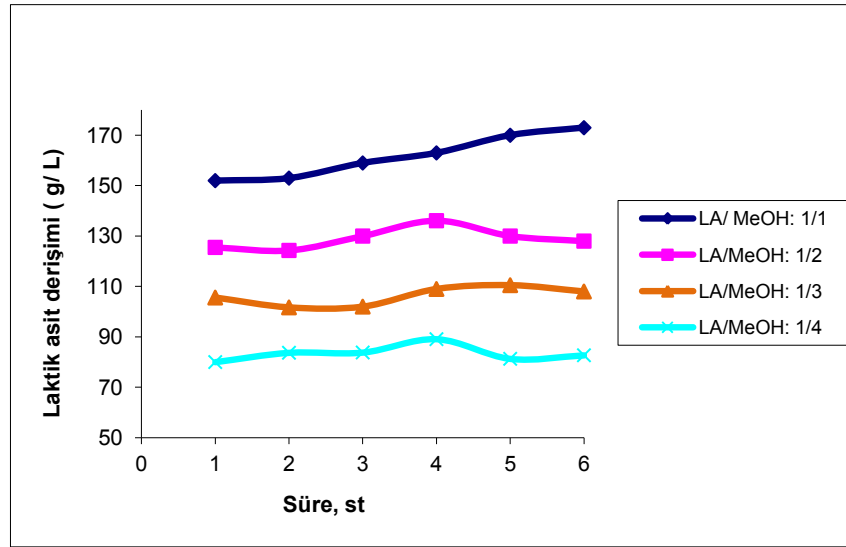
Şekil 5.13 Esterleşme kısmı katalizör miktarının ayırma verimine etkisi %20 LA, LA/MeOH mol oranı 1/2, $T_{\text{kısmi yoğuşturucu}} = 70^{\circ}\text{C}$, hidroliz kısmı 3 g katalizör, ön işlem uygulanmış katalizör

Şekil 5.13'den görüldüğü gibi katalizör miktarının ayırma verimine etkisi azdır. Kumar vd. (2006), yaptığı çalışmada katalizör olarak Amberlit-15 kullanmış ve katalizör miktarının verim üzerinde çok da etkili olmadığını ancak katalizör miktarının artışı ile verimin biraz arttığını bulmuştur. Seo vd. (1999), Dowex-50 H^+ kullanarak yaptığı çalışmada katalizör miktarının artışı ile verimin de arttığını bulmuştur. Her iki çalışmada da bulunan bu sonuçlar esterleşme reaktörü için geçerlidir.

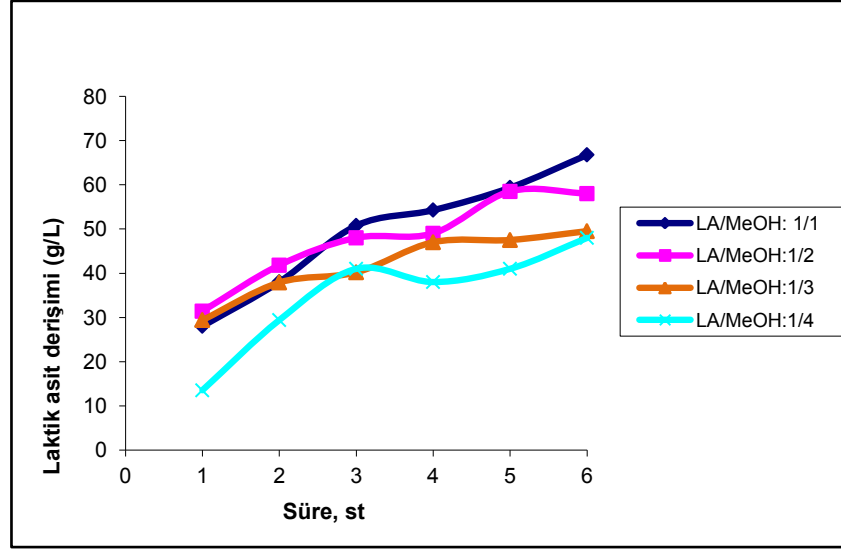
Bundan sonraki deneyler için esterleşme kısmı katalizör miktarı 0.017 g katalizör/ g çözelti olarak belirlenmiştir.

5.2.2.4 Ön işlem uygulanmış katalizör ile LA/MeOH mol oranı

Daha önce ön işlem uygulanmamış katalizör ile LA/MeOH mol oranı incelenmiş, ön işlem uygulanmış katalizörün verimi artırması sonucu bu deneyler belirlenen katalizör miktarı ile tekrarlanmıştır. Farklı LA/MeOH mol miktarlarında esterleşme reaktöründeki laktik asit derişimi şekil 5.14'de, hidroliz reaktöründeki laktik asit derişimi ise şekil 5.15'de verilmiştir. LA/MeOH mol oranı 1/1 olduğunda hidroliz bölümünde en yüksek laktik asit derişimi elde edilmiştir.

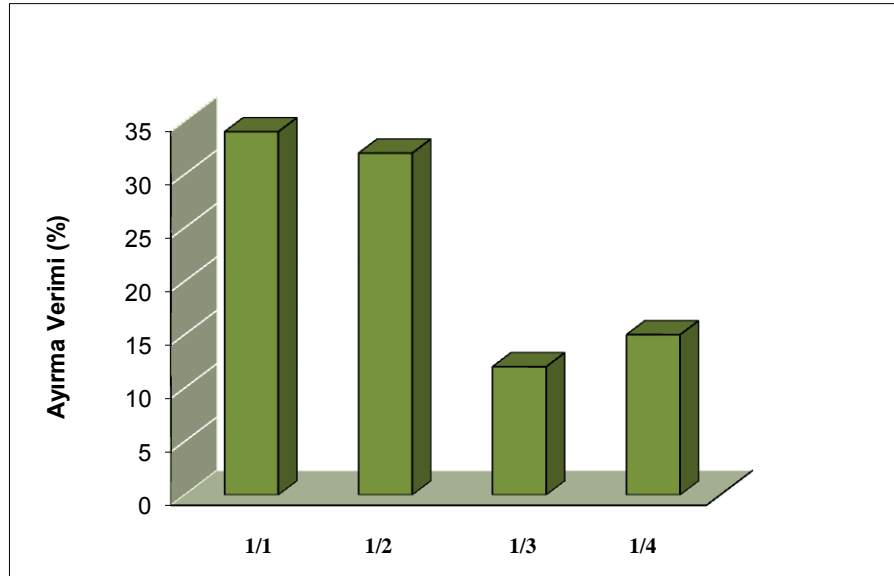


Şekil 5.14 Farklı LA/MeOH mol oranlarında esterleşme reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi %20 LA, $T_{\text{kısmi yoğuşturucu}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör



Şekil 5.15 Farklı LA/MeOH mol oranlarında hidroliz reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi % 20 LA, $T_{kısımi\ yoğuşturucu} = 70^{\circ}C$, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözeltili, hidroliz kısmı 3 g katalizör

Şekil 5.16'da LA/MeOH mol oranının ayırma verimine etkisi verilmiştir.



Şekil 5.16 LA/MeOH mol oranının ayırma verimine etkisi %20 LA, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözeltili, $T_{kısımi\ yoğuşturucu} = 70^{\circ}C$, hidroliz kısmı 3 g katalizör

Şekil 5.16'dan görüldüğü üzere esterleşme reaktörüne beslenen metanol miktarı arttıkça yani LA/MeOH mol oranı azaldıkça ayırma verimi de azalmaktadır. Bunun nedeni daha önce açıklandığı gibi metanol miktarının artışı ile birlikte reaksiyon ortamının kaynama sıcaklığının düşmesi ve daha az metil laktat oluşumudur. Yani LA/MeOH mol oranındaki azalış esterleşme verimini dolayısıyla laktik asit ayırma verimini düşürmektedir. Yapılan deneyler sonucu en iyi LA/MeOH mol oranının 1/1 olduğu bulunmuştur.

Esterleşme reaktörü katalizörüne uygulanan ön işlemin verimi nasıl arttırdığını bulmak amacıyla bir deney yapılmıştır. Esterleşme reaktörüne eklenecek katalizör, 0.017 g katalizör/ g çözelti olacak miktarda tartılmış ve deiyonize suyla yıkanıp vakum etüvünde kurutulduktan sonra reaktöre eklenmiştir. LA/ MeOH 1/1, %20'lik laktik asit, 70°C kısmi yoğuşturucu sıcaklığı ve hidroliz reaktörü katalizör miktarı 3 g olduğu koşullarda, % 27 ayırma verimi elde edilmiştir. Aynı koşullarda, kurutulmuş katalizörden 0.017 g katalizör/ g çözelti olacak şekilde esterleşme reaktörüne eklenerek yapılan deneyde % 34 ayırma verimi elde edilmiştir. Yani esterleşme reaktörüne uygulanan ön işleminde nem uzaklaştırıldığı için verimin artmasının yanı sıra, eklenen miktar arttığı için de verim artmaktadır.

5.2.2.5 Hidroliz reaktörü katalizör miktarı

Hidroliz reaktörüne eklenen katalizör miktarının ayırma verimine etkisi incelenmiştir. Çizelge 5.5'de diğer koşullar aynı olmak üzere hidroliz reaktörüne katalizör eklemeyen ve 3 g katalizör eklenerek gerçekleştirilen deney koşulları ve esterleşme, hidroliz, ayırma verimleri verilmiştir.

Çizelge 5.5 Hidroliz reaktörü katalizör miktarının esterleşme, hidroliz ve ayırma verimine etkisi, %20 LA

LA/MeOH oranı	Kısmi yoğuşturucu sıcaklığı	Esterleşme reaktörü katalizör miktarı (g kat/g çöz.)	Hidroliz reaktörü katalizör miktarı g kat.	% Esterleşme dönüşümü	% Hidroliz dönüşümü	% Ayırma verimi
1/1	70	0.017	Katalizör yok	40.4	45.6	18.4
1/1	70	0.017	3	63.5	30.6	19.45

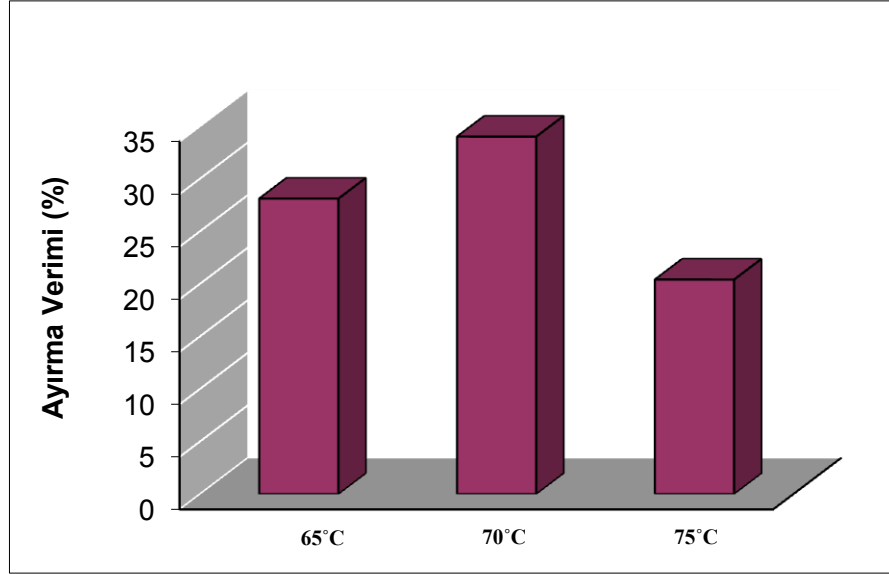
Çizelge 5.5'den de görüldüğü gibi, hidroliz reaktöründeki katalizör miktarının ayırma verimine etkisi yok denecek kadar azdır. Metil laktatın hidrolizi reaksiyonu katalizör olmadan da gerçekleşmektedir. Bulunan sonuçlar Seo vd. (1999) çalışmasındaki sonuçlarla uyumludur. Hidroliz reaktörü katalizör miktarının ayırma verimine etkisi azdır.

5.2.2.6 Kısmi yoğuşturucu sıcaklığı

Kısmi yoğuşturucu sıcaklığı, metanol buharlarının geçmesine izin verecek ancak su ve metil laktatın yani yüksek uçuculukta bulunan maddelerin yoğuşmasını sağlayacak bir sıcaklıkta olmalıdır (Seo vd. 1999).

Kısmi yoğuşturucu sıcaklığının ayırma verimine etkisini incelemek amacıyla 65, 70 ve 75°C' de deneyler yapılmıştır. Bu sıcaklıklar, metanolün kaynama noktası olan 64.7°C' ye yakın olması nedeniyle seçilmiştir. EK 6, Çizelge 1'de farklı kısmi yoğuşturucu sıcaklıklarında yapılan deneylerin koşulları ve esterleşme, hidroliz ve ayırma verimi sonuçları verilmiştir.

Ayırma veriminin kısmi yoğuşturucu sıcaklığı ile değişimi şekil 5.17'de verilmiştir.



Şekil 5.17 Ayırma verimine yoğuşturucu sıcaklığının etkisi, %20 LA, LA/ MeOH: 1/1, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör

Şekil 5.17'ye göre 70°C optimum kısmi yoğuşturucu sıcaklığıdır. 70°C metanol buharlarının geçmesine izin verecek, su ve metil laktatın buharlarının ise yoğuşup hidroliz reaktörüne dönmesini sağlayacak sıcaklıktır.

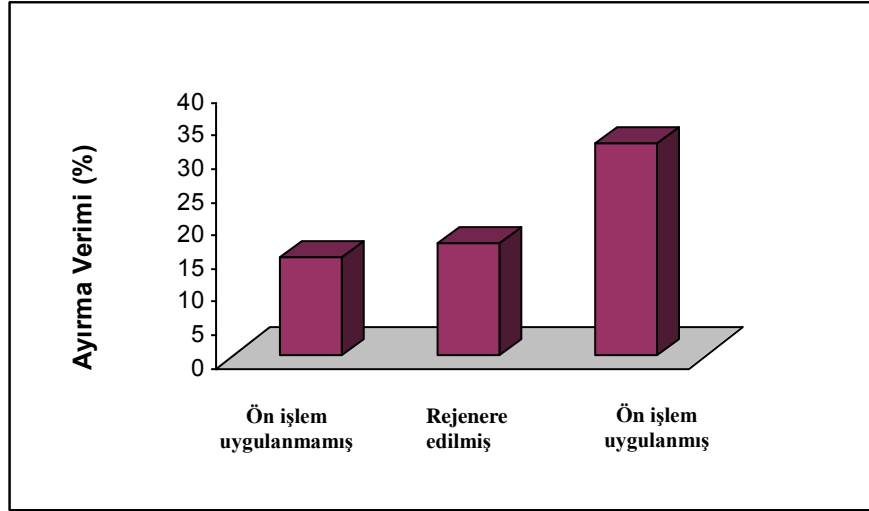
5.2.2.7 Katalizör rejenerasyonu

Deneyleerde kullanılan katalizör % 0.5'lik H₂SO₄ ve deiyonize suyla yıkandıktan sonra vakum etüvünde 6-7 saat kurutulmuştur. Yapılan rejenerasyon işlemi sonunda katalizörde aktivasyon kaybı olup olmadığını kontrol etmek için deneyler yapılmıştır. Rejenere katalizör ile yapılan deney sonuçları çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.6 Katalizör rejenerasyonunun etkisi, % 20 LA, T_{kısmi yoğuşturucu}= 70 °C

LA/MeOH oranı	Esterleşme reaktörü katalizör miktarı (g kat./g çöz.)	Hidroliz reaktörü katalizör miktarı (g kat.)	Esterleşme dönüşümü (%)	Hidroliz dönüşümü (%)	Ayırma verimi (%)
1/2	0.017	3	43	39	17

Katalizöre uygulanan kurutma (ön işlem) ve rejenerasyon işlemlerinin ayırma verimine etkisi şekil 5.18’de verilmiştir.



Şekil 5.18 Katalizöre uygulanan ön işlem ve rejenerasyon işlemlerinin ayırma verimine etkisi %20 LA, LA/MeOH mol oranı 1/2, $T_{\text{kısmi yoğuşturucu}} = 70^{\circ}\text{C}$ esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/ g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör

Katalizöre uygulanan rejenerasyon işlemi, verim kaybına neden olmamaktadır. Bunun sebebi, rejenerasyonda da yine kurutma işlemi uygulanmasıdır. Ancak, ön işlem uygulanmış katalizörle karşılaştırıldığında verimde düşüş olduğu görülür. Şekil 5.18’den de görüldüğü üzere en yüksek ayırma verimi, esterleşme reaktöründe, ön işlem uygulanmış katalizör kullanıldığında elde edilmiştir.

5.2.2.8 Katalizör türü

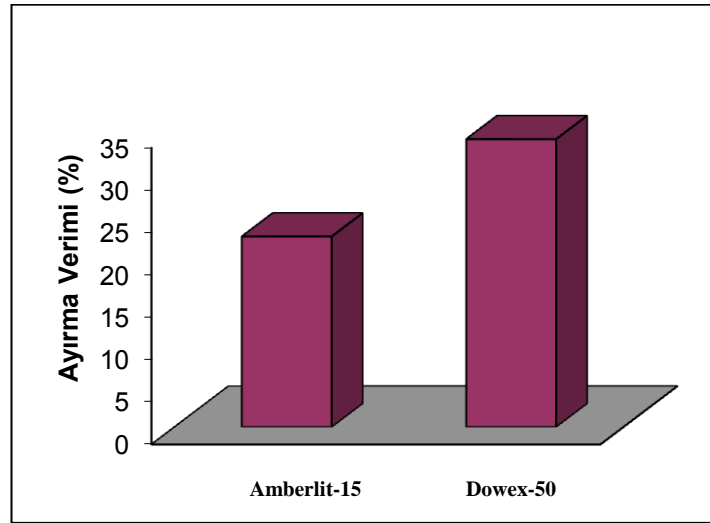
Katalizör türünün ayırma verimine etkisini incelemek amacıyla Dowex-50 H^+ ’dan farklı olarak Amberlit-15 denenmiştir. Katı formda olan Amberlit-15 deiyonize suyla yıkandıktan sonra 6-7 saat vakum etüvünde $65-70^{\circ}\text{C}$ ’de kurutulmuş yani ön işleme tabi tutulmuştur (Kumar vd. 2006). Esterleşme bölümüne ön işlem uygulanan katalizör eklenmiştir. Hidroliz reaksiyonu su varlığında gerçekleştiği için hidroliz reaktöründe

kullanılan katalizöre ön işlem uygulanmamıştır. Amberlit-15 ile yapılan deney koşulları ve sonuçları çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7 %20 LA, Amberlit-15 kullanmanın esterleşme, hidroliz ve ayırma verimine etkisi

LA/MeOH oranı	Kısmi yoğuşturucu sıcaklığı	Esterleşme reaktörü katalizör miktarı (g kat/g çöz.)	Hidroliz reaktörü katalizör miktarı g kat.	Esterleşme dönüşümü (%)	Hidroliz dönüşümü (%)	Ayırma verimi (%)
1/1	70	0.017	3 g	64.4	35	22.5

Aynı koşullarda Dowex-50 H⁺ ve Amberlit-15 ile yapılan deneylerin sonuçları şekil 5.17’de verilmiştir.



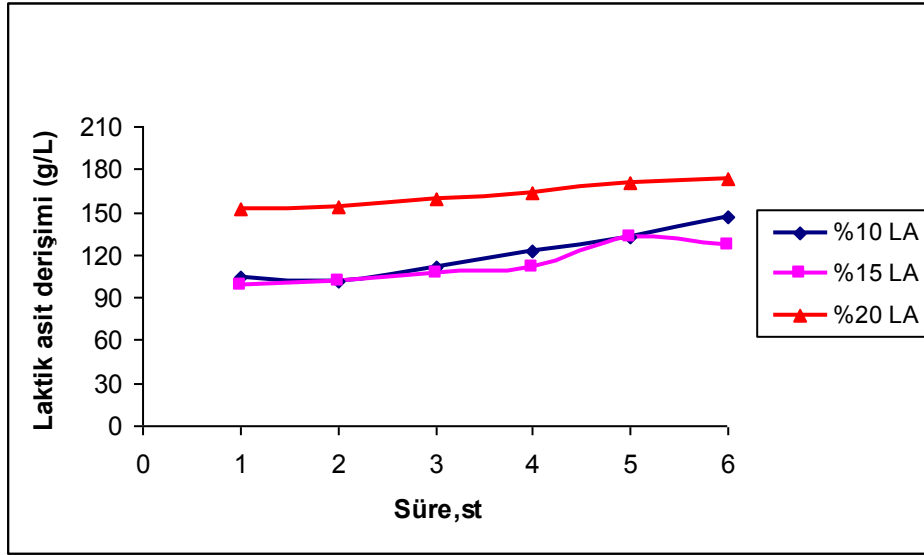
Şekil 5.19 Katalizör türünün ayırma verimine etkisi, %20 LA, LA/ MeOH: 1/1, T_{kısmi yoğuşturucu} = 70°C, esterleşme kısmı 0.017 katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör

Şekil 5.19’den da görüldüğü üzere, çok fazla fark olmamakla birlikte, Dowex-50 H⁺ ile yapılan deneyde daha yüksek ayırma verimi elde edilmiştir. Her iki katalizör de güçlü asidik iyon değiştirici reçine olmasına rağmen, Dowex-50 H⁺’da daha yüksek ayırma verimi elde edilmesinin nedeni; Dowex-50 H⁺’nin daha küçük parçacıklı olması sebebiyle daha geniş bir yüzey alanı sağlamasıdır.

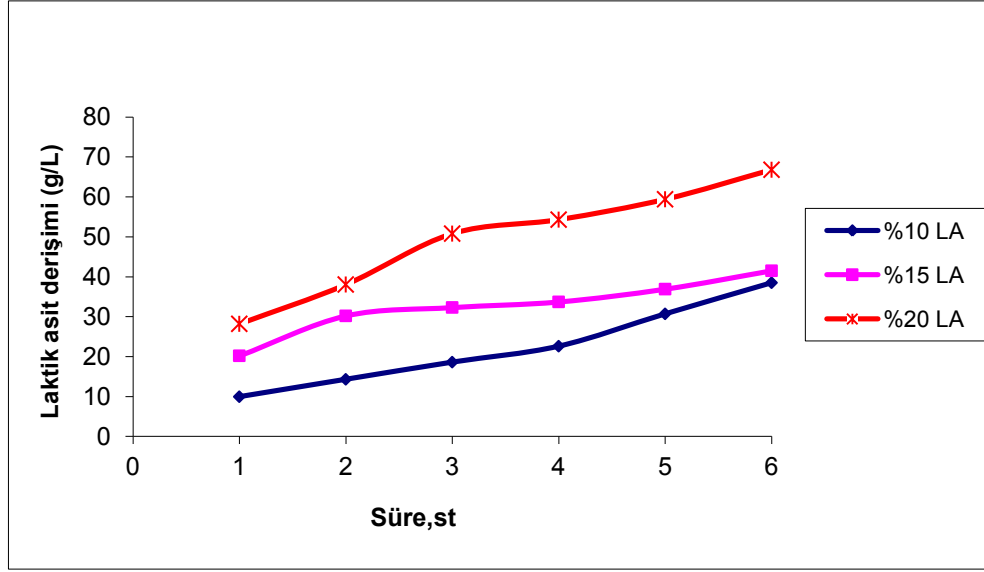
5.2.2.9 Laktik asit derişimi

Laktik asit derişiminin ayırma verimine etkisini incelemek amacıyla %10, %15 ve %20'lik laktik asit çözeltileri ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Diğer koşullar aynı olmak üzere yapılan deneylerin sonuçları EK 7, Çizelge 1'de verilmiştir.

Esterleşme reaktörü ve hidroliz reaktöründeki laktik asit derişimleri Şekil 5.20-5.21'de verilmiştir.

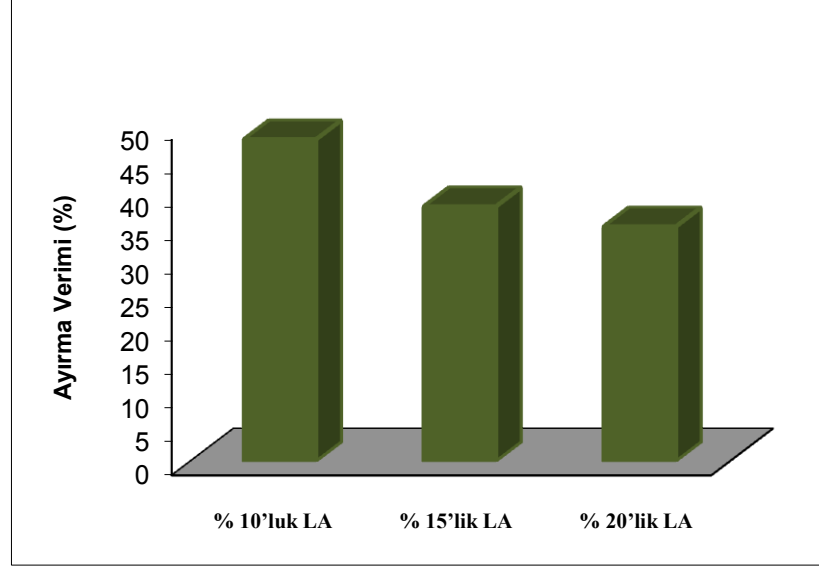


Şekil 5.20 Farklı laktik asit derişimlerinde esterleşme reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi, LA/MeOH 1/1, $T_{\text{kısmi yoğuşturucu}} = 70^{\circ}\text{C}$, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör



Şekil 5.21 Farklı laktik asit derişimlerinde hidroliz reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi, LA/MeOH 1/1, $T_{kısımi\ yoğunlaştırucu} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör

Şekil 5.21 incelendiğinde %20'lik laktik asit kullanıldığında daha yüksek derişimde laktik asit olduğu görülmektedir. Ancak deney sonunda hidroliz reaktörüne geçmiş toplam hacim de önemlidir. Hidroliz reaktöründen geri kazanılan hacim de kullanılarak yapılan ayırma verimi hesaplarına göre; en yüksek ayırma verimi şekil 5.22'den de görüldüğü üzere %10'luk laktik asit kullanıldığında elde edilmiştir.



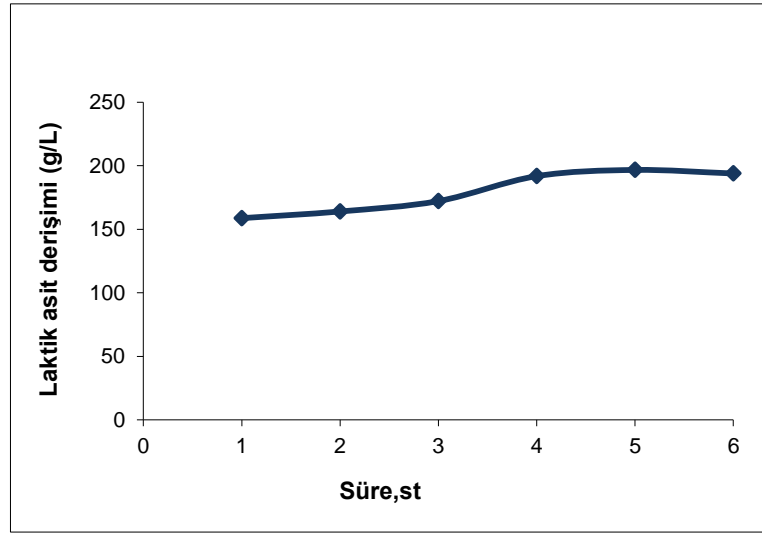
Şekil 5.22 Laktik asit derişiminin ayırma verimine etkisi, LA/MeOH 1/1, $T_{kısımi}$ yoğuşturucu = 70°C, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözeltili, hidroliz kısmı 3 g katalizör

Seo vd. (1999) yaptığı çalışmasında; laktik asit derişimi düşükçe ayırma veriminin arttığını bulunmuştur. Buradan da görüldüğü üzere; bulunan sonuçlar Seo vd. (1999) 'daki çalışmada bulunan sonuçlarla uyumludur.

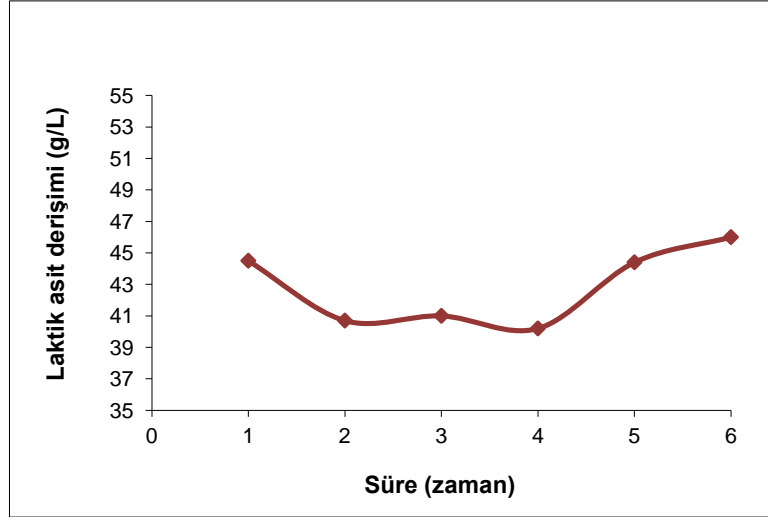
Yapılan deneyler sonucu en yüksek esterleşme dönüşümü %86, en yüksek ayırma verimi %48 olarak bulunmuştur. En iyi ayırma verimi için LA/MeOH mol oranı 1/1 olarak belirlenmiştir. Katalizör miktarının ayırma verimine etkisinin az olduğu bulunmuş ve esterleşme reaktörü için 0,017 g katalizör/g çözeltili olarak belirlenmiştir. Katalizöre uygulanan rejenerasyon işleminin ayırma verimini düşürmediği ve katalizöre uygulanan ön işlemin ayırma verimini arttığı bulunmuştur. Hidroliz reaktörüne eklenen katalizör miktarının ayırma verimini çok fazla etkilemediği ayrıca kısmi yoğuşturucu sıcaklığının da 70°C olması gerektiği bulunmuştur. Amberlit-15 ve Dowex-50 H⁺ ile aynı koşullarda gerçeleştirilen deneylerde, Dowex-50 H⁺ kullanıldığında daha yüksek ayırma verimi elde edilmiştir. Laktik asit derişimi etkisinin incelendiği deneylerde ise en yüksek ayırma verimi %10'luk laktik asit kullanıldığında elde edilmiştir.

5.2.3 Reaktif distilasyon ile fermentasyon ortamından laktik asitin ayrılması

Asitlendirme ve deriştirme işlemlerinin ardından fermentasyon ortamı ile reaktif distilasyon gerçekleştirilmiştir. Fermentasyon ortamının laktik asit derişimi, deriştirme işlemi ile ayarlanır. Deriştirme; bölüm 4.2, Şekil 4.4’de verilen düzenekte yapılır. İlk deneyde, fermentasyon ortamı %20(wt) laktik asit içerecek Şekilde deriştirme işlemi yapılmıştır. %20’lik fermentasyon ortamı ile yapılan deneyde elde edilen, zamanla esterleşme reaktöründeki laktik asit derişimi Şekil 5.23’de, hidroliz reaktöründeki laktik asit derişimi Şekil 5.24’de verilmiştir.



Şekil 5.23 Fermentasyon ortamı esterleşme reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi, %20’ lik fermentasyon ortamı, LA/ MeOH: 1/1, $T_{kısımi\ yoğuşturucu}=70^{\circ}C$, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g czelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör



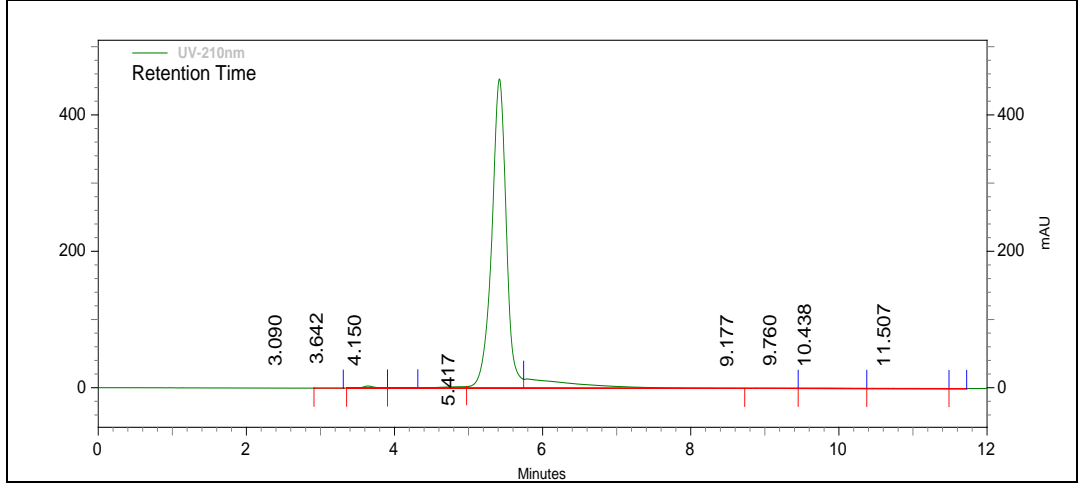
Şekil 5.24 Fermantasyon ortamı hidroliz reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi, %20' lik fermentasyon ortamı, LA/ MeOH: 1/1, $T_{\text{kısmi yoğuşturucu}} = 70^{\circ}\text{C}$, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti hidroliz kısmı 3 g katalizör

Esterleşme ve hidroliz reaktörlerindeki sıcaklık değişimi çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8 %20'lik fermentasyon ortamı ile reaktif distilasyonda reaktörlerin sıcaklığı

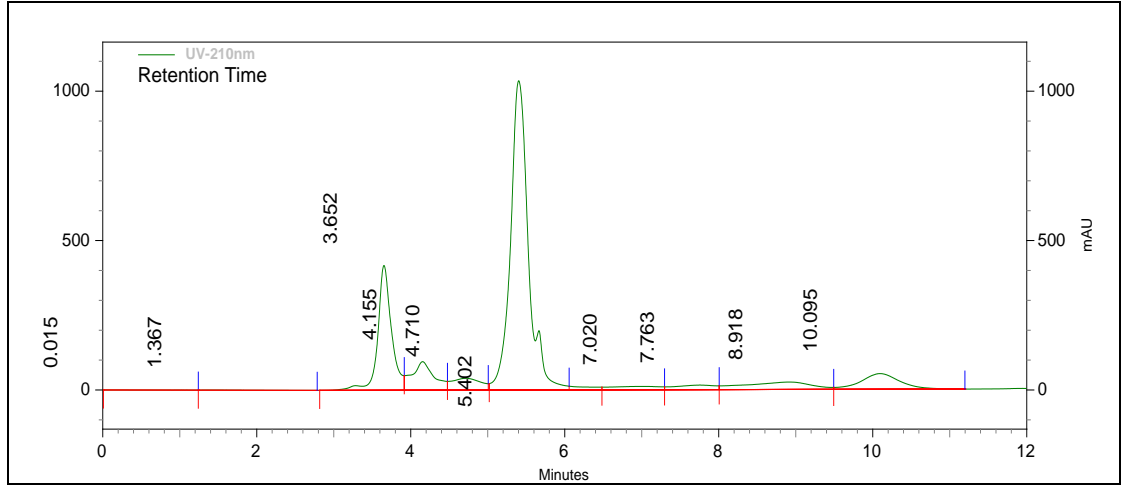
Zaman (saat)	Esterleşme reaktörü sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Hidroliz reaktörü sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
1	92	96
2	92	96
3	92	96
4	90	97
5	90	96
6	90	96

Şekil 5.25'de 5 g/L'lik standart laktik asit kromatogramı verilmiştir.

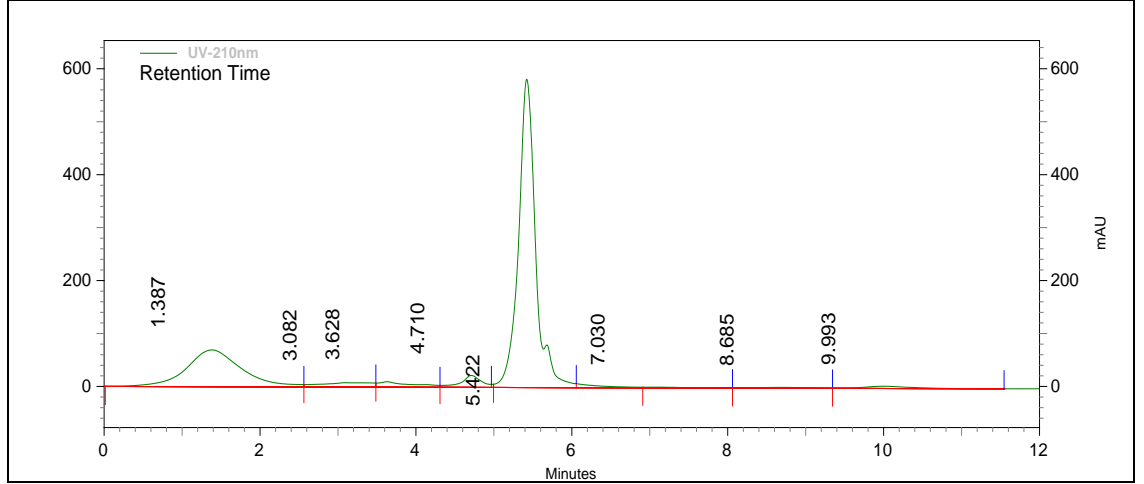


Şekil 5.25 Standart laktik asit kromatogramı

Şekil 5.26 ve 5.27’de fermentasyon ortamı analiz sonucu ve hidroliz reaktörü analiz sonucu görülmektedir.



Şekil 5.26 Fermentasyon ortamı kromatogramı



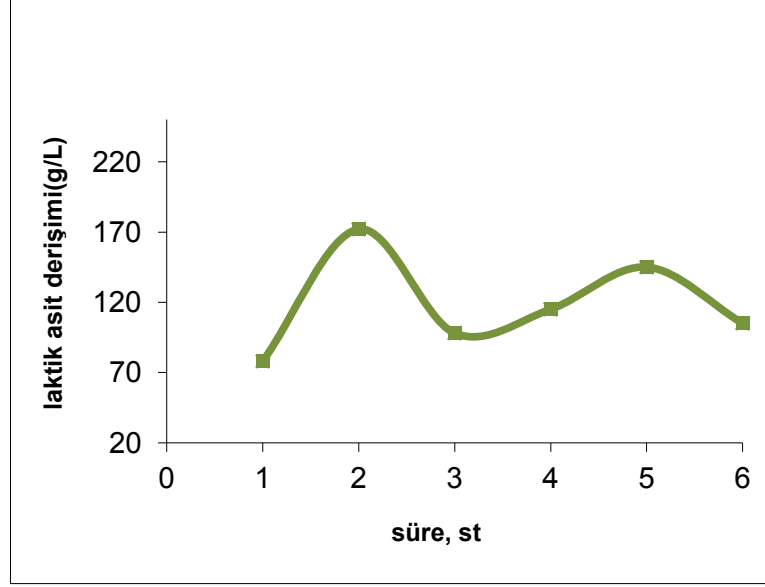
Şekil 5.27 Hidroliz reaktöründe elde edilen laktik asit kromatogramı

Şekil 5.26-5.27 incelendiğinde, hidroliz reaktörü kromatogramının neredeyse standart laktik asit kromatogramı ile aynı olduğu görülmektedir. Yani esterleşme reaktöründe diğer organik asitlerle birlikte bulunan laktik asit saf halde hidroliz reaktöründen geri kazanılmıştır. %20'lik fermentasyon ortamı ile gerçekleştirilen reaktif distilasyonda, laktik asit %14 oranında saf olarak geri kazanılmıştır. Deney sonunda reaktörlerde kalan laktik asit miktarları, esterleşme ve hidroliz dönüşümleri, ayırma verimi çizelge 5.9'da özetlenmiştir.

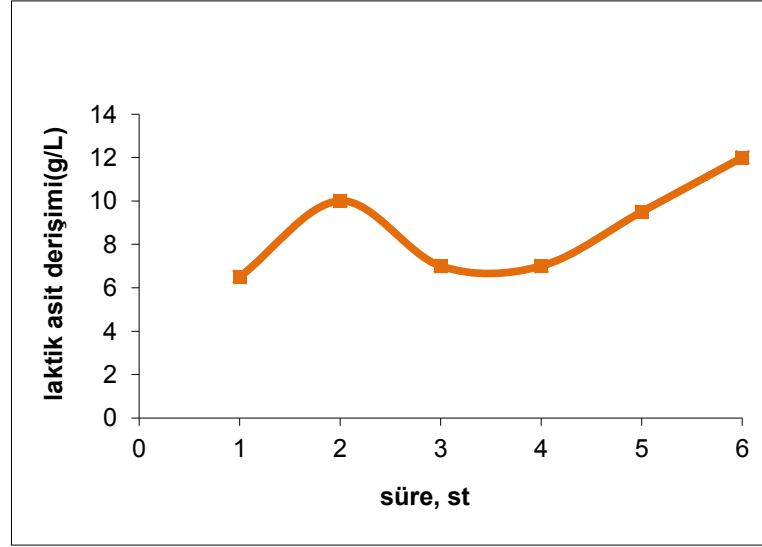
Çizelge 5.9 Fermentasyon ortamından LA'nın reaktif distilasyon ile ayrılması deneyi koşulları ve toplu sonuçlar, % 20'lik fermentasyon ortamı, LA/MeOH 1/1, kısmi yoğuşturucu sıcaklığı 70°C

Başlangıç LA miktarı (g) Fermentasyon ortamı	41.9	Hidroliz reaktöründe kalan LA miktarı(g)	5.8
Esterleşme reaktörü katalizör miktarı (g kat./g çöz.)	0.017	% Esterleşme dönüşümü	39.8
Hidroliz reaktörü katalizör miktarı g katalizör	3	% Hidroliz dönüşümü	34.7
Esterleşme reaktöründe kalan LA miktarı(g)	25.2	% Ayırma verimi	14

İkinci deneyde, fermentasyon ortamı %10(wt) laktik asit içerecek şekilde deriştirme işlemi yapılmıştır. %10'lik fermentasyon ortamı ile yapılan deneyde, zamanla esterleşme reaktöründeki laktik asit derişimi şekil 5.28'de, hidroliz reaktöründeki laktik asit derişimi şekil 5.29'de verilmiştir.



Şekil 5.28 Fermantasyon ortamı esterleşme reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi, %10'lik fermentasyon ortamı, LA/MeOH 1/1, $T_{\text{kısmi yoğuşturucu}} = 70^{\circ}\text{C}$, esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör



Şekil 5.29 Fermantasyon ortamı hidroliz reaktöründe laktik asit derişiminin zamanla değişimi, %10'lik fermentasyon ortamı, LA/MeOH 1/1, $T_{\text{kısmi yoğuşturucu}} = 70^{\circ}\text{C}$ esterleşme kısmı 0.017 g katalizör/g çözelti, hidroliz kısmı 3 g katalizör

Çizelge 5.10 %10'lik fermentasyon ortamı ile reaktif distilasyonda reaktörlerin sıcaklığı

Zaman (saat)	Esterleşme reaktörü sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Hidroliz reaktörü sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
1	96	96
2	96	96
3	96	97
4	97	97
5	97	96
6	98	96

Deney sonunda reaktörlerde kalan laktik asit miktarları, esterleşme ve hidroliz dönüşümleri, ayırma verimi çizelge 5.11'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.11 Fermentasyon ortamından LA'nın reaktif distilasyon ile ayrılması deneyi koşulları ve toplu sonuçlar, % 10'lik fermentasyon ortamı, LA/MeOH 1/1, kısmi yoğuşturucu sıcaklığı 70°C

Başlangıç LA miktarı (g) Fermentasyon ortamı	24.25	Hidroliz reaktöründe kalan LA miktarı(g)	2.04
Esterleşme reaktörü katalizör miktarı (g kat./g çöz.)	0.017	% Esterleşme dönüşümü	54.6
Hidroliz reaktörü katalizör miktarı g katalizör	3	% Hidroliz dönüşümü	15.4
Esterleşme reaktöründe kalan LA miktarı(g)	11.01	% Ayırma verimi	8.4

Çizelge 5.9 ve çizelge 5.11 karşılaştırıldığında, %20'lik fermentasyon ortamından laktik asitin daha yüksek verimle geri kazanıldığı görülmektedir.

Sonuç olarak, katalizör Dowex-50 H⁺, esterleşme reaktörü için ön işlem uygulanmış katalizör miktarı 0,017 g katalizör/g çözelti, LA/MeOH mol oranı 1/1, kısmi yoğuşturucu sıcaklığı 70°C ve laktik asit derimini % 10 koşullarında en yüksek esterleşme dönüşümü %86, en yüksek ayırma verimi %48 olarak bulunmuştur. Bu koşullarda fermentasyon ortamıyla yapılan deneylerde, %20'lik fermentasyon ortamında %14, %10'luk fermentasyon ortamında ise %8.4 ayırma verimi elde edilmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada laktik asitin fermentasyon ortamından saf halde ayrılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda reaktif ekstraksiyon ve reaktif distilasyon sistemleri kullanılmıştır. Her iki yöntemde de öncelikle sentetik laktik asit çözeltisi ile deneyler yapıp optimum koşullar bulunmuş, daha sonra fermentasyon ortamı ile çalışılmıştır.

Tripropilamin, trioktilamin, 1-oktanol, n-heptan kullanıldığında ekstraktanttaki amin derişimi 0.001 mol/ g olacak şekilde amin ve seyreltici miktarları ayarlanmıştır. Alamin 336- oleil alkol ekstraktant sistemi ile yapılan deneylerde ise %50 Alamin 336: %50 oleil alkol (w:w) oranında ekstraktant hazırlanmıştır.

Alamin 336-oleil alkol kullanıldığında K_D değeri 3,95; diğer amin ve seyrelticilerde 0,16 ile 1,95 arasında bulunmuştur. Bu sebepten amin olarak Alamin 336, seyreltici olarak da oleil alkol seçilmiştir.

Laktik asitin reaktif ekstraksiyonla ayrılmasına pH etkisini incelemek için, sentetik laktik asit çözeltisinin pH'ı laktik asitin pK_A 'sının alt ve üst değerlerine ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. 40 g/L derişiminde hazırlanan laktik asit çözeltisinin pH'ı 2, 4 ve 6'ya ayarlanmıştır. Yapılan deneyler sonunda, 60 dakikalık ekstraksiyon süresinde pH değeri 2 olduğunda K_D 6.53 iken, pH 6 olduğunda 2.32'ye düştüğü görülmüştür.

Fermentasyon ortamına H_2SO_4 eklenmeden oda sıcaklığında ($T=20^\circ C$) yapılan deneylerde 120 dakika sonunda K_D değeri 0.043; ayırma verimi de %4.14 olarak bulunmuştur. Aynı koşullarda fermentasyon ortamına, ortamdaki laktatı serbest hale dönüştürmek için stokiyometrik oranda H_2SO_4 eklenerek yapılan deneylerde ise K_D değeri 1.3; ayırma verimi ise % 56.21 olarak bulunmuştur.

Sıcaklık etkisinin fermentasyon ortamından laktik asitin reaktif ekstraksiyonla geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla $T=20^{\circ}\text{C}$, $T=30^{\circ}\text{C}$ ve $T=40^{\circ}\text{C}$ 'da deneyler gerçekleştirilmiştir. Asitlendirilmiş fermentasyon ortamı ile yapılan deneylerde, 60. dakikanın sonunda K_D değeri $T=20^{\circ}\text{C}$ 'de 0,78; $T=30^{\circ}\text{C}$ 'de 0,62; $T=40^{\circ}\text{C}$ 'de 0,32 bulunmuştur. Düşük sıcaklıklarda daha yüksek K_D değeri elde edilse de, sıcaklık pH kadar etkili bir parametre değildir.

Reaktif ekstraksiyon yönteminde optimum koşullarda elde edilen en yüksek ayırma verimi %56'dır. Organik faza alınan laktik asitin geri ekstraksiyonu, organik faza NaOH çözeltisi eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Fakat bu çalışmalarda geri ekstraksiyon verimi oldukça düşüktür (%45).

Reaktif ekstraksiyon yönteminde geri ekstraksiyon veriminin çok düşük olmasından reaktif distilasyon yöntemi incelemiştir. Kullanılan reaktif distilasyon sistemi iki adet cam reaktör, bir distilasyon kolonu, bir kısmi bir de toplam yoğunlaştırucudan oluşan bir sistemdir.

Sisteminde esterleşme ve hidroliz bölümlerinde güçlü katyonik reçine olan Dowex-50 H^+ ve Amberlit-15; alkol olarak da metanol (%99.9 wt) kullanılmıştır.

Sentetik laktik asit çözeltisi kullanılarak, ayırma verimini etkileyen parametreler incelenmiş ve en yüksek ayırma veriminin elde edildiği koşullar bulunmuştur. Bu amaçla başta LA/MeOH mol oranı olmak üzere, katalizör miktarı, katalizöre ön işlem uygulama, katalizör rejenerasyonu, kısmi yoğunlaştırucu sıcaklığı ve laktik asit derişimi incelenmiştir. Bu deneylerde katalizör olarak Dowex-50 H^+ kullanılmıştır.

Ön işlem uygulanmamış katalizörlerle yapılan deneylerde, %20'lik laktik asit, 0,02 g katalizör/g çözelti kullanıldığında; LA/MeOH: 1/0.5, 1/1, 1/2 olduğunda sırasıyla %10, %23 ve %18 ayırma verimi elde edilmiştir. Ön işlem uygulanmış katalizörle, 0,017 g katalizör/g çözeltide, %20'lik laktik asit kullanılarak 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 LA/MeOH mol

oranlarında deneyler yapılmış ve en yüksek ayırma verimi %34 olarak LA/MeOH mol oranı 1/1 olduğunda elde edilmiştir.

Katalizöre ön işlem uygulanması, deiyonize suyla yıkayıp, vakum etüvünde 6-7 saat, yaklaşık 65°C'de kurutmak şeklinde uygulanmıştır. Katalizör rejenerasyonu ise, deneylerde kullanılan katalizörün, 0.5'lik H₂SO₄ ve deiyonize suyla yıkandıktan sonra vakum etüvünde 6-7 saat kurutulması şeklindedir. Katalizöre ön işlem uygulamanın ayırma verimini arttırdığı, rejenerasyonun ise katalizörde verim kaybına neden olmadığı bulunmuştur.

Katalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla esterleşme bölümünde ön işlem uygulanmış katalizör ile 0.01, 0.017 ve 0.02 g katalizör/g çözelti miktarlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. %20'lik laktik asit kullanıldığında en iyi ayırma verimi 0.017 g katalizör/g çözelti kullanımında %32 olarak elde edilmiştir. Hidroliz reaktörü katalizör miktarının etkisini incelemek için, katalizör ekmeden ve 3 g katalizör varlığında deneyler gerçekleştirilmiş; 1/1 LA/MeOH reaktant mol oranında, %20'lik laktik asit kullanılarak 70°C kısmi yoğuşturucu sıcaklığında, katalizör kullanılmadığında %18.4, 3 g katalizör kullanıldığında %19.5 ayırma verimi elde edilmiştir. Yani hidroliz reaksiyonu katalizör olmadan da gerçekleşmektedir ve hidroliz reaktörü katalizör miktarının ayırma verimine etkisi azdır.

Kısmi yoğuşturucu sıcaklığı, 65°C, 70°C ve 75°C'de incelenmiştir. 1/1 LA/MeOH reaktant mol oranında, %20'lik laktik asit kullanılarak, esterleşme reaktöründe 0.017 g katalizör/g çözelti ön işlem uygulanmış katalizör, hidroliz reaktöründe 3 g ön işlem uygulanmamış katalizör ile yapılan deneyler sonunda en yüksek ayırma verimi 70°C'de %34 olarak bulunmuştur. 70°C, metanol buharlarının geçmesine izin verecek, su ve metil laktatın buharlarının ise yoğuşup hidroliz reaktörüne dönmesini sağlayacak optimum sıcaklık değeridir.

Katalizör türünün ayırma verimine etkisini incelemek amacıyla farklı katalizör olarak Amberlit-15 denenmiştir. %20'lik laktik asit, 1/1 LA/MeOH mol oranı, ve 70°C kısmi

yoğusturucu sıcaklığında, esterleşme reaktöründe 0.017 g katalizör/ g çözelti ön işlem uygulanmış katalizör, hidroliz reaktöründe 3 g ön işlem uygulanmamış katalizör ile yapılan deneyler sonunda; %64.4 dönüşüm ve %22.5 ayırma verimi elde edilmiştir. Aynı koşullarda Dowex-50 H⁺ ile yapılan deneyde ayırma verimi %34 elde edilmiştir.

Laktik asit derişiminin ayırma verimine etkisi %10, %15 ve %20'lik laktik asit çözeltileri ile Dowex-50 H⁺ kullanılarak incelenmiştir. En yüksek ayırma verimi %10'luk laktik asitte %48 olarak elde edilmiştir. Özetle, en yüksek dönüşüm %86, en yüksek ayırma verimi %48 olarak bulunmuştur. En iyi ayırma verimi için LA/MeOH mol oranı 1/1 olarak belirlenmiştir. Esterleşme reaktörü için 0,017 g katalizör/g çözeltilinin uygun olduğu, katalizöre uygulanan rejenerasyon işleminin ayırma verimini düşürmediği ve ön işlemin ise ayırma verimini olumlu yönde etkilediği bulunmuştur. Hidroliz reaktörüne eklenen katalizör miktarının ayırma verimini üzerinde fazla etkili olmadığı, kısmi yoğusturucu sıcaklık değerinin 70°C olması gerektiği bulunmuştur. Amberlit-15 ve Dowex-50H⁺ ile aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerde, Dowex-50 H⁺ kullanıldığında daha yüksek ayırma verimi elde edilmiştir. Laktik asit derişimi etkisinin incelendiği deneylerde ise en yüksek ayırma verimi %10'luk laktik asit kullanıldığında elde edilmiştir.

Fermentasyon ortamı ile reaktif distilasyon yapılmadan önce, ortam reaktif ekstraksiyon uygulanan ön işlemlere tabi tutulmuştur. Ancak reaktif distilasyondan önce, ortamda bulunan aşırı su, esterleşme tepkimesini olumsuz yönde etkileyeceği için basit damıtma düzeneği ile ortamdaki su alınmıştır. Fermentasyon ortamı ile yapılan deneylerin sonunda, %20'lik fermentasyon ortamında %39.8 dönüşüm ve %14 ayırma verimi; %10'luk fermentasyon ortamında ise %54.6 dönüşüm, %8.4 ayırma verimi ile laktik asit ortamdaki diğer asitlerden ayrılmıştır.

Laktik asiti fermentasyon ortamından ayırmak için kullanılan iki yöntemi karşılaştırmak gerekirse, reaktif ekstraksiyon işletilmesi kolay, kısa süreli ve ucuz bir yöntemdir. Ancak bu yöntemle ortamdaki laktik asit bir geri ekstraksiyon işlemine tabi tutulmalıdır. Reaktif distilasyonla laktik asiti fermentasyon ortamından ayırma işleminin

en büyük avantajı laktik asit saf halde elde edebilmektir. Hidroliz reaktöründen elde edilen laktik asite ayrıca bir işlem uygulamaya gerek yoktur. Reaktif distilasyon ilk kurulumu ve işletilmesi açısından zor da olsa, saf laktik asit elde etmek gereken durumlarda önerilen bir prosestir.

Daha sonraki çalışmalarda ayırma verimini artırmak amacıyla, distilasyon kolonu olarak “oldershaw kolon” kullanılabilir. Bu kolon, vakum ceketli, içinde sızdırmaz delikli plakaları olan bir kolondur. Plakalarda, yoğunlaşmış distilatı bir alttaki plakaya boşaltmak için boşaltma kanalları ve uniform bir akış sağlamak için regülatör vardır. Yine tasarlanacak pompalı bir sistemle ayırma verimi arttırılabilir. Ayrıca, sürekli bir sistem tasarlanarak, laktik asit üretimi ve reaktif distilasyon ile eş anlı ayrılması gerçekleştirilebilir. Sürekli bir sistemde, üretilen laktik asit sistemden sürekli uzaklaştırılacağı için, üretim verimi de artar.

KAYNAKLAR

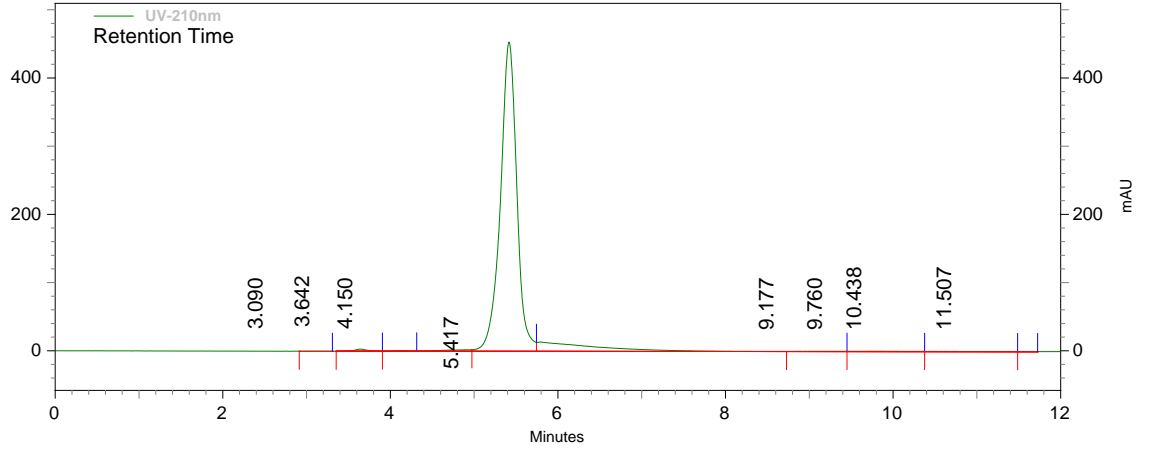
- Anonymous. 2009. Web sitesi. [http://www.fumatech.com/EN/Membranetechnology/Membrane processes/Electrodialysis](http://www.fumatech.com/EN/Membranetechnology/Membrane%20processes/Electrodialysis). Erişim tarihi: 12.05.2009
- Anonim. 2011. Web sitesi. [http://www.hammaddeler.com/index.php?option=com_content&view=article&id=4293 &Itemid=689](http://www.hammaddeler.com/index.php?option=com_content&view=article&id=4293&Itemid=689). Erişim tarihi: 10.01.2011
- Anonim. 2011. Web sitesi http://yunus.hacettepe.edu.tr/~mutlud/dersnotları/aminler_p.pdf. Erişim tarihi: 25.05.2011
- Anonymous. 2011. Web sitesi. <http://www.hiwtc.com/products/strong-acid-styrene> cation tarihi: 04.06.2011
- Anonim. 2011. Web sitesi. <http://www.kimyaturk.net/index.php?topic=13494.0>. Erişim tarihi: 20.06.2011
- Anonymous. 2011. Web sitesi. <http://www.lenntech.com/images/resin-balls.jpg>. Erişim tarihi: 04.06.2011
- Anonymous. 2009. Web sitesi. <http://www.mega.cz/electrodialysis.html>. Erişim tarihi: 12.05.2009
- Anonymous. 2011. Web sitesi. <http://www.remco.com/ix.htm>. Erişim tarihi: 28.06.2011
- Anonymous. 2009. Web sitesi. <http://www.bioline.org.br/request?ej04016>. Erişim tarihi: 01.10.2009
- Bauman, W.C. and Eichhorn, J. 1947. Fundamental properties of a synthetic cation exchane resin. A contribution from the dow chemical co., Midland,Mich. Volume 69; pp 2830-2836.
- Choudhury, B. and Swaminathan, T. 1998. Lactic acid extraction with trioctyl amine. *Bioprocess Engineering* 19; pp 317-320.
- Han, D., H., Hong. Y. and Hong,W. 2000. Seperation characterics of lactic acid in reactive extraction and stripping. *Korean J.Chem. Eng.*, 17(5); pp 528- 533.
- Hiwale, R. S., Bhate, N. V., Mahajan, Y. S. and Mahajani, S. M. 2004. Industrial applications of reactive distillation: recent trends. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. Volume 2; Rewiev R1.
- Hong, Y.K. and Hong, W.H. 1999. Reactive extraction of lactic acid with mixed tertiary amine extractants. *Biotechnol. Tech.* 13; pp 915-918.
- İnci, İ., Hasdemir, M., Bilgin, M. and Aydın, A. 2000. Laktik asitin Alamin-336 ile çeşitli seyreltici çözücüler kullanılarak ekstraksiyonunun incelenmesi. *Tr J Engin Environ Sci.* 24; pp 45- 51.
- Joglekar, H.G., Rahman, I., Babu, S., Kulkarni, B.D. and Joshi, A. 2006. Comparative Assessment of Downstream Processing Options for Lactic Acid. *Separation And Purification Technology*, Volume 52; pp 1-17.
- Jung, M., Schierbaum,B. and Vogel, H. 2000. Extraction of Carboxylic Acids from Aqueous Solutions with the Extractant System Alcohol/Tri-n-Alkylamines. *Chem. Eng. Technol.* 23; pp 70-74.
- Kahya, E. 2000. Laktik Asitin Fermentasyon Ortamından Reaktif Ekstraksiyon ile Ayrılması. Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Kumar, R., Mahajani, S.M., Nanavati, H. and Noronha, S. 2006. Recovery of Lactic Acid by Batch Reactive Distillation *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81; pp 1141-1150.

- Kumar, R., Mahajani, S.M., Nanavati, H. and Noronha, S. 2006. A Continuous Process for the Recovery of Lactic Acid by Reactive Distillation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81; pp 1767-1777.
- Kumar, R. and Mahajani, S.M., 2007. Esterification of Lactic Acid With n-Butanol by Reactive Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res* 46; pp 6873-6882, India.
- Perry, R.H.; Green, D.W. 1997. McGraw-Hill, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th Edition.
- Seo, Y., Hong, W. and Hong, T. 1999. Effects of Operation Variables on the Recovery of Lactic Acid in a Batch Distillation Process with Chemical Reactions. *Korean J.Chem.Eng.*,16(5); pp 556-561.
- Sun, X., Wang, Q., Zhaoa, W., Maa, H. and Sakata, K. 2006. Extraction and Purification of Lactic Acid from Fermentation Broth by Esterification and Hydrolysis Method. *Separation and Purification Technology* 49; pp 43–48.
- Tüzün, C. 1996. *Organik Kimya*. Palme Yayınevi, 363 s., Ankara.
- Vaidya, A. N., Pandey, R. A., Mudliar, S., Kumar, M.S., Chakrabarti, T. and Devotta, S. 2005. Production and Recovery of Lactic Acid for Polyactide. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35; pp 429- 467.
- Wasewar, K. L. 2005. Separation of Lactic Acid: Recent Advances. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 19 (2); pp 159- 172.
- Yankov, D., Molinier, J., Albet, J., Malmay, G. and Kyuchoukov, G. 2004. Lactic Acid Extraction from Aqueous Solutions with Trioctylamine Dissolved in Decanol and Dodecane, *Biochemical Engineering Journal* 21; pp 63–71.

EKLER

- EK 1 HPLC 5 g/L Laktik Asit Analizi Kromatogramı
- EK 2 Asitlendirilmemiş ve asitlendirilmiş fermentasyon ortamından reaktif ekstraksiyon ile geri kazanım, toplu sonuçlar
- EK 3 Asitlendirilmiş fermentasyon ortamından laktik asitin reaktif ekstraksiyon ile ayrılmasında sıcaklık etkisi, toplu sonuçlar
- EK 4 Ön işlem uygulanmamış katalizör ile LA/ MeOH mol oranının etkisi, deney koşulları ve toplu sonuçlar
- EK 5 Esterleşme reaktörü katalizör miktarının etkisi, deney koşulları ve toplu sonuçlar
- EK 6 Kısmi yoğuşturucu sıcaklığının etkisi, deney koşulları ve toplu sonuçlar
- EK 7 Laktik asit derişiminin etkisi, deney koşulları ve toplu sonuçlar

EK 1 HPLC 5 g/L Laktik Asit Analizi Kromatogramı



Şekil 1 HPLC Phenomenex C18 kolon 5 g/L laktik asit analizi kromatogramı (UV dedektör)

Name	Retention Time	Area	Area Percent	Integration Codes
5 g/L laktik asit	5.417	6161158	98.441	MM

EK 2 Asitlendirilmemiş ve asitlendirilmiş fermentasyon ortamından reaktif ekstraksiyon ile geri kazanım, toplu sonuçlar

Çizelge 1 Asitlendirilmemiş fermentasyon ortamından laktik asitin reaktif ekstraksiyon ile geri kazanımı

pH	Ekstraksiyon Süresi, dk	Sulu fazdaki LA derişimi (g/L)	Organik fazdaki LA derişim(g/L)	K_D	% Ayırma Verimi
5.06	30	43.68	1.01	0.023	2.26
5.06	60	44.3	0.39	0.01	0.87
5.06	90	43.9	0.79	0.018	1.77
5.06	120	42.84	1.85	0.043	4.14

Çizelge 2 Asitlendirilmiş fermentasyon ortamından laktik asitin reaktif ekstraksiyon ile geri kazanımı

pH	Ekstraksiyon Süresi, dk	Sulu fazdaki LA derişimi (g/L)	Organik fazdaki LA derişim (g/L)	K_D	% Ayırma Verimi
2.55	30	30.85	19.62	0.64	38.87
2.55	60	28.32	22.15	0.78	43.89
2.55	90	29.98	20.49	0.68	40.60
2.55	120	22.1	28.37	1.3	56.21

EK 3 Asitlendirilmiş fermentasyon ortamından laktik asitin reaktif ekstraksiyon ile ayrılmasında sıcaklık etkisi, toplu sonuçlar

Çizelge 1 pH= 2.0 olan fermentasyon ortamından T=30°C’da laktik asitin reaktif ekstraksiyon ile geri kazanımı

pH	Ekstraksiyon süresi, dk	Sulu fazdaki LA derişimi (g/L)	Organik fazdaki LA derişim (g/L)	K_D	% Ayırma Verimi
2.0	30	22.44	13.63	0.61	37.79
2.0	60	22.27	13.8	0.62	38.26
2.0	90	21.97	14.1	0.64	39.1
2.0	120	21.78	14.29	0.65	39.62

Çizelge 2 pH = 2.0 olan fermentasyon ortamından T=40°C’da laktik asitin reaktif ekstraksiyon ile geri kazanımı

pH	Ekstraksiyon süresi, dk	Sulu fazdaki LA derişimi (g/L)	Organik fazdaki LA derişim (g/L)	K_D	% Ayırma Verimi
2.0	30	27.56	8.51	0.31	23.6
2.0	60	27.33	8.74	0.32	24.2
2.0	90	19.88	16.19	0.81	44.88
2.0	120	18.82	17.25	0.92	47.82

EK 4 Ön işlem uygulanmamış katalizör ile LA/ MeOH mol oranının etkisi, deney koşulları ve toplu sonuçlar

Çizelge 1 LA/MeOH mol oranının esterleşme, hidroliz ve ayırma verimine etkisi, % 20 LA, ön işlem uygulanmamış katalizör

LA/MeOH oranı	Esterleşme reaktörü katalizör miktarı (g kat./g çöz.)	Hidroliz reaktörü katalizör miktarı (g kat.)	Esterleşme dönüşümü (%)	Hidroliz dönüşümü (%)	Ayırma verimi (%)
1/0.5	0.02	3	86	16	10
1/1	0.02	3	38	60	23
1/2	0.02	3	24	37	18

EK 5 Esterleşme reaktörü katalizör miktarının etkisi, deney koşulları ve toplu sonuçlar

Çizelge 1 Esterleşme reaktörü katalizör miktarının esterleşme, hidroliz ve ayırma verimine etkisi, % 20 LA

LA/MeOH oranı	Esterleşme reaktörü katalizör miktarı (g kat./g çöz.)	Hidroliz reaktörü katalizör miktarı (g kat.)	Esterleşme dönüşümü (%)	Hidroliz dönüşümü (%)	Ayırma verimi (%)
1/2	0.01	3	49	37	18
1/2	0.017	3	46	84	32
1/2	0.02	3	55	40	22

EK 6 Kısmi yoğuşturucu sıcaklığının etkisi, deney koşulları ve toplu sonuçlar

Çizelge 1 % 20 LA, kısmi yoğuşturucu sıcaklığının esterleşme, hidroliz ve ayırma verimine etkisi

LA/MeOH oranı	Kısmi yoğuşturucu sıcaklığı	Esterleşme reaktörü katalizör miktarı (g kat/g öz.)	Hidroliz reaktörü katalizör miktarı g kat.	% esterleşme dönüşümü	% hidroliz dönüşümü	% ayırma verimi
1/1	65	0,017	3	57.4	49	28.1
1/1	70	0,017	3	48	72	34
1/1	75	0,017	3	48.5	42	20.4

EK 7 Laktik asit derişiminin etkisi, deney koşulları ve toplu sonuçlar

Çizelge 1 LA derişiminin esterleşme, hidroliz ve ayırma verimine etkisi, LA/MeOH:1/1

% LA derişimi	Esterleşme reaktörü katalizör miktarı (g kat/g çöz.)	Hidroliz reaktörü katalizör miktarı g kat.	% Esterleşme dönüşümü	% Hidroliz dönüşümü	% Ayırma verimi
% 10	0,017	3 g	69	70	48
% 15	0,017	3 g	58	65	38
% 20	0,017	3 g	47.8	72	35

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Didem Nur SAĞLAM

Doğum Yeri : ANKARA

Doğum Tarihi: 05.01.1986

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Fethiye Kemal Mumcu Anadolu Lisesi, (2001-2004)

Lisans : Ankara Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü, (2004-2008)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2008- Temmuz 2011)

Çalıştığı Kurum

ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi, Haziran 2010-

Bildiriler

Sağlam D. N., Bayraktar E., Mehmetoğlu Ü. Recovery of Lactic Acid from Fermentation Broth by Reactive Distillation. 6th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries (EMCC6), Antalya, (2010)

Sağlam, D. N., Songür, R., Bayraktar, E. Mehmetoğlu, Ü. Enantiyomerik Saflıkta Mikrobiyal Olarak Benzoin Üretimine Mikroorganizma Üretim pH'ının Etkisi. UKMK-VIII Sekizinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Malatya, (2008)