

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AŞAĞI DOĞRU BİRLİKTE AKIŞLI TEMAS
REAKTÖRÜNDE FAKLI SIVI ORTAMLARI İÇİN
HİDRODİNAMİK ÖZELLİKLERİN VE KÜTLE
TRANSFERİNİN İNCELENMESİ

Ramazan ORHAN

Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2009

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AŞAĞI DOĞRU BİRLİKTE AKIŞLI TEMAS REAKTÖRÜNDE
FAKLI SIVI ORTAMLARI İÇİN HİDRODİNAMİK
ÖZELLİKLERİN VE KÜTLE TRANSFERİNİN
İNCELENMESİ**

Ramazan ORHAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez ,.....tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN

Üye : Prof. Dr. Dursun ÖZER

Üye : Prof. Dr. Hanifi SARAÇ

Üye : Doç. Dr. Cevdet AKOSMAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Gülşad USLU

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçilmesinde, gerekli literatürün temininde ve sonuçların değerlendirilmesinde yardımlarını gördüğüm ve bilgilerinden faydalandığım tez danışmanım Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN'a ,

Çalışmalarımın her aşamasında desteklerini esirgemeyen ve büyük özveride bulunan aileme,

Deneysel çalışmalarım esnasında laboratuvarlarında bulunan oksijen metre ve oksijen metre probunu kullanmama imkan tanıyan Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Halil HASAR'a; ayrıca çalışmalarımın mikrobiyolojik kısmında bilgilerinden faydalandığım Yrd. Doç. Dr. M.Şaban TANYILDIZI'na,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın yürütülmesinde maddi destek sağlayan FÜBAP'a ve sağlanan uygun çalışma koşulları nedeniyle Kimya Mühendisliği Bölümüne şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLOLAR LİSTESİ	XI
SİMGELER LİSTESİ.....	XII
ÖZET	XIII
ABSTRACT	XV
1.GİRİŞ	1
2. KABARCIK KOLONLAR.....	3
2.1.Basit Kabarcık Kolon.....	3
2.2 Çalışma Prensipleri.....	4
2.3. Modifiye Kabarcık Kolonlar.....	6
2.4. Kabarcık Kolonlarda Gaz Dağılımı.....	8
2.5. Aşağı Doğru Birlikte Akışlı Temas Reaktörü: CDCR.....	11
3. KABARCIK KOLONLARIN HİDRODİNAMİĞİ.....	13
3.1. Gaz ve Sıvı Tutuş Kesri.....	13
3.1.1. Akış Rejimleri.....	13
3.2. Kabarcık Özellikleri.....	18
3.2.1.Kabarcık Çapı.....	18
3.2.2.Kabarcık Yükselme Hızı	19
3.3. Gaz Sıvı Ara Yüzey Alanı.....	19
3.4. Dispersiyon.....	20
3.4.1. Sıvı Faz Dispersiyonu.....	20
3.4.2. Gaz Faz Dispersiyonu.....	21
4. KABARCIK KOLONLARDA KÜTLE TRANSFERİ.....	22
4.1. Kütle Transferi ve Film Teorisi.....	22
4.2. Hacimsel Kütle Transfer Katsayıları.....	25
4.3 Sıvı Taraf Kütle Transfer Katsayısı.....	27
4.4. $k_L a$, a ve ϵ_G için Hesaplama Teknikleri.....	28
4.5. Konuyla İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	30
5. YÜZEY AKTİF MADDELER VE ÖZELLİKLERİ.....	36
5.1. Genel Özellikleri.....	36
5.2. Yüzey Aktif Maddelerin Gruplandırılması.....	36

5.2.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	38
5.2.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	38
5.2.3. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler.....	39
5.2.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler.....	39
5.3. Yüzey Aktif Maddeler ve Kabarcıklar.....	40
5.3.1. Yüzey Aktif Maddelerin Gaz Tutuş Kesri Üzerine Etkisi.....	41
5.4. Yüzey Aktif Maddeler Kullanılarak Yapılan Çalışmalar.....	42
6. KABARCIK KOLONLARDA ENZİM ÜRETİMİ VE KÜTLE TRANSFERİ.....	47
6.1. Enzimler.....	47
6.1.1. Enzimlerin Adlandırılması ve Sınıflandırılması.....	48
6.1.2. Enzim Kaynakları.....	49
6.1.2.1. Hayvansal Enzimler.....	49
6.1.2.2. Bitkisel Enzimler.....	49
6.1.2.3. Mikrobiyal Enzimler.....	49
6.2. Mikrobiyal Enzim Üretimi	50
6.2.1. Bakteriler.....	50
6.2.2. Mikroorganizmalarda Gelişme ve Gelişme Koşulları.....	52
6.2.3. Mikroorganizma Gelişme Evreleri.....	52
6.2.4. Fermantasyon Prosesi ve Ekipmanları.....	54
6.2.4.1. Katı Hal Fermantasyonu.....	55
6.2.4.2. Daldırmalı Fermantasyon Yöntemi.....	55
6.2.4.2.1. Daldırmalı Fermantasyonda Enzim Üretimi Üzerine Ortam Şartlarının Etkisi.....	57
6.3. Amilaz Üretimi.....	60
6.3.1. Amilazların Endüstriyel Kullanımları.....	62
6.4. Kabarcık Kolonlarda Enzim Üretim Çalışmaları.....	63
7. MATERYAL VE METOD	68
7.1. Deney Sistemi.....	68
7.2. Çözeltilerin Hazırlanması.....	68
7.3. Deneylerin Yapılışı.....	70
7.3.1. Hidrodinamik ve Kütle Transfer Deneyleri.....	70
7.3.2. Bakteri ve Enzim Üretim Deneyleri.....	72
7.3.2.1. Bakteri Üretim Besiyerleri ve Koşulları	72
7.3.2.2. Bakteri Üretim Deneyleri.....	73
7.3.2.3. α -Amilaz Üretim Deneyleri.....	74
7.3.2.4. Bakteri ve Enzim Üretim Deneylerinde Sıvı Faz Kütle Aktarım Katsayısı ve Oksijen Tüketim Hızı.....	74

7.4. Ölçüm ve Analizler.....	75
7.4.1. Oksijen Metrenin Kalibrasyonu ve Ölçümü.....	75
7.4.2. Viskozite Ölçümü.....	75
7.4.3. Yüzey Gerilimi Ölçümü.....	75
7.4.4. Enzim Aktivitesin Ölçülmesi.....	76
7.4.5. Bakteri Üremesinin Ölçümü.....	77
7.4.6. Nişasta Analizi.....	77
7.4.7. Glikoz Tayini.....	77
8. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	78
8.1. Gaz Tutuş Kesri (ε_G).....	78
8.2. Hacimsel Kütle Transfer Katsayısı ($k_L a$).....	83
8.2.1. Hava-Su Sistemi	83
8.2.2. Hava-Butanol Sistemi.....	85
8.2.3. Hava-Anyonik Sürfaktan Sistemi.....	87
8.2.4. Hava-Katyonik Sürfaktan Sistemi.....	90
8.2.5. Hava-Non İyonik Sürfaktan Sistemi.....	91
8.2.6. Hava-Fermantasyon Sıvısı Sistemi.....	93
8.3. Dispersiyon Yüksekliği.....	99
8.4. Ara Yüzey Alanı (a).....	101
8.5. Bakteri Üretim Deneyleri.....	103
8.5.1. <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> 'in Üretilmesi Çalışmaları.....	103
8.6. α -Amilaz Üretim Deneyleri.....	109
9. DENEY SONUÇLARI KULLANILARAK YENİ KORELASYON ELDESİ.....	111
10. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	117
KAYNAKLAR	121
ÖZGEÇMİŞ.....	130
EKLER.....	131

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 Basit kabarcık kolon.....	3
Şekil 2.2. Sirkülasyon akış modeli.....	5
Şekil 2.3. Kabarcık kolonlardaki temel akış türleri.....	6
Şekil 2.4. Kabarcık kolon tipleri.....	7
Şekil 2.5. Çevrimli kolonlar.....	7
Şekil 2.6. Aşağı akışlı kabarcık kolon.....	8
Şekil 2.7. Statik gaz dağıtıcılar.....	9
Şekil 2.8. Jet içerisinde dağılan gazın prensipleri.....	10
Şekil 2.9. Dinamik gaz dağıtıcılar.....	10
Şekil 3.1. Kabarcık kolonlarda akış modelleri.....	14
Şekil 3.2. Delikli ve gözenekli plaka dağıtıcılar için gaz tutuş kesri eğrisi.....	15
Şekil 3.3. Gazın delikli ve gözenekli plakadan beslendiği CMC çözeltisinde gaz tutuş kesri değişimi.....	16
Şekil 3.4. Beinhaur'e göre gaz tutuş kesri için küçük ve büyük kabarcık bileşimi.....	17
Şekil 3.5. Beinhaur'e göre gaz hızına bağlı olarak kabarcık yükselme hızı.....	17
Şekil 3.6. Gaz hızının fonksiyonu olarak ortalama kabarcık yükselme hızı.....	19
Şekil 4.1. Kütle transferi için gerçek konsantrasyon eğrisi ve film model.....	22
Şekil 4.2. Çift film modeline göre konsantrasyon profilleri.....	23
Şekil 4.3. Sürekli absorpsiyon işlemi için çalışma diyagramı.....	24
Şekil 4.4. Kabarcık çapına bağlı olarak k_L 'nin değişimi.....	27
Şekil 5.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması.....	38
Şekil 5.2. Distearildimetil amonyum klorür (DSDMAC).....	39
Şekil 5.3. Alkil Betain ve Alkilamidopropil Betain molekülleri.....	40
Şekil 5.4. Yüzey aktif madde olmayan ve yüzey aktif madde bulunan sıvıda kabarcık akışı....	40
Şekil 6.1. Hücre büyümesi.....	53
Şekil 6.2. Fermantasyon ortamındaki mikroorganizma, substrat ve enzim üretiminin zamanla değişimi.....	56
Şekil 6.3. Çözünmüş oksijen derişimin kalma süresi ile değişimi.....	59
Şekil 6.4. Sıvı faz kütle transfer katsayısı.....	60
Şekil 7.1. CDCR Deney sistemi.....	69
Şekil 7.2. CDCR'ın Fotoğrafik Görüntüsü.....	70
Şekil 7.3. Deneylerin yapılışında takip edilen sıra.....	73
Şekil 8.1. Hava-su sisteminde gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi.....	79

Şekil 8.2. Hava-butanol sisteminde gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi.....	80
Şekil 8.3. Hava-anyonik surfaktan sisteminde gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi.....	80
Şekil 8.4. Hava-katyonik surfaktan sisteminde gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi.....	81
Şekil 8.5. Hava-non iyonik surfaktan sisteminde gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi.....	81
Şekil 8.6. Hava-fermantasyon sıvısı sisteminde gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi.....	82
Şekil 8.7. Kullanılan tüm sıvılar için gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi.....	82
Şekil 8.8. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-su sistemi ve 2 mm'lik orifis	83
Şekil 8.9. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-su sistemi ve 3 mm'lik orifis	84
Şekil 8.10. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-su sistemi ve 4 mm'lik orifis.....	85
Şekil 8.11. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-butanol ve 2 mm'lik orifis	86
Şekil 8.12. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-butanol ve 3 mm'lik orifis	86
Şekil 8.13. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-butanol ve 4 mm'lik orifis	87
Şekil 8.14. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-anyonik surfaktan ve 2 mm'lik orifis	88
Şekil 8.15. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-anyonik surfaktan ve 3 mm'lik orifis	88
Şekil 8.16. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-anyonik surfaktan ve 4 mm'lik orifis	89
Şekil 8.17. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-katyonik surfaktan ve 2 mm'lik orifis.....	90
Şekil 8.18. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-katyonik surfaktan ve 3 mm'lik orifis	91
Şekil 8.19. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-katyonik surfaktan ve 4 mm'lik orifis	91
Şekil 8.20. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-non iyonik	

surfaktan ve 2 mm'lik orifis	92
Şekil 8.21. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-non iyonik surfaktan ve 3 mm'lik orifis	92
Şekil 8.22. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-non iyonik surfaktan ve 4 mm'lik orifis	93
Şekil 8.23. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-fermantasyon sıvısı ve 2 mm'lik orifis	94
Şekil 8.24. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-fermantasyon sıvısı ve 3 mm'lik orifis	94
Şekil 8.25. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-fermantasyon sıvısı ve 4 mm'lik orifis	95
Şekil 8.26. Kullanılan tüm sıvılar için sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi.....	96
Şekil 8.27. Hava-su sisteminde çizgisel gaz hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi.....	96
Şekil 8.28. Hava-butanol sisteminde çizgisel gaz hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi.....	97
Şekil 8.29. Hava-anyonik surfaktan sisteminde çizgisel gaz hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi.....	97
Şekil 8.30. Hava-katyonik surfaktan sisteminde çizgisel gaz hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi.....	98
Şekil 8.31. Hava-non iyonik surfaktan sisteminde çizgisel gaz hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi.....	98
Şekil 8.32. Hava-fermantasyon sıvısı sisteminde çizgisel gaz hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi.....	99
Şekil 8.33. Kullanılan tüm sıvılar için dispersiyon yüksekliğinin kütle transfer katsayısı üzerine etkisi.....	100
Şekil 8.34. Kullanılan tüm sıvılar için dispersiyon yüksekliğinin gaz tutuş kesri üzerine etkisi.....	100
Şekil 8.35. CDCR'da kabarcıkların görüntüsü.....	101
Şekil 8.36. 2 mm'lik orifis kullanılarak yapılan fermentasyon esnasında glikoz konsantrasyonu biyomas ve pH'ın zamanla değişimi.....	104
Şekil 8.37. 3 mm'lik orifis kullanılarak yapılan fermentasyon esnasında glikoz konsantrasyonu biyomas ve pH'ın zamanla değişimi.....	105
Şekil 8.38. 4 mm'lik orifis kullanılarak yapılan fermentasyon esnasında glikoz konsantrasyonu biyomas ve pH'ın zamanla değişimi.....	106
Şekil 8.39. 3 mm'lik orifis kullanılarak yapılan fermentasyon esnasında 3 farklı glukoz	

konsantrasyonu, biyomas ve pH'ın zamanla değişimi.....	107
Şekil 8.40. Üç farklı orifis için mikroorganizma üremesi sırasında hacimsel kütle transfer katsayısı k_La 'nın zamanla değişimi.....	108
Şekil 8.41. Üç farklı orifis için mikroorganizma üremesi sırasında oksijen tüketim hızı r_o 'ın zamanla değişimi.....	108
Şekil 8.42. Farklı nişasta konsantrasyonlarında enzim aktivitesi ve nişasta konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	109
Şekil 8.43. Farklı nişasta konsantrasyonlarında pH ve bakteri büyümesinin zamanla değişimi.....	110
Şekil 9.1 Hava-su sistemi için deneysel k_La ve tahmin edilen k_La 'nın karşılaştırılması.....	113
Şekil 9.2 Hava-su sistemi için deneysel ϵ_G ve tahmin edilen ϵ_G 'nin karşılaştırılması.....	113
Şekil 9.3 Hava-anyonik surfaktan için deneysel k_La ve tahmin edilen k_La 'nın karşılaştırılması.....	115
Şekil 9.4 Hava-anyonik surfaktan için deneysel ϵ_G ve tahmin edilen ϵ_G 'nin karşılaştırılması.....	115

TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 6.1. Fermantasyon için gerekli hammaddeler.....	50
Tablo 6.2. Kabarcık kolon reaktörlerin biyokimyasal uygulamaları.....	63
Tablo 7.1. Deneylerde kullanılan bakterilerin saklanması, geliştirilmesinde ve enzim üretiminde kullanılan besi yerleri.....	72
Tablo 8.1 Çalışılan deneysel şartlar.....	78
Tablo 8.2 Kullanılan Sistemlerin d_s ve a değerleri.....	102
Tablo 9.1 Kullanılan sıvılar için elde edilen katsayılar.....	114

SİMGELER LİSTESİ

a	: Ara yüzey alanı (m^2/m^3)
C_L^*	: Dengede çözünmüş oksijen derişimi (mg/l)
C_{L_0}	: Başlangıç çözünmüş oksijen derişimi (mg/l)
C_o	: Sıvı ortamdaki oksijen konsantrasyonu (mg/l)
C_x	: Sıvı ortamdaki mikroorganizma konsantrasyonu (g/l)
D_o	: Orifis çapı (mm)
D_R	: Reaktör çapı (m)
D_L	: Sıvı faz dispersiyon katsayısı (m^2/s)
D_G	: Gaz faz dispersiyon katsayısı (m^2/s)
d_B	: Ortalama kabarcık çapı (m)
d_s	: Hacmin yüzeye oranı ile verilen (sauter) ortalama çap (m)
F_G	: Gaz akış hızı (ml/dk)
F_L	: Sıvı akış hızı (lt/dk)
G/L	: Gaz-sıvı akış oranı
$k_L a$	: Hacimsel kütle transfer katsayısı (1/s)
P_c	: Gösterge basıncı (bar)
P/V	: Kolondaki sıvı hacmi başına güç girişı (W/m^3)
r_o	: Oksijen tüketim hızı ($mol / m^3.s$)
r_o'	: Birim hücre başına oksijen tüketim hızı ($mol / m^3.s$)
U_G	: Çizgisel gaz akış hızı (m/saat)
U_L	: Sıvı kolon hızı (m/saat)
x	: Hücre derişimi

Yunan Harfleri

ε_G	: Gaz tutuş kesri
σ	: Yüzey gerilimi (mN / m)
ν_L	: Kinematik viskozite (m^2/s)
ρ	: Yoğunluk (g/ml)
μ	: Viskozite (mPa.s)

ÖZET

Doktora Tezi

**AŞAĞI DOĞRU BİRLİKTE AKIŞLI TEMAS REAKTÖRÜNDE FAKLI SIVI
ORTAMLARI İÇİN HİDRODİNAMİK ÖZELLİKLERİN VE KÜTLE
TRANSFERİNİN İNCELENMESİ**

Ramazan ORHAN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2009, Sayfa 137

Bu çalışmada Aşağı Doğru Birlikte Akışlı Temas Reaktörü (CDCR) kullanılarak gaz fazdan fiziksel özellikleri farklı sıvı faza oksijen transferi araştırıldı. Ayrıca *Bacillus amyloliquefaciens* ve α -Amilaz üretiminde CDCR'in performansı incelendi. Bununla birlikte gaz tutuş kesri ve kütle transfer katsayısını hesaplamak için kolondaki sıvı hacmi başına sıvının kinetik enerjisi, çizgisel gaz hızı ve relatif yüzey gerilimine bağlı korelasyonlar elde edildi.

Çalışmanın birinci aşamasında aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktöründe kütle transferi ve hidrodinamik davranışları, üç farklı orifis çapında (2, 3 ve 4 mm) farklı sıvı ortamları için çalışıldı. Gaz tutuş kesri (ϵ_G) ve hacimsel kütle transfer katsayısı ($k_L a$) değerleri her orifis çapı için sıvı ve gaz akış hızları artışıyla arttı. Hava-su sisteminde elde edilen $k_L a$ değerleri diğer sıvıların $k_L a$ değerlerine göre daha yüksek iken, gaz tutuş kesri ve dispersiyon yüksekliği değerleri ise sıvı yüzey gerilimindeki azalmadan dolayı hava-su sistemindeki değerlere göre daha yüksek bulundu.

Tüm şartlarda ortalama kabarcık çapını bulmak için fotoğrafik teknik kullanıldı ve kabarcıkların çapları hava-su, hava-butanol, hava-anyonik surfaktan, hava-katyonik surfaktan, hava-non iyonik surfaktan ve hava-fermantasyon sıvısı için sırasıyla 3.840mm, 2.467 mm,

2.055 mm, 1.543 mm, 1.322 mm ve 1.284 mm olarak ölçüldü. Bundan başka kabarcık çapları ve oluşumu üzerinde hidrodinamik şartlar ve sıvı özelliklerinin etkisi belirlendi.

Çalışmanın ikinci aşamasında bakteri hücresi *B. amyloliquefaciens*'in CDCR'daki üreme deneyleri yürütüldü. Bu aşamada 2,3 ve 4 mm'lik orifis kullanılarak, 10 gr glukoz konsantrasyonunda, her üç orifis içinde 13 saatlik sürenin sonunda sırası ile 4.142, 5.000 ve 4.873 g kuru hücre/lit derişiminde mikroorganizma elde edilmiş ve kullanılan glukoz miktarının ise 14-15 saatlik sürenin sonunda hücreler tarafından tamamen tüketildiği gözlemlendi. 3 mm'lik orifis kullanılarak 10 g/lit glukozlu ortamda bakterinin Özgöl üreme hızı 0.310 saat^{-1} ve glukoz tüketim hızı $0.500 \text{ g hücre/g glukoz}$ olarak bulundu, k_La ve r_o değerlerinin ise aktif üreme evresinde arttığı daha sonra aktif hücrelerin azalması ile azaldığı gözlemlendi.

B. amyloliquefaciens bakterisi ile aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktöründe substrat olarak farklı konsantrasyonlarda nişasta kullanılarak α -amilaz üretimi gerçekleştirildi (7.5, 10, 15 ve 17.5 g/lit). Yapılan deneylerde maksimum enzim üretimi (500 IU) 15 g/lit nişasta, 2.5 g/lit pepton, 1 g/lit yeast ekstrakt, 1 g/lit KH_2PO_4 , 0.5 g/lit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 0.114 g/lit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren ortamda elde edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise gaz tutuş kesri ve hacimsel kütle transfer katsayısı için deneysel veriler analiz edilerek yeni korelasyonlar elde edildi. Bu korelasyonlar, kolondaki sıvı hacmi başına sıvının kinetik enerjisi, çizgisel gaz hızı ve relatif yüzey gerilimine bağlı fonksiyon olarak ifade edildi.

Anahtar Kelimeler : Aşağı Doğru Birlikte Akış Reaktörü, Kütle Transferi, Gaz Tutuş Kesri, Dispersiyon yüksekliği, Surfaktan Maddeler, *Bacillus amyloliquefaciens*

ABSTRACT

Phd Thesis

**DETERMINATION OF MASS TRANSFER AND HYDRODYNAMIC
CHARACTERISTICS OF DIFFERENT LIQUID MEDIUM IN COCURRENT
DOWNFLOW CONTACTING REACTOR (CDCR)**

Ramazan ORHAN

University of Firat

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemical Engineering

2009, Page 137

In this study, the transfer of oxygen from gas phase to the liquid phase of physical characteristic different was investigated by using A Co-current Downflow Contacting Reactor (CDCR) and also production of α -amylase by *Bacillus amyloliquefaciens* NRRL B-645 was determined by using CDCR. In addition, to obtain of gas holdup and mass transfer coefficient related to the variables such as liquid kinetic power per liquid volume in the column, superficial gas velocity and relative surface tension, some correlations were proposed.

In the first stage of the work, hydrodinamic conditions and mass transfer characteristics of the co-current downflow contacting reactor were studied for different liquids and varied concentrations of glycerol for 2, 3 and 4 mm orifice diameter. Volumetric mass transfer coefficient (k_La) and gas holdup values were increased with increasing liquid and gas flow rates for each orifice diameter. The values of k_La values determined for air-water system were higher than k_La values of other liquids However gas holdup and dispersion height values determined for air-water system were lower than values of other liquids due to decrease in the liquid surface tension.

To determine the avarage bubble diameter for each condition, photographic techniques were used, and the diameters of bubbles were measured as 3.840 mm, 2.467 mm, 2.055 mm,

1.543 mm, 1.322 mm and 1.284 mm for air-water, air-butanol, air-anionic surfactant, air-cationic surfactant, air-non ionic surfactant and air-fermentation broth, respectively. In addition, the effects of hydrodynamic conditions and liquid properties on bubble diameters and formation were determined.

In the second stage of the work, bacterium cell, *Bacillus amyloliquefaciens* NRRL B-645, was grown in a concentration of 10 g/l glucose by using 2, 3 and 4 mm orifice and for each orifice maximum dry cell concentration were determined to be 4.142, 5.000 and 4.873 g dry cell/l, respectively. In a medium of 10 g/l glucose by using 3 mm orifice, specific growth rate of bacterium and the substrate utilization rate were determined to be 0.310 saat⁻¹, 0.500 g dry cell/g glucose, respectively. The values of k_{La} and r_o , increased at the active growth phase and then decreased with decreasing active cells.

The production α -amylase by using starch as substrate in the CDCR with *Bacillus amyloliquefaciens* were used starch in different concentrations (7.5, 10, 15 ve 17.5 g/l). Maximum enzyme activity which made in experiments (500 IU) was obtained in the medium containing 15 g/l nişasta, 2.5 g/l pepton, 1 g/l yeast ekstrakt, 1 g/l KH₂PO₄, 0.5 g/l MgSO₄.7H₂O and 0.114 g/l CaCl₂.2H₂O

In the third stage of the work correlations proposed for gas holdup and volumetric mass transfer coefficient were obtained by analyzing experimental data. It was found that the gas holdup and k_{La} were dependent on power per volume of liquid in the column.

Key words: Co-current downflow reactor, mass transfer, gas holdup, dispersion height, Surfactant substances, *Bacillus amyloliquefaciens*

1.GİRİŞ

Hidrojenasyon, oksidasyon, fermentasyon ve atık su arıtımı gibi iki (gaz-sıvı) veya üç fazlı (gaz-katı-sıvı) sistemlerde genellikle kütle aktarım olayları hız sınırlayıcı basamaktır. Kütle aktarımının etkin olduğu prosesler için genellikle düşük maliyette ve basit yapıda kabarcık kolonlar kullanılır. Kabarcık kolonlarda gaz ve sıvı temasını artırmak için dağıtıcılar, delikli ve gözenekli plakalar kullanılır. Ara yüzey kütle aktarımının hızı kontrol ettiği işlemlerde gaz fazı dağıtmak için ejektör tipi gaz dağıtıcılar da kullanılır. Gaz ve sıvının aynı anda beslendiği karıştırma nozulu, gaz-sıvı enjeksiyonunda dağıtıcı olarak kullanılır. Ejektörler ve iki fazlı nozullar (ventüriler gibi) küçük kabarcıklar (yüksek ara yüzey) oluşturmada sıvı jetinin kinetik enerjisini kullanırlar.

Gaz-sıvı temasını arttırmada kullanılan diğer bir sistem de başlangıçta Boyes ve Ellis (1976) tarafından geliştirilen aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktörleridir (Cocurrent Downflow Contacting Reactor, CDCR). CDCR merkezi olarak monte edilmiş cam kolon ve kolon tepesinde orifisin bulunduğu bir T bağlantı elemanından oluşur. Gaz (dispers faz) ve sıvı (sürekli faz) tamamen dolu kolonun tepesindeki orifisten aynı anda kolona beslenir. Kolon üstünden giren gaz-sıvı jetinin kinetik enerjisi etkin karışma ve türbülans sağlar. Yüksek türbülans sonucunda oluşan dispersiyonun etkisi ile kolon tepesinden tabana doğru yoğun bir gaz kabarcık matrisi oluşur. Kabarcık yükselme hızından daha düşük kolon hızında işletilen tamamen dolu kolonun girişindeki yüksek hızlı sıvı akımının hidrodinamik etkisi ile kabarcık oluşumunun devamlılığı sağlanabilir (Lu vd., 1994).

CDCR'in sadece geleneksel kabarcık kolonlar değil aynı zamanda hem iki fazlı gaz-sıvı absorpsiyon sistemleri hem de üç fazlı katalitik hidrojenasyon reaksiyonlarını (Lu,1988; Boyes vd., 1992) içeren karıştırmalı reaktörlerden daha iyi kütle transfer performansına sahip olduğu ispat edilmiştir. CDCR'in performansı girdaplı akışın uygulanmasıyla da artmıştır (Boyes, 1989; Tilston, 1989). CDCR düşük güç tüketimi, daha az çalışma hacmi, etkili gaz kullanımı, ara yüzey alanının tam kontrolü, taneciklerin toleransı, hareketli parçaların bulunmaması, fiziksel ve kimyasal, homojen ve heterojen proseslere uygulanabilirliği ve kolon girişinde gaz-sıvı ara yüzey alanının yokluğundan dolayı köpürmenin çıkarılması gibi avantajlara da sahiptir.

Yüzey gerilimi, viskozite ve kabarcık birleşme derecesi gibi sıvı özellikleri gaz-sıvı temasını içeren endüstriyel proseslerin büyük bir kısmında rastlandığından dolayı, CDC'nin muhtemel uygulama alanlarını belirlemek için onun hidrodinamik özellikleri üzerine sıvının fiziksel özelliklerinin etkisini anlamak daha uygundur.

Kabarcık kolon reaktörlerde kabarcık oluşumu üzerine sıvı faz fiziksel özelliklerinin etkisini anlamak için bir çok araştırma yapılmıştır. Bununla birlikte sıvı yoğunluğunun ve

viskozitesinin etkisi azda olsa çalışılmış olmasına karşın sıvı yüzey gerilimi ve onun etkisi yeterince çalışılmamıştır. Yüzey geriliminin etkisinin incelendiği araştırmalarda, bu etkinin sıvının yoğunluğu ve viskozitesinden ayrı düşünölmeyeceğı görölmektedir. Özellikle kabarcık oluşumunda surfaktanların etkisi çalışılması gereken bir konu olup pratikte ve endüstride önemini korumaktadır.

Kabarcık kolon reaktörlerin bir diğör uygulama alanında mikroorganizmalar tarafından enzim, protein, antibiyotik v.s gibi ürünlerin üretiminde biyoreaktör olarak kullanılmasıdır. Son zamanlarda kabarcık kolon reaktörünün, biyoreaktör olarak kullanıldığı bir çok biyokimyasal çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmada, farklı gaz-sıvı sistemleri için aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktörünün (CDCR) hidrodinamik davranışı ile kütle transfer özellikleri araştırılarak; havalı ortamda *B. amyloliquefaciens* ve α -amilaz'ın üretilmesi çalışmaları gerçekleştirildi.

2. KABARCİK KOLONLAR

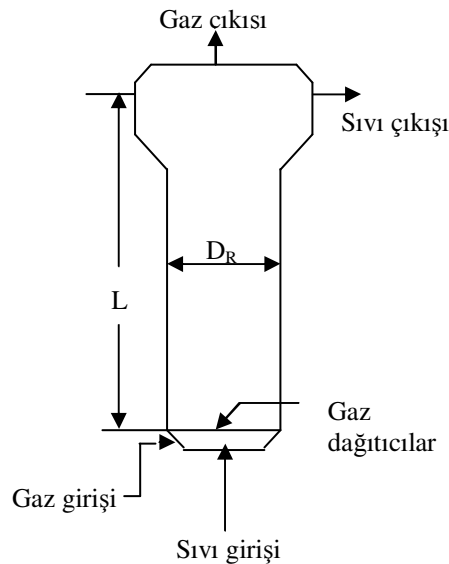
2.1. Basit Kabarcık Kolon

Kabarcık kolonlar, kütle transferi veya kimyasal reaksiyonun gerçekleştirilmesi amacıyla gaz veya gaz karışımının bir sıvı ile temasa getirildiği kolonlardır. Basit yapısı, bakımının kolaylığı, mükemmel karışma, mükemmel ısı ve kütle transferi özellikleri gibi basit bir yapıya sahip olmalarından dolayı kimya endüstrisinde oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Aşağıda kabarcık kolonların kullanıldığı örnek prosesler verilmiştir;

- Organik bileşiklerin hidrojenasyonu, oksidasyonu ve klorlanması,
- Kömürün sıvılaştırılması, Fischer-Tropsch sentezi,
- Biyolojik atık su arıtılması,
- Fermantasyon prosesleri.

En basit şekilde kabarcık kolon Şekil 2.1’de görüldüğü gibi dikey silindirik bir kolondur. Gaz, tipi farklı olabilen gaz dağıtıcı içerisinden alttan beslenir. Sıvı faz, gaz fazla veya gaz fazın akışına karşı beslenebilir. Çevresini saran sıvıdan daha hızlı yükselen kabarcıklar sıvı fazda kuvvetli bir karışma meydana getiren bir sıvı sirkülasyon modeli oluşturur.

Kabarcık kolonun üst kısmı gazın ayrılmasını kolaylaştırmak için genellikle geniş tutulur. Kabarcık kolonlarda mekanik hareketli parçalar yoktur bu nedenle gaz, sıvı faz içerisine eşit olarak dağıtılır. Kolon çapı ve uzunluğu arasındaki oran (L/d_B) 3-6 aralığında değişir. Bazı durumlarda bu oran 10’da olabilir. Özellikle laboratuvar ve pilot ölçekli fabrika denemelerinde



Şekil 2.1 Basit kabarcık kolon

çoğunlukla bu oranın üstüne çıkılır. Kabarcık kolon reaktörlerin boyutu kullanım amacına ve ve üretim hızına göre değişir. 100-200 m³'lük kapasite, kimyasal proses endüstrilerinde çok büyük olarak kabul edilir ancak proses süresi çok daha uzun olduğu için biyoteknolojide çok daha büyükleri kullanılır. 3000 m³ kapasiteli olanı metanol'den tek hücreli proteinlerin üretiminde ve 20000 m³ kapasiteli olanı ise biyolojik atık madde işleminde kullanılır.

Basit yapısı ve mekanik çalışan parçaların olmayışı kabarcık kolonların görünen iki özelliğidir. Kolonda sızdırmazlık olduğundan etkin gazlar bile yüksek sıcaklık ve basınçta hiç problem olmadan kullanılabilir. Genelde kabarcık kolon yeni koşullara uyarlanabilen, maliyeti uygun olan ve büyük boyutlarda kurulabilen bir reaktör tipidir. Sıcaklık kolonun her yerinde homojen olduğundan, ekzotermik reaksiyonlarda bile yüksek ısı transfer katsayısına sahiptir. Bu, seçiciliğin sıcaklığa bağlı olduğu reaksiyonlar için özel bir anlam ifade eder. Kabarcık kolonlar gaz girişi yüksek ve homojen bir şekilde dağılan katalizör ya da bio kütle gibi katılar içerdiği zaman bile yüksek sıvı sirkülasyon hızı (yükselen gaz kabarcığı sürüklediğinden dolayı) sağlarlar. Basit kabarcık kolonlar için kabarcık yükselme hızıyla elde edilen gazın, kalış süresinin kısa olması bir dezavantaj iken aşağı akışlı kabarcık kolon kullanılarak gazın kalış süresi artırılabilir.

Kabarcık kolonlarında çok fazla akışı karakterize etmek için basınç düşüşü, tutulan gaz miktarı, sıvı hızı dağılımı, dispersiyon ve karıştırma özellikleri kullanılabilir. Basınç düşüşü, reaktördeki sıvı ortamının hidrostatik yüksekliğine karşılık gelir ve gaz akışı vasıtasıyla enerji girişini hesaplamak için ihtiyaç duyulur. Kabarcık çapı ile tutulan gaz miktarı, kütle transferi için geçerli olan gaz-sıvı ara yüzey alanını kesin olarak belirlerler. Ayrıca diğer bir önemli nokta ise sıvı sirkülasyon hızını hesaplamak için kullanılabilen radyal olarak tutulan gaz miktarının dağılımıdır. Özellikle biyoproseslerde, dispersiyon ve karıştırma özelliklerine ait bilgi önemlidir.

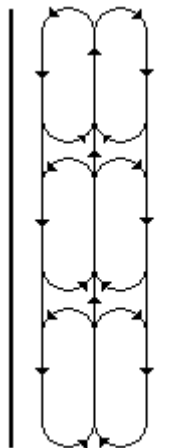
Kabarcık kolon reaktörlerde kabarcık oluşumu üzerine sıvı faz özelliklerinin etkisini anlamak için bir çok araştırma yapılmıştır. Bununla birlikte sıvı yoğunluğunun ve viskozitesinin etkisi yaygın bir şekilde çalışılmış olmasına karşın sıvı yüzey gerilimi ve onun etkisi bilinmeyen bir faktördür. Yüzey geriliminin etkisinin incelendiği araştırmalarda, bu etkinin sıvının yoğunluğu ve viskozitesinden ayrı düşünülemeyeceği görülmektedir. Özellikle kabarcık oluşumunda surfaktanların etkisi çalışılması gereken bir konu olup pratikte ve endüstride önemini korumaktadır.

2.2. Çalışma Prensipleri

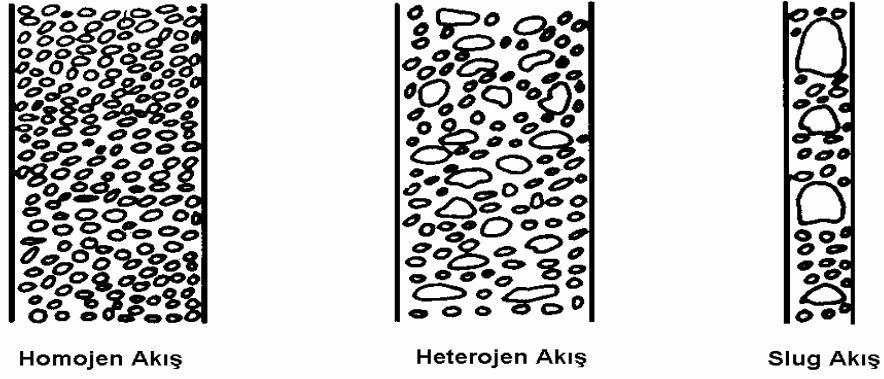
Sıvı fazın gaz fazdan daha yoğun olmasından dolayı, kabarcık kolon içerisinden geçen sıvı akış hızı düşük tutulur. Gaz hızı (U_G) önemli bir parametredir ve sıvı fazla birleşmesi kütle

transferi için ara yüzey alanını belirler. Gaz giriş hızı, kullanılan metoda ve belirlenen dönüşüm seviyesine göre büyük ölçüde değişebilir. Uygulamada 1 m.s^{-1} 'den daha yüksek hızlar kullanılmasına rağmen, boş kolon kesit alanına göre normal aralık $3\text{-}12 \text{ cm.s}^{-1}$ 'dir. Kolon içerisinde yukarı doğru ilerleyen gaz kabarcığı, sıvıyı yukarı doğru sürükler ve tekrar kendisi aşağı doğru hareket etmeye başlar. Bu akış modeli Şekil 2.2'de görülmektedir. Kabarcıkla birlikte sürüklenen sıvı orta kısımdan yükselmeye eğilimli olduğundan ve özellikle büyük çaplı kabarcıklar buraya doğru yöneldiğinden dolayı, kolonun tüm kesit alanına karşı gazın başlangıçta homojen dağılım göstermesine rağmen radyal yönde (merkezden çıkan) hız profili ortaya çıkar. Üstelik belli aralıklar için daha küçük kabarcıkları da beraberinde taşıyan ve cidara yakın sıvı aşağı doğru hareket eder. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi akışkan elementlerinin radyal yöndeki değişimi eksenel yöndeki sirkülasyon modeline ilave edilir.

Gaz seviyesi düşük olduğu zaman kabarcıklar sıvı içerisinde homojen olarak dağılır. Kabarcık boyutu dağılımı belirgin olarak ayırt edilir ve kolon boyunca homojen olarak yükselir. Bu **homojen akış** olarak bilinir ve Şekil 2.3'de gösterilmektedir. Ancak gaz kolon içerisinden hızlı bir şekilde geçirildiği zaman bu durum devam etmez. Kabarcıklar bir araya gelerek büyük kabarcıkları oluşturur ve oluşan bu kabarcıklar, küçük kabarcıklardan daha hızlı yükselir. Akışın bu tipi **heterojen akış** olarak adlandırılır ve yüksek gaz akış hızlarının sonucu olarak endüstride oldukça yaygındır. Bu durumda, gaz hızının bir fonksiyonu olarak artan gaz miktarının bir kısmı hızlı yükselen büyük kabarcıklar şeklinde kolon içerisine taşınır. Bu büyük kabarcıklardan dolayı, sıvı tarafın kütle transfer katsayısı k_L daha büyüktür ancak ara yüzey alanı artmaz (gaz akış hızı ile orantılı değildir). Bu nedenle heterojen çalışma aralığında



Şekil 2.2 Sirkülasyon akış modeli



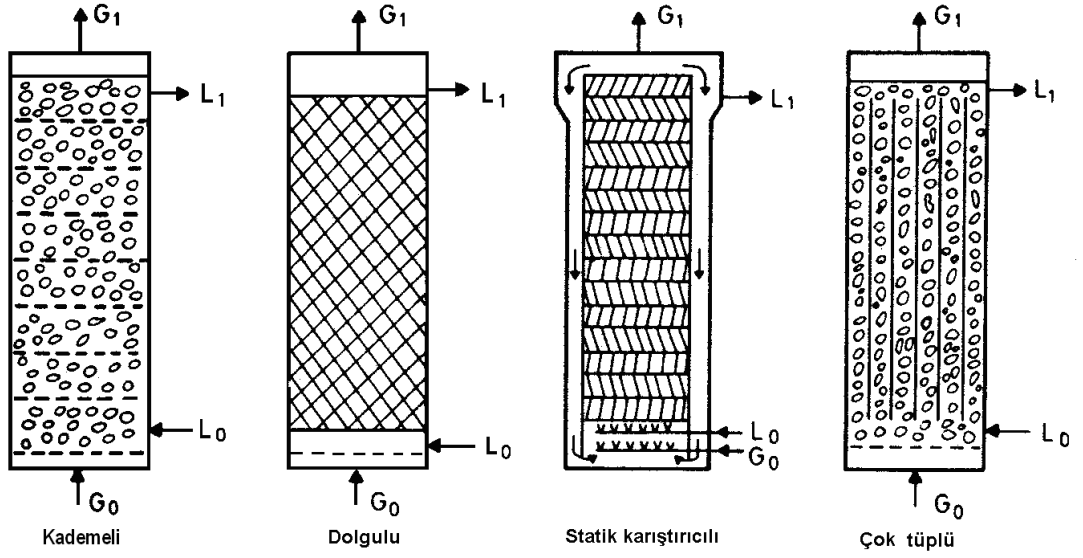
Şekil 2.3. Kabarcık kolonlardaki temel akış türleri.

gerçekleşen gaz faz reaktanın dönüşümü, genellikle homojen bölgenin alt kısmındadır. Laminer akış şartlarına benzeyen homojen akıştaki gaz hızı hem kabarcıkların birleşme özellikleri hem de gaz dağıtıcı tipinin fonksiyonu olarak türbülent akış gibi davranan heterojen akışa dönüştürülür. Eğer gaz dağılımı yavaşsa, daha düşük gaz hızlarında bile tek delikli plakalar veya büyük deliğe sahip delikli plakalar kullanarak heterojen akış meydana gelebilir.

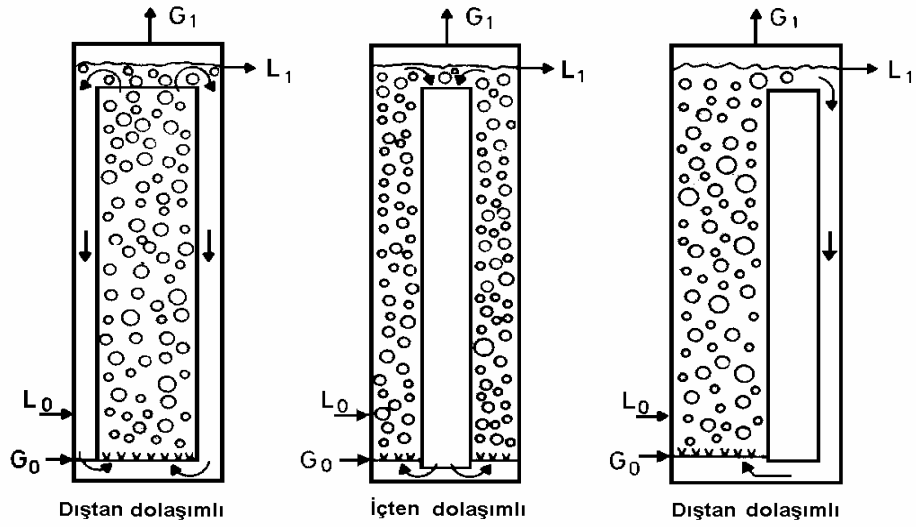
Özel bir durum genel olarak laboratuvar çalışmalarında kullanılan dar kabarcık kolonlarda ortaya çıkar. Heterojen bölgedeki kabarcıklar, kolon cidarları tarafından dengelenir ve bir piston gibi kolon içerisinde yukarıya doğru hareket eder. Slug olarak ifade edilen bu büyümüş kabarcıklar pratik olarak kolonun tüm kesit alanını işgal eder ve yukarı doğru yükselirken daha küçük kabarcıkları toplayarak büyümesine devam eder. Bu akış türü **slug akış** olarak tanımlanır ve kolon çapı 20 cm veya daha küçük olan uzun kolonlarda meydana gelir. Dönüşüm hızları ve reaktör kapasitesi düşüktür ve bulunan veriler daha büyük çaplı kolonlara uygulanamaz.

2.3 Modifiye Kabarcık Kolonlar

Şekil 2.1’de gösterilen basit kabarcık kolon tipinin, tamamı özel pratik ihtiyaçlara göre tasarlanıp geliştirilen birçok çeşidi vardır. Kimyasal reaksiyon teknolojisinde sık sık kullanılan bu geliştirilmiş kabarcık kolonlardan bir kısmı Şekil 2.4’de görülmektedir. Tek delik içeren delikli plakanın ilavesiyle çok kademeli basamak versiyonu olan basit bir modele dönüştürülür. Delikli plaka üzerinde gazın bu şekilde dağılımı büyük kabarcık kesrini azaltarak ve her iki fazda geri karışmayı önleyerek kütle transferini artırır. Aynı etkiler dolgu malzemesi veya statik karıştırıcıların kullanıldığı dolgulu kabarcık kolonlarda da elde edilebilir. Bir soğutma cihazı ilave edilerek elde edilen çok tabakalı tipleri ise yığın sirkülasyonunu önler ve uygun gaz dağıtıcı kullanılarak kolon içerisinde homojen gaz akışı sağlanır.



Şekil 2.4. Kabarcık kolon tipleri.



Şekil 2.5. Çevrimli kolonlar

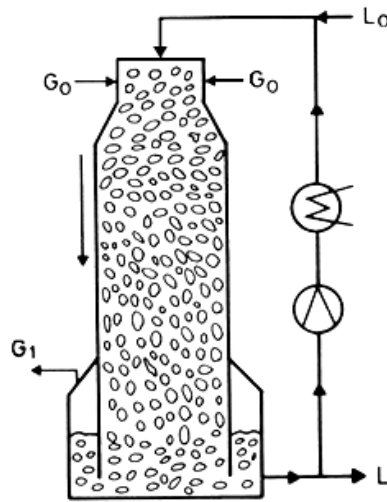
Çoğu kabarcık kolon tipleri Şekil 2.5’de görülen yönlerdeki akışkan sirkülasyonunu tercih eder. En basit şekilde, sirkülasyonun kolonun ortasına ilave edilen loop (döngü) vasıtasıyla dengede olduğu kabarcık sürüklenmesinin ve dağılan gaz ile sıvı faz arasındaki yoğunluk farkı sonucu meydana gelen etkiyi kullanır. Bu durum kolonun kesit alanı üzerine radyal yöndeki transferi ortadan kaldırır. Büyük döngülü reaktörler gazın giriş düzenine göre ya

iç ya da dış sıvı taşıma hattından meydana gelir. Bu reaktörler biyoteknolojide air-lift fermentör olarak kullanılır.

Kabarcık kolon reaktörde gazın kalma süresi, reaktör uzunluğunun ve kabarcık yükselme hızının bir fonksiyonudur. Bu nedenle uzun kolonlarda bile gazın kalış süresi kısadır. Bu çoğu durumlarda bir dezavantajdır ve gaz geri devredilerek bu dezavantaj aşılabılır ancak kalış süresi dağılımının artmasından dolayı meydana gelen karışma ise istenilmeyen bir durumdur. Uygun sıvı ve gaz giriş hızları seçilerek, belli sınırlar içerisinde maksimum gaz içeriğine ayarlanabilen gaz kalış süresi sağlayan aşağı akışlı kabarcık kolon Şekil 2.6'da görülmektedir. Şekil 2.6, gazın sabit gaz dağıtıcıdan geçerek kolonun üst kısmından aşağıya doğru nasıl beslendiğini ve meydana gelen kabarcıkların sirkülasyon sıvısıyla nasıl hareket ettiğini göstermektedir. Kabarcık yükselmesi ve birleşmesinin sonucu olarak kolonun üst kısmında gaz boşluğu oluşmaması için, sıvı hızı minimum 21 cm.s^{-1} olmalıdır. Yüksek gaz içeriği, maksimum 0.2 cm.s^{-1} 'e kadar olan düşük gaz akış hızlarında bile elde edilir. Aşağı akışlı kabarcık kolonun avantajı tasarımının kolay olması ve yüksek gaz kalış süresine sahip olmasıdır.

2.4 Kabarcık Kolonlarda Gaz Dağılımı

Gaz dağıtıcının seçimi ve tasarımı tüm kabarcık kolon reaktörlerin tasarımında önemlidir. Bütün kabarcık kolonlarda kabarcık dağılımı ve kullanılan gaz dağıtıcının yapısının, gaz tutuş kesri, ara yüzey alanı ve kütle transferi üzerine etkisi vardır. Gaz dağıtıcılar, kabarcık birleşmesinin olmadığı hatta karışma eğiliminin yüksek olduğu karışımlar da bile önemli etkiye sahiptir. Gaz dağıtıcılar statik ve dinamik gaz dağıtıcılar olmak üzere iki grupta incelenebilir.

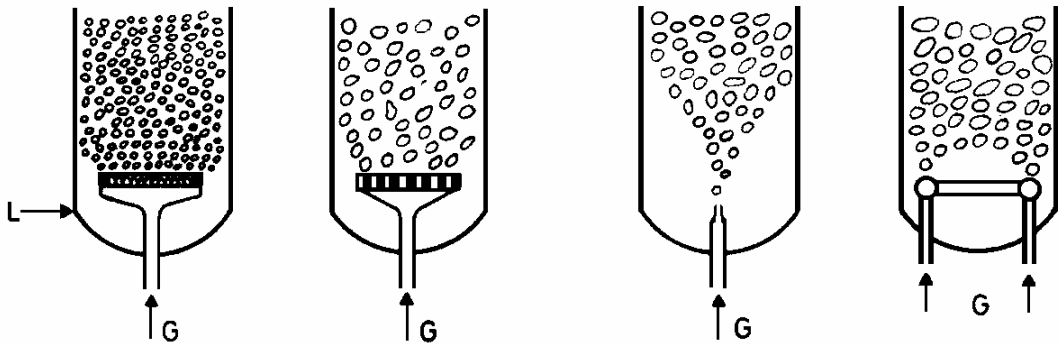


Şekil 2.6. Aşağı akışlı kabarcık kolon

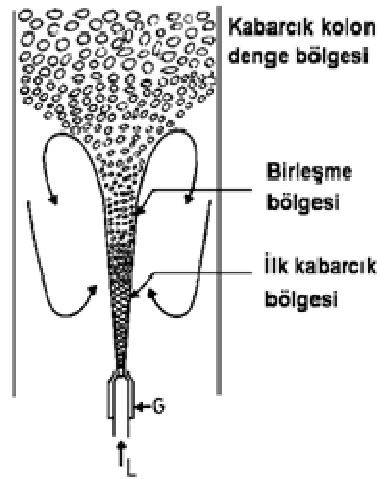
Şekil 2.7’de çeşitli statik gaz dağıtıcılar görülmektedir. Bu tip dağıtıcılarda gaz, gözenek veya delikler içerisinde beslenir. Gözenekli plakalar küçük kabarcıklar ve homojen kabarcık dağılımı oluştururlar. Bunlar cam veya metal (bronz) olabilir. Sıvı tarafından kolona basınç uygulandığından kesit alanı büyük olan kolonlara gaz girişi için paralel bir yerleştirme şarttır. Gözenekli plakaların üst kısımları kaplanmaya ve tıkanmaya müsait olduğundan gaz dağılımı prosesleri için pek az kullanılır.

Delik çapı 1 ve 5 mm arasında olan delikli plakalar yaygın bir şekilde kullanılan statik gaz dağıtıcılarıdır. Genellikle metalden yapılırlar. Delikli plakalar ve elekler özellikle kademeli kabarcık kolonlarda gazın tekrar dağılımı için iyidir. Delikli plastik ve kauçuk plakalarda düşünülebilir. Kauçuk plakanın avantajı hem homojen gaz dağılımı imkanı sağlar hem de tortu ve kabuk bağlama gibi problemlerinin olmaması sayılabilir.

Diğer taraftan gaz-sıvı faz ara yüzeyi en önemli dizayn kriteriyse yani kimyasal reaksiyon kütle transfer hızından daha hızlı ise o zaman daha etkili gaz dağılımı metotları düşünülmelidir. Yüksek seviyedeki gaz dağılımı jetler tarafından üretilen sıvı kuvvetini kullanarak onu takip eden zorlanmış sıvı faz dönüşümünün bitim noktasıdır. Çift girişli jet gaz dağıtıcının prensipleri Şekil 2.8’de gösterilmektedir. Güçlü jet akışlar, gazın ilk küçük kabarcıklara ayrıldığı yüksek enerjili ayrılma bölgesini, ardından küçük kabarcıkların birleşerek büyük kabarcıkları oluşturduğu birleşme bölgesini ve en sonunda kabarcık çapının kolon boyunca aynı olduğu denge bölgesini oluşturur. Birleşmenin ölçüsü ve buna bağlı olarak denge bölgesindeki kabarcıkların boyutu gaz miktarına ve materyalin özelliklerine bağlıdır.

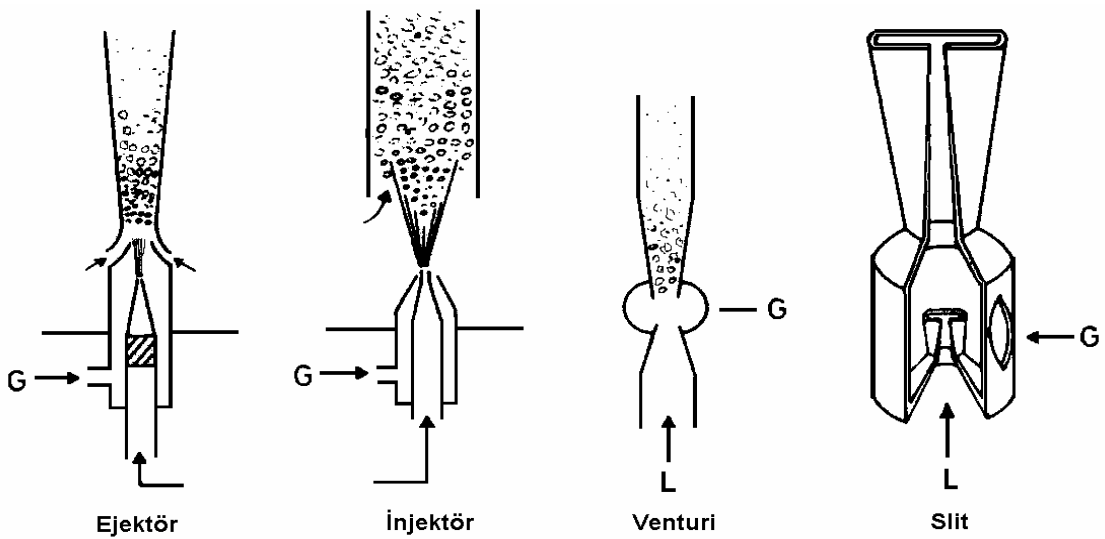


Şekil 2.7. Statik gaz dağıtıcılar.



Şekil 2.8 Jet içerisinde dağılan gazın prensipleri

Şekil 2.9’da dinamik gaz dağıtıcılar görülmektedir. Ejektör tipi jet (püskürtmeli) otomatik olarak enjeksiyon yapar ve gazı karıştırır. Karıştırma ve gaz dağılımı için fazla miktarda sıvı olması gerektiğinden ejektör tipi jet aynı seviyedeki giriş için daha fazla yüzey değişimi imkanı sağlar. Daha fazla miktarda gaz dağılımı için kullanılan bir diğer gaz dağıtıcı slit (uzun ve dar kesitli) tipi jet’tir. Burada gaz ve sıvı düz bir kesitten beslendiği için daha hızlı bir karışma sağlar böylece gazın birleşmesi az olur. Eğer özellikle nozzle aşağı doğru biraz eğri tutturulursa yüksek hızda kütle transferi elde edilir. Bu jet özellikle biyolojik atık su arıtma işleminde kullanılan büyük ölçekli reaktörlerde bile homojen gaz dağılımı sağlar.



Şekil 2.9 Dinamik gaz dağıtıcılar.

2.5. Aşağı Doğru Birlikte Akışlı Temas Reaktörü: CDCR

CDC reaktörü, ilk olarak yüksek verimlilikli bir gaz-sıvı temaslandırıcı şeklinde kullanılmıştır (Boyes, 1992). Kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon için kimya endüstrisinde yaygın bir şekilde çeşitli gaz-sıvı kütle transfer cihazları kullanılır. Bu gaz absorpsiyon cihazları karıştırmalı kaplardan dolgulu yataklara, yukarda bahsedilmiş olan kabarcık kolonlarına, slurry'nin (sulu çamur) etrafını saran katalizörler ve sabit yatak tiplere kadar değişir. Yaygın bir şekilde kullanılan kabarcık kolonlar genelde slurry şeklinde ve çoğu uygulamalar geri döngü, kaynaşma ve geri karıştırma problemleri olan, sonraki gaz çözünmesi ile düşük gaz tutuş kesri ($< \%20$, bağıl olarak) değerleri boyunca yukarı akışlı bir yapıda kullanılırlar. Üstelik aşağı akışlı kabarcık kolonlar genellikle gaz ve gaz kabarcıklarının bir jet şeklinde girişi ile işletilirler. Bu nedenle, ara yüzey alanı optimize edilemezken kabarcık kolonlar sonraki çözünmeye ihtiyaç duyarlar. Birlikte aşağı akışlı temaslandırıcı (CDC), daha fazla verimli bir gaz-sıvı kütle transfer cihazıdır. Gaz ve sıvı (veya çamur) tamamen doldurulmuş kolonun en üst noktasındaki giriş bölgesine ve bir orifisin içine birlikte gönderilirler. Herhangi bir hava boşluğu oluşumunu önleyen yüksek hızlı sıvı jeti vasıtasıyla kolonun daha üst bölgelerinde güçlü karıştırmalı bir gaz-sıvı dispersiyonu oluşur. Bu bölümdeki yüksek dereceli kesme ve oluşturulan türbülans iyi gaz-sıvı temasına ve çok verimli kütle transferine neden olur. İşletme şartları altında kolondaki aşağı akış sıvı hızı, kabarcık yükseliş hızının altında düşük bir seviyede devam ettirilir. Kesin kabarcık boyutları 0.5 mm'den 5 mm'ye kadar olan aralıkta değişebilir ve örneğin O_2/H_2O için 4-5 mm, H_2/H_2O için 3-4 mm ve itakonik asit / H_2/H_2O için 1-2 mm'dir. Kolonun giriş bölgesinde orifise giriş vasıtasıyla yüklenen 0.5 mm boyutlu kabarcıklar gözlemlenir. Dispersiyon boyunca en altta tipik kabarcık boyutu vermek için giriş bölgesinde hızla kaynaşan taze giriş gazını içeren yeni yüksek hızlı giriş akımı vasıtasıyla dağılan kabarcıklar kolonda yükselmek için biraz daha büyük kabarcıklar nedeni ile kaynaşma meydana gelmektedir. Bilinen diğer gaz-sıvı temas aletleri karşısında, CDC' de, daha fazla gazın çözünmüş olması ihtiyacı varsa, gaz kanunları sınırları içerisinde $\% 100$ ' lük gaz transferi için, dispersiyon daha yüksek yüzey alanı sağlamak amacıyla kolonun daha aşağısına uzatılır yani CDC tahmin edilebilir değişken yüzey alanlı toplam gaz absorpsiyonunu sağlayan bir cihazdır.

CDC' nin diğer gaz-sıvı temas reaktörlerine göre bazı avantajları şunlardır;

- Daha düşük enerji tüketimi,
- Daha küçük hacim kaplaması,
- $\% 100$ gaz tüketimi,
- Çok kısa sürede dengeye $\% 97$ ' lik yaklaşım,

- Kabarcık ara yüzey alanının kontrolü ($1000-6000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ kabarcık boyutuna bağlı olarak),
- Hiçbir verim kaybı olmaksızın ölçek büyütme,
- Hareketli kısımlar içermez, gerçekten güvenilir olması,
- Partiküller için toleranslı, bu nedenle slurry kimyasal reaksiyonlar için uygulanabilir olması,
- Yüksek gaz tutuş kesri (0.5-0.6).

CDC reaktörler, slurry veya karışık yatak şeklinde işletildiği zaman birçok farklı tipte reaksiyon için üç fazlı katalitik reaktör olarak da kolaylıkla kullanılabilirler.

Değerlendirilen işletme parametreleri,

i) hacimsel gaz-sıvı kütle transfer katsayısı ($k_L a$),

ii) sıvı-katı kütle transfer katsayısı (k_s)' nın yüksek değerler vermesi CDC reaktörün verimli olduğunu göstermektedir.

Dursun ve arkadaşları (1999) aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktörünün (CDCR) hidrodinamik davranışı ve kütle transfer özelliklerini, hava-musluk suyu ve hava-fermantasyon ortamı (FO) sistemleri için araştırmışlar. Her iki sistemde gaz ve sıvı akış hızının artışı ile hacimsel kütle transfer katsayısı ($k_L a$) ve gaz tutuş oranlarının arttığı gözlenmiştir. CDCR' da hava-FO sisteminde $k_L a$ ve gaz tutuş oranlarının hava-su sistemine göre daha küçük olduğu belirlenmiştir. Ekmek mayası *S.cerevisiae*' nin CDCR' daki üreme çalışmalarında, 35 g/lt glukozlu ortamda mayanın Özgül üreme hızı 0.562 saat^{-1} , maksimum kuru hücre derişimi 16.7 g kuru hücre/lt, glukoz tüketim hızı ise 0.477 g hücre/g glukoz olarak bulunmuş, $k_L a$ ve r_o değerlerinin aktif üreme evresinde arttığı daha sonra aktif hücrelerin azalması ile azaldığı gözlenmiştir.

Akosman ve arkadaşları (2004) aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktöründe (CDCR) gaz tutuş kesri ve kütle transferine hava-su sistemi ve hava-gliserin çözeltisinin (Ağırlıkça % 0.5-1.5) etkisini araştırmışlardır. Deneyler farklı çizgisel gaz ve sıvı resirkülasyon hızlarında farklı orifis çapları kullanılarak gerçekleştirilmiş. Gaz tutuş kesri ve sıvı tarafın kütle transfer katsayısı çizgisel gaz hızı ve sıvı akış hızı artışıyla artarken gliserin konsantrasyonu artışıyla azalmıştır. Hava-gliserin sisteminde elde edilen gaz tutuş kesri ve kütle transfer katsayısı değerleri hava-su sisteminden elde edilen değerlerden daha düşük olarak bulunmuştur. CDCR' da kütle transfer katsayısı ve gaz tutuş kesri değerini belirlemek için yeni korelasyonlar geliştirilmiş. Bu korelasyonlar kolondaki sıvı hacmi başına sıvının kinetik enerjisine, çizgisel gaz hızına ve bağlı yüzey gerilimine bağlı olarak elde edilmiştir.

3. KABARCİK KOLONLARIN HİDRODİNAMİĞİ

3.1 Gaz ve Sıvı Tutuş Kesri

Gaz tutuş kesri (ε_G) terimi bir gaz-sıvı sistemi içerisinde tutulan gazın miktarını, sıvı tutuş kesri (ε_L) ise sıvı miktarını ifade etmek için kullanılır ve aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir;

$$\varepsilon_G = \frac{L_B - L_R}{L_B} \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_L = \frac{L_R}{L_B} \quad (3.2)$$

Burada L_B ; gaz girişi yapılmadan önceki sıvı yüksekliği, L_R ise gaz girişi yapıldıktan sonraki sıvı yüksekliğidir. Katı faz varlığında $\varepsilon_G + \varepsilon_L = 1$ alınır. Gaz ve sıvı için tutuş kesri değerleri zamana ve konuma bağlı olarak değişmektedir. ε_G esas olarak gaz çıkışına, gaz dağıtıcı dizaynına ve fizikokimyasal özelliklere bağlıdır. Eğer kolon çapı kabarcık çapına kıyasla oldukça büyük ise (yaklaşık 40 kat), kolon çapı belirgin bir etkiye sahip değildir. Bu yaklaşım $D_R \geq 10$ cm için geçerlidir. Gaz hızının (U_G), ε_G üzerine etkisi basit olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\varepsilon_G \propto U_G^n \quad (3.3)$$

Düşük gaz hızlarında ve gözenekli gaz dağıtıcılar kullanıldığında kabarcıklı akış hakim olur ve bu durumda üs durumundaki n , 0.7-1.2 arasında değerler alır. Daha yüksek gaz akış hızlarında ise heterojen akış meydana gelir ve tek veya çok püskürtmeli gaz dağıtıcılar kullanılırsa n , 0.5-0.7 arasındadır.

3.1.1. Akış Rejimleri

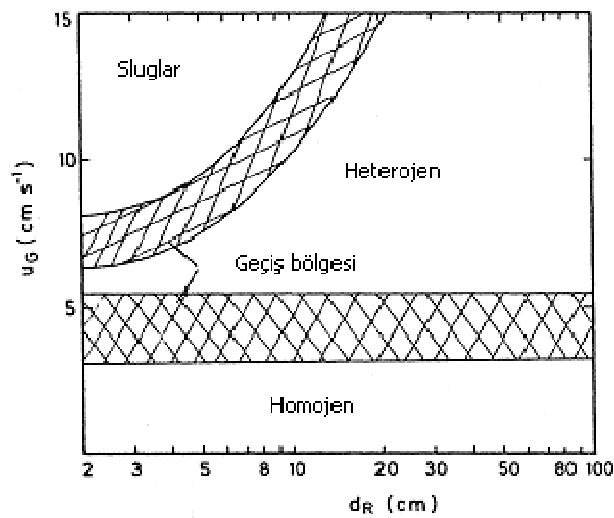
Homojen kabarcık boyutu dağılımı, düşük gaz hızlarının bir sonucudur. Homojen veya kabarcıklı akış bölgesindeki kabarcıklar hemen hemen sabit bir hızda (genel olarak 18-24 cm.s⁻¹) yükselirler ve gaz dağılımı sabit gibi kabul edilebilir. Gaz hızı yüksek olduğu zaman homojen kabarcıklı akış daha az kararlı olur ve büyük kabarcıklar oluşur. Gaz dağıtıcının üzerinde belli bir aralıktaki birleşerek oluşan büyük kabarcıklar kolon içerisinde daha hızlı

yükselme hızlarına sahiptirler. Büyük ve küçük kabarcıkların bir arada olduğu bu kısım heterojen veya türbülent akış bölgesi (bazen büyük kabarcıkların dönme hareketinden dolayı churn-türbülent akış da denir) olarak bilinir. Eğer kabarcık kolon çapı küçük ise o zaman heterojen akış şartlarındaki kabarcıklar gaz plug'ları yada slug'ları oluşturabilir.

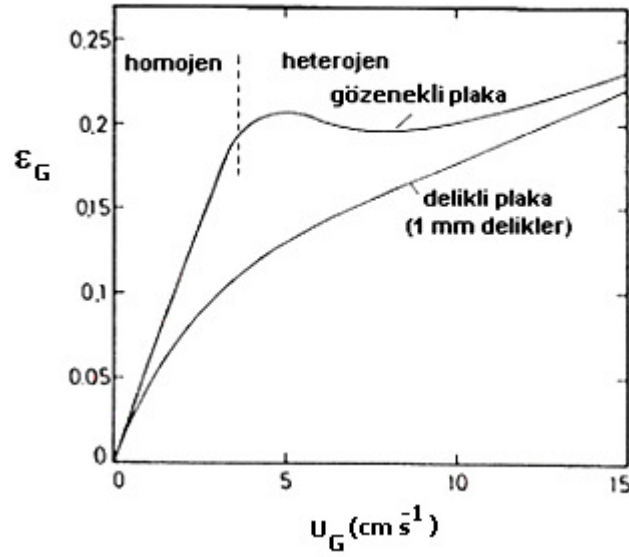
Farklı akış bölgelerinin görünüşü gaz hızının ve kolon çapının bir fonksiyonudur. Şekil 3.1 su ve sulu elektrolit çözeltilisine ince gözenekli bir gaz dağıtıcıdan gaz girişi için U_G ve d_R 'nin fonksiyonu olarak meydana gelen akış bölgelerinin sınırlarını göstermektedir. Kullanılan gaz dağıtıcının tipi ve özelliğine bağlı olarak farklı bölgeler arasında bir geçiş alanı meydana gelir.

Viskozitesi düşük ortamda gaz, oluşan büyük kabarcıkları kolonun üst kısmına taşır yani akış heterojendir. Bundan başka, yüksek gaz hızları ve yüksek kolonlar bile 24 cm kolon çapında slug'lar meydana getirebilir. Belirli akış aralıklarının özelliklede homojen kabarcıklı akışın görünmesi ve bir akışın diğer bir akış tipinin yerini aldığı gerçek geçiş noktası sadece kolon çapı ve gaz hızıyla değil aynı zamanda gaz dağıtıcının tipi ve materyal özellikleriyle de belirlenir. Şekil 3.2 gözenekli plaka (ortalama gözenek çapı 0.2 mm) ve delikli plaka (delikler 1 mm çapında) için gaz tutuş kesri eğrilerini (su-hava için) göstermektedir.

Gözenekli plaka kullanıldığı zaman gaz tutuş kesri, gaz akış hızıyla lineer olarak artar daha sonra bir maksimum değere ulaşır ve sonra tekrar lineer olarak artmaya devam eder. Gaz tutuş kesri delikli plaka için daha düşüktür. U_G - ϵ_G eğrisinin eğimi daha düşük gaz hızında sürekli olarak değişir ki bu da giderek artan büyük gaz kabarcığının olduğunu göstermektedir. 6 cm.s^{-1} üzerindeki gaz hızlarında, eğim sabit olur ve çok yüksek seviyedeki gaz hızlarında ise



Şekil 3.1 Kabarcık kolonlarda akış modelleri

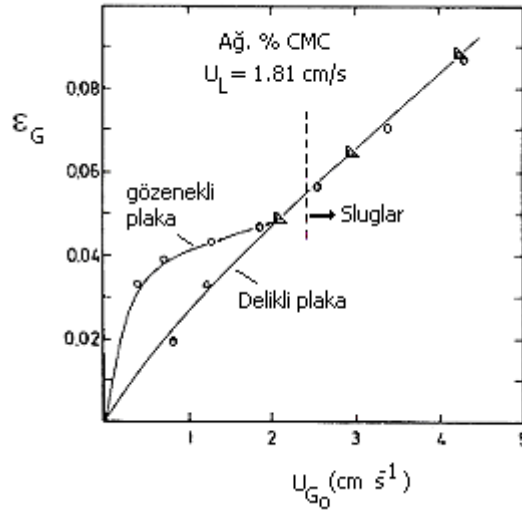


Şekil 3.2 Delikli ve gözenekli plaka dağıtıcılar için gaz tutuş kesri eğrisi

iki eğri bir noktada birleşir. Gaz delikli plakadan beslendiği zaman homojen akış sadece çok düşük gaz akış hızlarında (max. 3 cm.s^{-1}) meydana gelir. Her bir durumda, U_G - ϵ_G eğrisindeki eğim ve U_G 'nin fonksiyonu olarak ϵ_G 'nin lineer olması homojen akışın önceliğini gösterir. Siemes ve Gunther (1956), Ohki ve Inoue (1970) , Zahradnik ve Kastanek (1979) gibi araştırmacılar farklı hidrodinamik çalışma aralıklarının etkisini ve gaz tutuş kesri üzerine dağıtıcı plakada delik çapının etkisini araştırmışlardır.

Viskozite, homojen akış aralığının görünmesinde ve gaz tutuş kesri'nin seviyesinde önemli bir rol oynar. Bach ve Pilhofer (1978) gliserin çözeltisi için gaz tutuş kesri değerinin viskozite artışıyla nasıl düştüğünü ve akış modelinin giderek nasıl homojen olduğunu göstermişlerdir. Aslında karboksi metil selüloz (CMC)'nin viskoz çözeltisi, gazın delikli plaka ile beslendiği ortamda homojen akış aralığını içermez. Gerçekte, Şekil 3.3'de gösterildiği gibi gaz ince gözenekli bir gaz dağıtıcıdan beslendiği zaman bile homojen akışı görmek için gaz hızı çok düşük olmak zorundadır. Ayrıca gaz besleme hızı arttığından dolayı ($U_G > 2.4 \text{ cm.s}^{-1}$) heterojen akış hızlı bir şekilde plug akışa dönüşür.

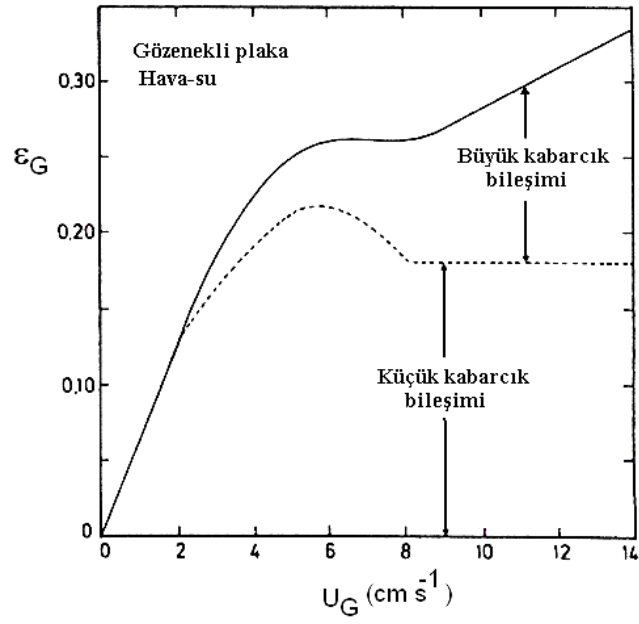
Beinhauer (1971), gaz dağıtıcı olarak ince gözenekli plaka, iç çapı 9.2 cm ve yüksekliği 3 m olan kabarcık kolonda hava-su sistemi için X-ray absorpsiyonunu kullanarak gaz tutuş kesri ve gaz tutuş kesri'nin dinamik ve lokal değişimlerini incelemiştir. Varyans, eğim ve kayma gibi gaz tutuş kesri'nin değişimine sebep olan kuvvetler gaz hızı 3 cm.s^{-1} 'e ulaştığında heterojen akışa geçiş yapar. Beinhauer (1971) gaz tutuş kesri değişiminin dağılımını 2 gruba ayırıyor ve



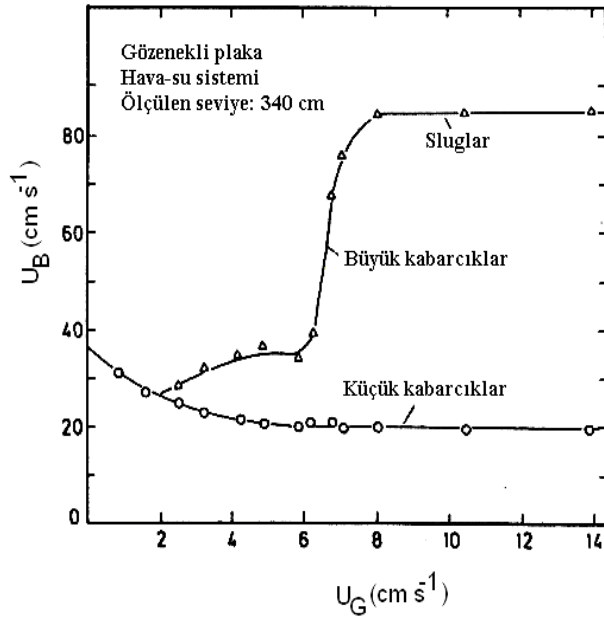
Şekil 3.3 Gazın delikli ve gözenekli plakadan beslendiği CMC çözeltisinde gaz tutuş kesri değişimi

kabarcıkların kolon içerisinde yukarı doğru hareket ettiği hızda büyük ve küçük kabarcıkları belirlemek için dinamik gaz ölçümleri gerçekleştirmiştir. Şekil 3.4’de görüldüğü gibi, gaz hızı 2 cm.s^{-1} ’i aştığı zaman ilk olarak daha büyük kabarcıklar görünür, örneğin kabarcık yükselme hızı U_B gaz dağıtıcının 3.3 m üzerinde yaklaşık 34 cm.s^{-1} ’dir. Gaz girişi artarken hem küçük hem de büyük kabarcıklar daha büyük olur. Küçük kabarcık bileşimi yükselme hızı kısmen düştüğünden maksimum seviyeye ulaşır oysa büyük kabarcıklar gaz akış hızı (U_G) $4\text{-}8 \text{ cm.s}^{-1}$ bölgesinde, 35 cm.s^{-1} ’den 84 cm.s^{-1} ’e keskin bir artış gösterir. 8 cm.s^{-1} ’den daha yüksek gaz hızlarında küçük kabarcıklar sabit kalırken büyük kabarcıklar lineer olarak artar. Bu sabit büyük kabarcıkların yükselmesi slug’ların varlığını gösterir ve bu bölgedeki yükselme hızı basınç kaybı ve cidar etkisiyle sabit tutulur. $U_G > 8 \text{ cm.s}^{-1}$ olduğu zaman büyük kabarcıklardaki artış kabarcıkların gerçek sayısındaki artıştan dolayıdır. Şekil 3.5’de gösterilen kabarcık yükselme hızı değerleri, gaz dağıtıcıdan 330 cm yükseklikte ölçüldü. Daha düşük seviyelerde ise küçük kabarcıklar aynı kalır.

Genelde kabarcık kolonlarda gaz tutuş kesri hem eksenel yönde hem de radyal yönde değişir. Gözenekli ve delikli plakalar gibi gaz dağıtıcılar kullanıldığı zaman bile kabarcıklar belirli bir mesafeye hareket edene kadar kolonun tüm kesit alanı boyunca dağılım olmaz. Bundan dolayı gazın az bir kısmı gaz dağıtıcının etrafında bulunur. Daha yoğun gaz miktarına ulaşmak için kolonun üst kısmında (kabarcık sürüklenme bölgesi olarak adlandırılır) kabarcıkların sürüklenmesi azaltılabilir. Kütle transferi ve akış hızı düşük olduğu zaman, başlangıç ve sürüklenme bölgesi arasındaki orta kısımda (denge bölgesi) gaz miktarı sıvı seviyesine bağlı değildir. Absorpsiyon hızları yüksekse ve uzun kabarcık kolon kullanılmışsa



Şekil 3.4 Beinhaur'e göre gaz tutuş kesri için küçük ve büyük kabarcık bileşimi



Şekil 3.5 Beinhaur'e göre gaz hızına bağlı olarak kabarcık yükselme hızı

absorpsiyon ve genişlemeye (gaz miktarı artarken hidrostatik basınçtaki azalma) bağlı olan hacimsel gaz akış hızı değişirken gaz tutuş kesri sıvı yüksekliğine bağlı olacaktır. Bu şartlar altında faz konsantrasyon profilleri için model düşüncesi sadece gaz tutuş kesri hesaba katılırsa kullanılabilir.

3.2 Kabarcık Özellikleri

Kabarcık kolon reaktörün performansı, reaktörde kütle transferini etkileyen kabarcık çapı ve gaz tutuş kesri gibi kabarcık özellikleriyle belirlenir. Meydana gelen ara yüzey alanı da kütle transferine etki eden bir parametredir. Bu nedenle kabarcıklar küçük ve nisbeten sabit bir yüzeye sahip olduğu zaman kütle transfer hızı da düşük olur halbuki büyük çaplı ve yer değiştirebilen kabarcıklar yüksek kütle transfer hızına neden olan yüksek türbülans seviyesine neden olur. Kabarcık yükselme hızı ve gaz fazın kalış süresi de kabarcık boyutunun bir fonksiyonudur.

3.2.1 Kabarcık Çapı

Calderbank (1976), çalkalamalı sistemlerde sauter çapını tanımlamak için bir dizi eşitlik önermiştir. Tüm eşitlikler aşağıdaki oluşumu kapsamaktadır. Burada (P/V_D) dispersiyonun

$$d_s = C \frac{\sigma^{0.6}}{(P/V_D)^{0.4} \rho_L^{0.2}} \epsilon_G^n \left(\frac{\eta_G}{\eta_L} \right)^{0.25} \quad (3.4)$$

birim hacmi başına enerji kaybıdır. C sabiti ve üs ifadesi n çalkalayıcı dizaynının ve sıvı ortamın türünün bir fonksiyonudur. Bu tip bir eşitlik gaz dağıtıcı olarak iki giriş nozzle'li kabarcık kolonlar için kullanılabilir.

Gaz dağıtıcı olarak tüpler ve delikli yada gözenekli plakalar kullanıldığında kabarcık çapı gaz hızına çok az bağlıdır. Akita ve Yoshida (1974) basit bir boru veya delikli plakalı gaz dağıtıcı kullanarak farklı sistemler için fotoğrafik yöntemle kabarcık boyutu dağılımını bulmaya çalıştıkları çalışmada aşağıdaki boyutsuz eşitliği bulmuşlardır,

$$\frac{d_s}{D_R} = 26 \left(\frac{D_R^2 g \rho_L}{\sigma} \right)^{-0.5} \left(\frac{g D_R^3}{v_L^2} \right)^{-0.12} \left(\frac{u_G}{\sqrt{g D_R}} \right)^{-0.12} \quad (3.5)$$

Bu eşitlik, çapı 30 cm ve gaz hızı da yaklaşık 7 cm.s^{-1} 'nin üstünde olan kabarcık kolonları kapsar. Eşitlik (3.5)'den $d_s \sim D_R^{-0.3}$ arasında bir orantı ortaya çıkar fakat oldukça küçük çaplara uygulanır. Genelde kolon çapı $D_R \geq 15 \text{ cm}$ için d_s , D_R 'den bağımsızdır.

3.2.2 Kabarcık Yükselme Hızı

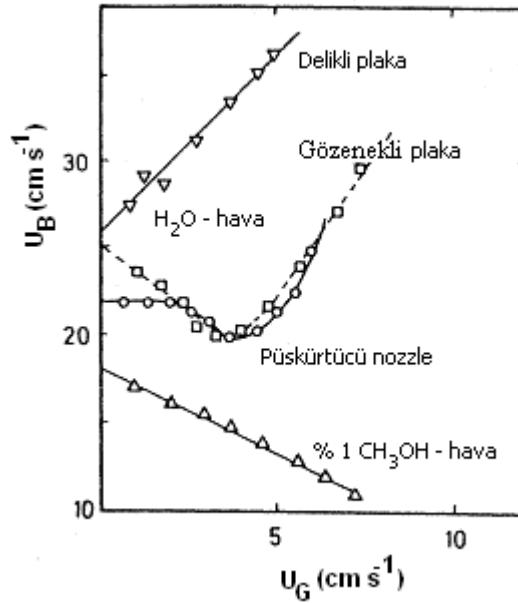
Kabarcık yığınındaki gaz kabarcıklarının ortalama yükselme hızı gaz hızının bir fonksiyonudur,

$$u_B^* = u_G / \varepsilon_G \quad (3.6)$$

Homojen akış şartlarında kabarcık yükselme hızı 3 ve 22 cm.s⁻¹ arasında değişebilir. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi homojen bir akış durumunda (gaz ince delikli bir gaz dağıtıcı içerisinden beslenir) u_B^* , gaz akış hızının artışıyla düşmeye sonra kabarcık yükselme hızını 2 m/s çıkarmak için heterojen akış bölgesinde artmaya başlar. Kolon içerisindeki surfaktanların varlığından dolayı çok küçük kabarcıklar daha yavaş bir şekilde yükselir.

3.3. Gaz-Sıvı Ara Yüzey Alanı

Gaz-sıvı temas işlemlerinin dizaynı için ara yüzey alanı önemli parametrelerden birisidir. Ara yüzey alanı özellikle absorpsiyonun hızlı reaksiyon olduğu bölgede reaktör veriminin belirlenmesinde de etkili bir faktördür. Genelde gaz-sıvı ara yüzey alanı geometrik boyut (gaz dağıtıcının tipi), çalışma parametreleri (akış hızı, akış tipi, basınç ve sıcaklık, enerji girişi) ve prosesin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir fonksiyonudur. Apsorpsiyonun yavaş



Şekil 3.6. Gaz hızının fonksiyonu olarak ortalama kabarcık yükselme hızı (Schügerl vd., 1977).

veya anlık reaksiyon olduğu durumda kütle transfer hızı ara yüzey alanı a 'nın fonksiyonu olan hacimsel kütle transfer katsayısı $k_L a$ ile bulunur. Daha sonra dispersiyon hacmine göre ara yüzey alanının miktarı belirlenir.

$$a = \frac{A}{V_D} = \frac{A \varepsilon_G}{V_G} \quad (3.7)$$

Dispersiyon hacmi içerisinde oluşan kabarcıkların yüzey alanı $\pi \sum n_i d_{Bi}^2$ (d_{Bi} = ortalama kabarcık çapı) ve hacmi $(\pi/6) \sum n_i d_{Bi}^3$ ise ara yüzey alanı a aşağıdaki gibi yazılır.

$$a = 6 \varepsilon_G / d_B \quad (3.8)$$

Ara yüzey alanı sıvı hacmin fonsiyonu olarak da kabul edilebilir o zaman a' ile gösterilir. Bu durum da a ile a' arasında aşağıdaki gibi bir ilişki kurulabilir.

$$a' = a / \varepsilon_L \quad (3.9)$$

3.4. Dispersiyon

Dispersiyon (dağılma), konsantrasyon ve sıcaklık gibi ifadelerin gradyentlerinin rastgele değişim prosesidir. Akış sisteminde ya girişte ya da belirli noktada üretilen sinyallerin genişleyen özellikleri olarak ortaya çıkar.

3.4.1 Sıvı Faz Dispersiyonu

Sıvı faz dispersiyon katsayısını hesaplamak için Deckwer (1974) tarafından aşağıdaki korelasyon önerilmiştir.

$$D_L = 0.678 U_G^{0.3} D_R^{1.4} \quad (3.10)$$

König ve arkadaşları (1978) sıvı faz dağılımının davranışını kabarcık kolon reaktöründe sıvı faz olarak alkol çözeltisi ve gözenekli gaz dağıtıcı kullanarak incelemişlerdir. Bulunan değerlerin biyolojik sistemlere uygun olabileceğini gözlemlemişlerdir. Çok küçük çaplar için ($d_B < 1\text{mm}$) sıvının çoğu gaz-sıvı ara yüzeyine bağlanarak düşük basınca sebep olan kabarcıklarla yukarı taşınır ve şiddetli bir girdaba yol açar. Kabarcık çapı d_B 'in (1-3 mm aralığında) orta değerlerinde son derece düşük dağılım yüksekliği değerlerine sebep olan kabarcıklı akış etkili

olur. Büyük kabarcık çapları için akış, yüksek dağılım yüksekliği değerlerini veren heterojen akıştır.

Fermantasyon teknolojisinde dispersiyon katsayısından ziyade karışma süresi ilgi uyandırır. Hem karışma süresi hem de dispersiyon katsayısı, dispersiyon modelinin geçiş çözümü vasıtasıyla direkt olarak ilişkilendirilebilir. Ancak, karışma süresi homojenliğin kesin bir değerine atfedilmektedir.

3.4.2. Gaz Faz Dispersiyonu

Gaz faz dispersiyonu üzerine veriler azdır ve önemli ölçüde dağılıma bağlıdır. Dikkatli ölçümlerin değerlendirilmesi ile gaz faz dispersiyonunun kolon çapından başka esas olarak kabarcıkların yükselme hızına da bağlı olduğu ifade edilmiştir (Mangartz ve Pilhofer, 1980). Bu şahıslar gaz faz dispersiyon katsayısını hesaplamak için aşağıdaki korelasyonu önermişlerdir.

$$D_G = 50D_R^{1.5} (U_G / \varepsilon_G)^3 \quad (3.11)$$

Bu korelasyon diğer araştırmacılar tarafından, daha büyük kabarcık kolonlar için uygun görülmüştür.

Gaz faz dispersiyon katsayıları özellikle büyük çaplı kolonlar için yüksektir ve sıvı fazın dispersiyon katsayısından daha büyüktür. Ancak, kabarcık kolon performansı üzerine gaz faz dispersiyonunun etkisi daha yeni yeni hesaba katılmıştır. Eğer gaz faz dönüşüm (oksijenin sıvı faz tarafından alımı) hızı yüksek ise, büyük boyutlu kabarcık kolon nedeniyle gaz fazdaki dispersiyon kule biyoreaktör performansı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmaktadır.

4. KABARCIK KOLONLARDA KÜTLE TRANSFERİ

4.1. Kütle Transferi ve Film Teorisi

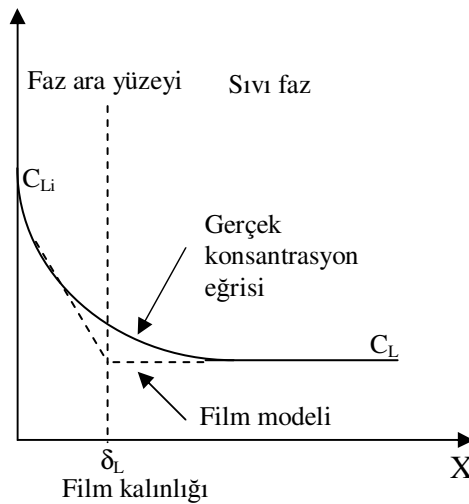
Bir madde yığın fazdan ara yüzeye veya ara yüzeyden yığın faza taşındığı zaman bu olay bilinen kütle transferidir. Genellikle kütle akısı J , yığın konsantrasyonu C ve ara yüzey konsantrasyonu C_i arasındaki fark ile orantılıdır. Akı ile konsantrasyon farkı arasındaki orantı sabiti de kütle transfer katsayısı olarak bilinir.

$$J = k (C_i - C) \quad (4.1)$$

Burada, kütle transfer katsayısı k , sıvı ya da gaz tarafın konsantrasyonuna bağlı olarak L veya G indisini alır. Bir sıvının ara yüzeyinin çevresindeki gerçek konsantrasyon profili Şekil 4.1' de görülmektedir.

Ara yüzeyde laminer akışta veya hareketsiz film olduğunda bütün kütlenin sadece difüzyon yoluyla film içerisinden transfer edilmesine dayanan teori film teorisi olarak bilinir. δ film kalınlığı olmak üzere sıvı tarafın kütle transferi eşitliği aşağıdaki gibi yazılır.

$$\frac{dC_L}{dx} = \frac{-C_{Li} - C_L}{\delta_L} \quad (4.2)$$



Şekil 4.1. Kütle transferi için gerçek konsantrasyon eğrisi ve film model.

Burada C_L sıvı faz yığın konsantrasyonudur. Diğer taraftan film modeline göre kütle transfer katsayısı k_L aşağıdaki gibi tanımlanır. Burada D_L çözünen maddenin sıvı faz içerisindeki moleküler difüzyon katsayısıdır.

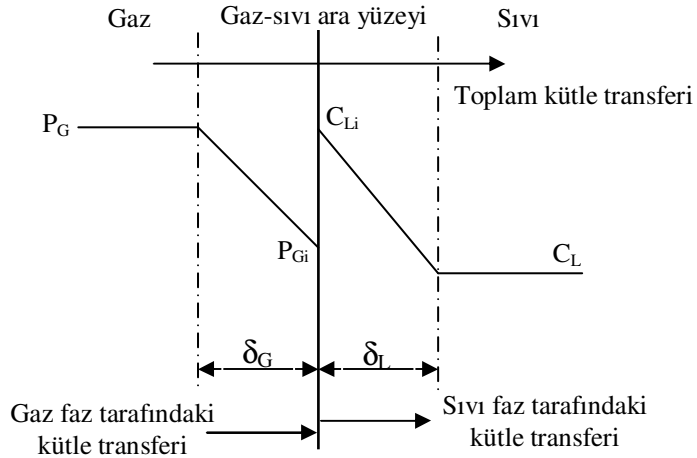
$$k_L = \frac{D_L}{\delta_L} \quad (4.3)$$

Çift film modeline göre gaz ve sıvı filmi konsantrasyon profilleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Şekil 4.3’de ise (P,C) operasyon noktasına sahip sürekli çalışan bir absorpsiyon kolonu için çalışma diyagramı gösterilmiştir. Sıvı ve gaz tarafın kütle transfer akıları aşağıdaki eşitliklerle verilebilir:

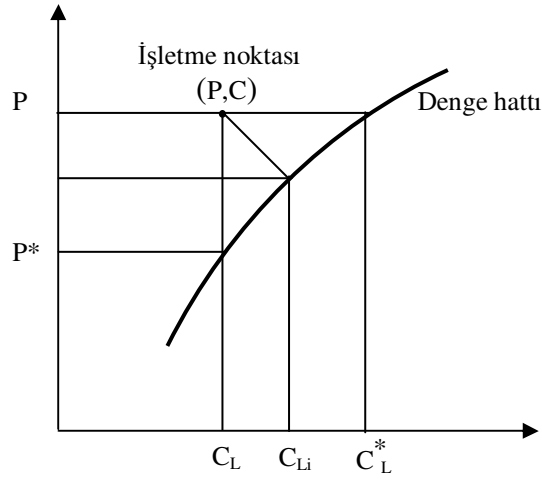
$$J_L = k_L (C_{Li} - C_L) \quad (4.4)$$

$$J_G = k_G (P_G - P_{Gi}) \quad (4.5)$$

Burada P_G ve P_{Gi} sırasıyla gaz faz yığın ve ara yüzey kısmi basınçlarıdır. k_G ise gaz tarafın kütle transfer katsayısıdır.



Şekil 4.2. Çift film modeline göre konsantrasyon profilleri



Şekil 4.3. Sürekli absorpsiyon işlemi için çalışma diyagramı.

Kararlı durum da gaz ve sıvı tarafın kütle transfer akıları birbirine eşittir.

$$J_L = J_G = J \quad (4.6)$$

Gaz-sıvı ara yüzeyindeki denge durumunda Henry kanunu uygulanabilir.

$$P_i = H C_{Li} \quad (4.7)$$

Ara yüzey konsantrasyonları (4.4) ve (4.5) eşitliklerinden elimine edilerek toplam akı,

$$J = K_L (C_L^* - C_L) \quad (4.8)$$

şeklinde yazılır. Kütle akısı ve sıvı tarafın toplam kütle transfer katsayısı, K_L ;

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hk_G} \quad (4.9)$$

Burada sıvı faz ara yüzey konsantrasyonu C_L^* , gaz faz yığın konsantrasyonu ile denge durumundadır.

$$C_L^* = \frac{P_G}{H} \quad (4.10)$$

ile ifade edilir. Benzer şekilde, gaz faza ait konsantrasyon farkından akı,

$$J = K_G (P_G - P_G^*) \quad (4.11)$$

yazılabilir. Burada,

$$P_G^* = H C_L \quad (4.12)$$

gaz faz tarafın toplam kütle transfer katsayısı, K_G ;

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (4.13)$$

ile ifade edilir.

(4.8) ve (4.11) eşitlikleri genel taşınım eşitlikleri olarak düzenlenmiştir (Ak_1 = itici kuvvet/direnç). Buna bağlı olarak $1/K_G$ ve $1/K_L$ terimleri sırasıyla (4.9) ve (4.13) eşitliklerinde verildiği gibi kısmi dirençler olarak tanımlanmıştır.

Bir çok gaz-sıvı sistemlerinde kütle transferine karşı direnç sıvı fazda daha fazla olmaktadır. Bundan dolayı (4.8) eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$j = k_L (C_L^* - C_L) \quad (4.14)$$

Gaz faz tarafın direnci ise sıvı fazda çok hızlı veya ani kimyasal reaksiyon gerçekleşmesi durumunda veya sıvı fazda NH_3 ve HCl gibi gazların çok iyi çözüldüğü durumda gerçekleşir.

4.2. Hacimsel Kütle Transfer Katsayısı

Sıvı tarafı kütle transfer katsayısı k_L ve ara yüzey alanı a 'nın çarpımı hacimsel kütle transfer katsayısı $k_L a$ olarak tanımlanır. Bazı durumlarda kütle transfer özellikleri sadece k_L ile tanımlanabilir ve kolon dizaynı sadece bu faktöre dayanır. Bu gaz tarafın kütle transfer direnci ($1/k_G H$) ihmal edildiği ve k_L ve a değerlerini tek bir şekilde ayırmaya ihtiyaç olmadığı zaman yapılır. Bu nedenle deneysel olarak belirlenmesi kolay olan $k_L a$, kütle transferine oranla yavaş reaksiyonlar için temel özelliktir.

Yavaş kimyasal reaksiyonlu absorpsiyon genellikle biyoteknolojik proseslerin ve katalitik reaksiyonların büyük kısmını oluşturur. Absorpsiyon hızlarından veya reaktör içerisindeki bileşen konsantrasyonunu tanımlayan değerlerden $k_L a$ hesaplanmasında, reaktördeki

konsantrasyon farkı tanımlanması önemli olur çünkü konsantrasyon farkı farklı hidrodinamik özelliklerin ve özelliklerde birbiri ile karışmanın bir fonksiyonudur. Genel olarak absorpsiyon hızı aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$R_A a = k_L a (c_L^* - c_L) = k_L a \Delta c_L \quad (4.15)$$

Absorpsiyon hızı $R_A a$ için, Δc_L küçük olduğundan sıvının tamamen karıştığı varsayılarak maksimum $k_L a$ değerleri elde edilir. Eğer plug akış özellikleri önceden tahmin edilirse o zaman minimum $k_L a$ değerleri için ortalama konsantrasyon itici güç maksimum olur.

$k_L a$ üzerine birçok inceleme ve çok sayıda veri bulunabilir. Ancak, aynı veya benzer şartlar için rapor edilen veriler genelde oldukça farklıdır. Bu farklılıkların sebebi yapılan çalışmaların kopya edilmesi, yetersiz deneysel tekniklerin kullanılması ve verilerin değerlendirilmesinde uygun olmayan metotların kullanılmasıdır. Hacimsel kütle transfer katsayıları gaz hızına ve kullanılan gaz dağıtıcıya bağlıdır. Ayrıca kütle transfer katsayıları fizikokimyasal özelliklere çok duyarlıdır, özellikle de birleşmeye yardım eden veya birleşmeyi engelleyen fizikokimyasal özelliklere. Kolon çapı küçük ($D_R \leq 15$ cm) olduğu sürece kolon çapı da bazı etkiler sergileyebilir. Bazı araştırmacılar dispersiyon yüksekliğinin ve sıvı hızının etkisini de ortaya koymuşlardır (Deckwer vd., 1983). Sıvı akış hızı ($U_L \leq 10$ cm/s) üzerine $k_L a$ 'nın etkisinin olmadığı, kolon girişindeki konsantrasyon artışını doğru bir şekilde açıklayan dispersiyon modeli kullanıldığı zaman gözlemlenebilir. Deneysel olarak $k_L a$ verileri arasında ilişki kurmak için en basit form aşağıdaki gibidir.

$$k_L a = b U_G^n \quad (4.16)$$

Burada üs durumundaki n akış rejimine bağlıdır. Kabarcıklı akış ve geliştirilen radyal-türbülent akış için yani 8 cm/s civarındaki gaz akış hızlarında, n yaklaşık olarak 0.8'dir. Orantı katsayısı b esasen gaz dağıtıcı dizaynına ve sıvı özelliklerine bağlıdır. 1 mm'lik delikler tarafından havalandırılan su ve sulandırılmış elektrolit çözeltileri için b , 0.467 değerindedir (U_G ; m/s ve $k_L a$; s⁻¹ birimindedir).

Akita ve Yoshida (1973), $k_L a$ için boyutsuz olarak deneysel bir korelasyon geliştirmişlerdir.

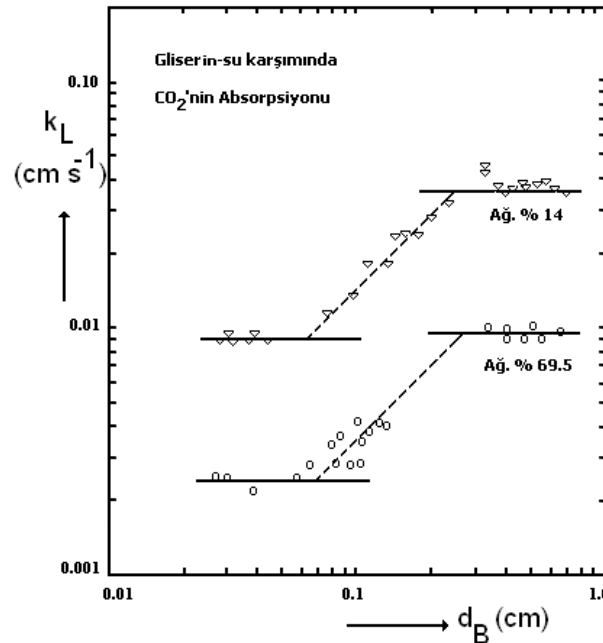
$$\frac{k_L a D_R^2}{D} = 0.6 \left(\frac{v_L}{D} \right)^{0.5} \left(\frac{g D_R^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{0.62} \left(\frac{g D_R^3}{v_L^2} \right)^{0.31} \epsilon_G^{1.1} \quad (4.17)$$

Bu eşitlik düşük viskoziteli (≤ 21 mPa.s) sıvı ortamı ve durgun gaz dağıtıcılar için tavsiye edilmektedir.

4.3. Sıvı Taraf Kütle Transfer Katsayısı

Eğer kimyasal reaksiyon kütle transfer hızına göre yavaş ise o zaman reaktör tasarımı sadece hacimsel kütle transfer katsayısı $k_L a$ 'ya bağlı olur ve $k_L a$ 'yı k_L ve a şeklinde ayrı olarak göstermeye gerek yoktur. Ancak k_L ve a 'nın değerleri biliniyorsa o zaman bu değerler uygun mühendislik ölçümleriyle değiştirilebilir. Buna ilaveten, hızlı ve ani reaksiyonlar için k_L verim hesaplamalarında kullanılır.

Gaz-sıvı işlemlerinde sıvı tarafı kütle transfer katsayıları için bir dizi ampirik ve yarı ampirik eşitlikler önerilmiştir. Bu eşitlikler birbirinden oldukça büyük farklılıklar göstermektedir. Aslında k_L değerleri kabarcık boyutunun ve kabarcık etrafındaki sıvı akış modelinin bir fonksiyonudur. Su içerisinde yaklaşık 1 mm'nin üstündeki çapa sahip küçük kabarcıklar gaz-sıvı ara yüzeyine bağlı olan sıvı filmi ile temas ettiğinde katı kürecikler gibi davranırlar. Büyük çaplı kabarcıklar ise yüzeyden yüzeye hareket halinde olup daha çabuk yükselirler ve k_L değerleri küçük kabarcıklar için bulunan değerlerden daha büyüktür.



Şekil 4.4 Kabarcık çapına bağlı olarak k_L 'nin değişimi

Calderbank ve Moo-Young (1961) karıştırmalı tank reaktörde kabarcık çapının fonksiyonu olarak kütle transfer katsayısı k_L üzerine geniş bir araştırma yapmışlardır. Şekil 4.4’de görüldüğü gibi k_L değerleri kabarcık çapı 1-2 mm’nin üzerindeki aralıkta düşük değerlerden büyük değerlere bir geçiş yapmıştır.

k_L değerleri verilen materyal sisteminde $d_B \leq 1$ mm ve $d_B \geq 2.4$ mm için sabittir.

Böylece Calderbank ve Moo-Young (1961) aşağıdaki eşitliği geliştirmişlerdir,

$$d_B \geq 2.4 \text{ mm}, \quad Sh = 0.42 Sc^{1/2} Gr^{1/3} \quad (4.18)$$

ve

$$k_L = 0.42 \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D} \right)^{-1/2} \left(\frac{(\rho_L - \rho_G) \mu_L g}{\rho_L^2} \right)^{1/3} \quad (4.19)$$

Aşağıdaki teorik formül laminar akış şartlarındaki ($Re < 1$ ve yüksek schmidt sayıları) kabarcıklarda kütle transferi için Levich (1962) tarafından önerilmiştir.

$$Sh = 0.65 Pe^{1/2}, \quad Pe = \frac{u_B^* d_b}{D} \quad (4.20)$$

Oellrich ve arkadaşları (1973) kararlı bir kabarcık etrafında hız ve konsantrasyonu hesaplayarak sınırlayıcı bir durum için eşitlik (4.21)’i doğruladılar. Diğer bir sınırlayıcı durum ise Boussinesq’e (1905) göre kabarcığı çevreleyen akışkanın sürtünme yokmuş gibi kabul edilebildiği durumdur ($Sc \rightarrow 0$, $Re \rightarrow \infty$), o zaman,

$$Sh = 1.13 Pe^{1/2} \quad (4.21)$$

4.4. $k_L a$, a ve $\mathcal{E}_G$ İçin Hesaplama Teknikleri

Paralel kimyasal reaksiyonda yapılan ölçümler çoğunlukla kabarcık kolon reaktörlerinde hacimsel kütle transfer katsayısını bulmak için kullanılır. Araştırmalar sadece gaz ve sıvı faz arasındaki fiziksel kütle transferini ihtiva eder. Sıvı fazdaki oksijenin kısmi basıncını polarografik elektrot kullanarak elektrokimyasal olarak bulmak kolay olduğundan, çalışmaların çoğunda oksijen değişen gaz olarak kullanılır. Uygulamada, iki $k_L a$ değerini belirleme proseslerinin başarılı olduğu özellikle kanıtlanmıştır.

Sabit olmayan veya dinamik metot da, oksijen içeriğini uzaklaştırmak için sıvı faz içerisine azot gönderilir sonra değişen hava veya N_2-O_2 karışımı için kabarcık kolonda bir veya

birkaç noktada sıvı fazdaki O₂ konsantrasyonu kaydedilir. Eğer sıvı fazdaki karışma tamamlanırsa kütle transfer hızı aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\frac{dC_L}{dt} = k_L a (C_L^* - C_L) \quad (4.22)$$

bu ifadenin integrali alınır,

$$\ln \frac{C_L^* - C_{Lo}}{C_L^* - C_L} = k_L a . t \quad (4.23)$$

Yüksek gaz akış hızları veya yüksek $k_L a$ değerlerinin varlığı dinamik bir düzeltmeyi gerektirir buda elektrot membranının fonksiyonu olan elektrot geciktirme zamanı (t_v) değerini alır. Eğer elektrot bu zaman sabitini tanımazsa, özellikle $k_L a$ değerleri yüksek olduğu zaman sonuçlar hatalı olabilir. Geciktirme zamanı sıvı faz viskozitesinin de bir fonksiyonudur ve 5 ile 10 s arasında ki bir periyot ticari amaçlı elektrotlar için uygundur. Eğer $t_v \ll 1/k_L a$ olursa eşitlik (4.23) sadece düzeltmesiz kullanılabilir. Karıştırmalı gaz-sıvı reaktörlerinde ve fermentörlerde $k_L a$ ölçümü için yaygın olarak kullanılan dinamik metot, tam bir karışmanın olduğu durumda küçük bir bakış oranı ile kısa kabarcık kolonlar için de kullanılabilir.

Bu çalışmada kütle transfer katsayısı dinamik metotla belirlendi. Metoda göre ortamdaki çözünmüş oksijen derişimi azot gazı ile sıfıra düşürülür, daha sonra ortama hava verilerek polarografik oksijen elektrodu ile çözünmüş oksijen derişimi (C) ölçülür. Çözünmüş oksijen derişiminin zamanla değişiminden,

$$\ln(1 - C / C^*) = -k_L a . t \quad (4.24)$$

eşitliğine göre t ile $\ln(1 - C / C^*)$ arasında elde edilecek doğrunun eğiminden $k_L a$ hesaplanır.

Ara yüzey alanı gaz-sıvı reaktör dizaynı için önemli parametrelerden birisidir. Reaktör verimini belirlemede de çok etkili bir faktördür. Genelde, gaz-sıvı ara yüzey alanı, spesifik materyal sistemlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, çalışma parametrelerinin ve geometrik boyut biriminin bir fonksiyonudur. Anlık veya yavaş reaksiyonun eşlik ettiği absorpsiyon durumunda kütle transfer hızı özgül ara yüzey alanı a 'nın fonksiyonu olan hacimsel kütle transfer katsayısı $k_L a$ ile tayin edilir ki bu dağılım hacmine göre ara yüzey alanının miktarını ifade eder.

$$a = \frac{A}{V_D} = \frac{A\varepsilon_G}{V_G} \quad (4.25)$$

Özgül dağılım hacminde oluşan kabarcıkların yüzey alanı $\pi \sum n_i d_{Bi}^2$ ile hacmi $(\pi/6) \sum n_i d_{Bi}^3$ ile ifade edilirse ara yüzey alanı aşağıdaki gibi yazılır.

$$a = \frac{6\varepsilon_G}{d_B} \quad (4.26)$$

Ara yüzey alanının bulunmasında çeşitli metotlar kullanılır ki bu çalışmada bu metotlardan biri olan fotografik teknik kullanıldı. Bu teknik önce reaktördeki sıvı dağılımının fotoğrafını çekmek ve sonra ortalama kabarcık çapını ölçmekten oluşur. Daha sonra eşitlik (4.26) kullanılarak ara yüzey alanı hesap edilir. Bu eşitlikteki ε_G gaz tutuş kesri olup bağımsız metotlarla ölçülebilir.

Gaz tutuş kesrini ölçmek için genel olarak kullanılan bir metot gaz girişinden dolayı reaktörde tutulan gaz miktarının ölçümüne dayanır ki ölçümler açma kapama tekniği kullanılarak yapılır ve bulunan değerler aşağıdaki eşitlikte yerine koyularak gaz tutuş kesri hesap edilir.

$$\varepsilon_G = \frac{L_B - L_R}{L_B} \quad (4.27)$$

4.5. Konuyla İlgili Yapılmış Çalışmalar

Hem gaz fazın kalış süresi hem de kolonun tasarımı bakımından gaz tutuş kesri önemli bir parametredir. Bu amaçla Shah ve arkadaşları (1983) iç çapı 7.5 cm ve yüksekliği 265 cm olan aşağı doğru birlikte akışlı cam kolonda ortalama gaz tutuş kesrini ölçmüşler. Ölçümler hava ve su, alkol (metanol, etanol ve propanol) ve sodyum klorür çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve gaz dağıtıcı olarak iç çapı 3.8 cm halka tipi dağıtıcı kullanmışlar.

Deneyisel çalışma esnasında kabarcıkların birleşip ayrılması sonucu, gaz dağıtıcı civarında ilk olarak şiddetli bir türbülans daha sonra da kabarcık boyutu homojen hale gelmiştir. Ancak kabarcıklar yükselirken, küçük kabarcıklara ayrılıp kolonda tekrar aşağı hareket eden büyük çaplı kabarcıklar da görülmüştür. Bu durum özellikle su ile yapılan denemelerde görülmüş, alkol ve tuz çözeltisinin varlığında daha az meydana gelmiştir. Daha sonraki kısımda

ise kabarcık boyutu homojen olan çok küçük gaz kabarcıkları meydana gelmiş ve daha az birleşme elde edilmiştir.

Gaz tutuş kesri hem gaz hem de sıvı akış hızının fonksiyonu olarak bulunmuştur. Gaz hızı artışıyla gaz tutuş kesrinin arttığını ancak sıvı hızı artışıyla azaldığını belirlemişlerdir. Bazı araştırmacılar ise yukarı akış sistemlerinde gaz tutuş kesrine sıvı hızının (< 5 cm/s) etkisinin olmadığını belirlemişlerdir. Fujie ve arkadaşları (1980) ile Friedel ve arkadaşları (1980) ise iç çapı sırasıyla 45 ve 15 cm, aşağı akışlı kabarcık kolonda sıvı hızındaki artış ile gaz tutuş kesrinin azaldığını rapor etmişlerdir. Bu araştırmacıların deneysel verileri de göstermiştir ki kolon çapının gaz tutuş kesri üzerine önemli bir etkisi vardır.

Su ve alkol çözeltileri arasında farklı olan fiziksel özellik yüzey gerilimidir ve gaz tutuş kesri üzerine etkisi literatürde de mevcuttur. Eissa ve Schügerl (1975) tarafından yapılan deneylerin sonuçları da göstermiştir ki gaz tutuş kesri viskozite artışıyla çok az artar ve yüzey gerilimi artışıyla da azalır. Bach ve Pilhofer (1978) saf sıvılar için yüzey geriliminin etkisinin olmadığını görmüşler ve gaz tutuş kesri üzerine viskozite değişiminin etkisini aşağıdaki bağıntı ile göstermişlerdir.

$$\varepsilon_G / (1 - \varepsilon_G) \sim V_L^{-0.23} \quad (4.28)$$

Gaz tutuş kesri üzerine alkol konsantrasyonunun etkisini belirlemek için n-butanol çözeltilisi kullanılarak yapılan çalışmada, gaz tutuş kesrinin alkol konsantrasyonundan bağımsız olduğu bulunmuş, ancak tüm gaz akış hızlarında bulunan verilerin hava-su sistemindeki değerlerden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Hidrofob (su sevmez) karbon zincirlerinin uzunluğu, alkol konsantrasyonu ve kabarcıklarının sıvı fazda kalış sürelerine bağlı olarak, su ve alkol karışımının (organik asitler, ketonlar vs. gibi) birleşmeyi engelleyici özelliğe sahip oldukları bilinmektedir. Genelde uzun zincirler ve daha fazla kalış süresi birleşmeyi engelleyici etkiye sahiptir. Özellikle konsantrasyon artışına bağlı olarak artan zincir uzunluğunun etkisiyle bu etki maksimuma çıkmaktadır.

Alkol çözeltilerindeki birleşmeyi engelleyici etki, gaz tutuş kesrindeki azalmayla açıklanabilir. Görsel olarak da görüldüğü gibi birleşmeyi engelleyici özellik kabarcık boyutundaki küçülmedir. Kabarcık boyutundaki küçülme ile kabarcıkların yüzme özelliği azalmaktadır. Sonuç olarak iki faz arasındaki hız aşağı akış sisteminde artar yani kabarcıkların kolondan sürüklenmesi daha hızlı olur böylece daha düşük gaz tutuş kesri verimini ortaya çıkarır. Yukarı akış sisteminde ise kabarcık yükselme hızındaki azalmadan dolayı tam tersidir.

Yüzey gerilimi, yüzey enerjisinin (dengede) direk bir ölçümü olduğundan daha küçük kabarcıkların daha düşük yüzey geriliminde oluşacağı açıktır. Çok büyük kabarcıklar daha az

kararlı (yüksek yüzey enerjisi) olduklarından, sistemdeki kararsızlık eğilimi suda daha yüksektir.

Gaz tutuş kesri değeri, sodyum klorür çözeltisinde sudaki değerinden daha düşük ancak alkol çözeltisindeki değerinden daha yüksek olarak bulunmuştur. Tuz konsantrasyonu 0.05 M'dan 0.5 M'a arttırıldığında, gaz tutuş kesri azalmıştır. Tuz konsantrasyonu 1.27 M'a çıkartıldığında ise gaz tutuş kesri üzerine etkisi görülmemiştir (Shah ve arkadaşları, 1983). Görsel olarak da görülmüştür ki tuz çözeltisinde kabarcık boyutu, alkol çözeltisinden daha büyüktür. Elektrolit çözeltisinin birleşmeyi engelleyici etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Ancak tuzların negatif alana ilgisi olduğu için, kabarcığın sıvıda kalış süresindeki artış ile birleşme etkisi azalmaktadır.

Gaz hızı ve gaz tutuş kesri arasındaki ilişki gaz-sıvı kabarcık kolon reaktörler için önemli bir tasarım parametresi olup delikli plaka gaz dağıtıcının kullanılarak homojen ve heterojen akış rejimleri arasında geçişe yol açan, gaz akış hızının belirlendiği çalışma Sarrafi ve arkadaşları (1999) tarafından gerçekleştirilmiştir.

Gaz tutuş kesri ölçümleri, çapı 0.08 m ve 0.144 m ve farklı yüksekliklerde iki silindirik kabarcık kolonda yapılmış ve çizgisel gaz akış hızı artışıyla artış gösterdiği bulunmuştur. Genel olarak çizgisel gaz akış hızına bağlılığı aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$\varepsilon_G \propto U_g^m \quad (4.29)$$

Homojen rejimde m üssü'nün değeri 0.7 ve 1.2 arasında değişir fakat heterojen rejimde çizgisel gaz hızının etkisinin daha az olduğu söylenebilir. Homojen rejimden heterojen rejime geçiş 0.02 ve 0.06 m/s arasındaki çizgisel gaz hızında gözlenmiştir. Geçişin meydana geldiği gaz hızı, gaz dağıtıcıdaki orifis çapı, kolon çapı, kolon yüksekliği ve sıvı fazın fiziksel özellikleri gibi parametrelerden etkilenmiştir.

Gaz-sıvı kabarcık kolonların tasarım çalışması, sistemin hidrodinamik davranışları üzerine kolon parametrelerinin (özellikle kolon çapı ve yüksekliği) etkisinin doğru tahminine bağlıdır. Kolon çapı yaklaşık 14 cm'ye kadar, geçişli çizgisel gaz hızı keskin bir şekilde artarken, 14 cm'den daha büyük kolon çapları için geçiş hızı 0.06 m/s'de kalmıştır.

Kabarcık kolon reaktörü, endüstriyel olarak organik maddelerin oksidasyonu ve hidrojenasyonu için de kullanılır. Kabarcık kolonların performansı üzerine yapılan çalışmaların çoğunda sıvı faz olarak su ve sulu çözeltiler kullanılmıştır. Böyle bir çalışmada Grund ve arkadaşları (1992) sıvı faz olarak su, metanol, toluen ve ligroin, gaz faz olarak da hava kullanarak gaz-sıvı kütle transfer çalışması yapmışlar.

Kullanılan deney düzeneği; iç çapı 0.14 m, yüksekliği 3.3 m olan bir kabarcık kolon ve gaz dağıtıcı olarak çapı 2.3 mm olan yedi delikli plaka ve ortalama gözenek çapı 0.2 mm olan gözenekli plakadan oluşmaktadır.

Yüzey hacmi için ortalama çap (sauter çapı) kabarcıkların fotoğrafı çekilerek aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır. $k_L a$ ise dinamik oksijen absorpsiyon metoduyla belirlenmiştir.

$$d_s = \frac{\sum n_i d_{Bi}^3}{\sum n_i d_{Bi}^2} \quad (4.30)$$

Gaz dağıtıcı olarak, gözenekli ve delikli plaka ve sıvı faz olarak da toluen ve ligroin kullanılarak yapılan deneylerde, gaz dağıtıcı tipinin toplam gaz tutuş kesri ve $k_L a$ üzerine önemli bir etkisi olmadığından sonraki deneylerde gaz dağıtıcı olarak delikli plaka kullanılmıştır.

Toplam gaz tutuş kesri, gaz hızına bağlı olarak su ve metanol de düşük ligroin de yüksek bulunmuştur. Büyük kabarcıkların gaz tutuş kesri değerleri, sıvı türünden bağımsız olarak bütün sıvılar için aynı olmasına rağmen küçük kabarcıklar için bulunan değerler birbirinden farklı olarak bulunmuştur. Homojen akıştan heterojen akışa geçişte büyük kabarcıkların yükselme hızları daha fazla olmuştur. Bu durum, büyük kabarcıkların yükselme hızına cidar etkisinin, toplam gaz tutuş kesri üzerine kolon çapının etkisini açıklamaktadır. Küçük kabarcıkların yükselme hızları ise sıvı türüne bağlı olarak daha fazla bir değişime neden olmuştur. Bu farklılıklar, sıvı viskozitelerindeki farklılıklardan ve küçük kabarcıkların farklı boyutlarda olmasından kaynaklanmıştır (Schumpe ve Lühring, 1990).

Organik sıvılarda, dinamik metodla belirlenen $k_L a$ değerleri dispersiyon yüksekliğine bağlı olarak azalmıştır. Gaz tutuş kesrin de ise bu eğilimin tersi meydana gelmiştir yani dispersiyon yüksekliğiyle artmıştır. Bu durum yüksek kalış zamanına sahip küçük kabarcıkların oksijen tüketmesiyle açıklanabilir. Bu eğilim, suda görülmemiştir çünkü sudaki küçük kabarcıkların boyutu, organik sıvılardakine göre daha büyük bulunmuştur.

Gaz tutuş kesri ve hacimsel kütle transfer katsayısı ($k_L a$) iki farklı çaptaki kabarcık kolonda deneysel olarak Laari ve arkadaşları (1997) tarafından çalışılmıştır. Küçük kolonun çapı 0.19 m, yükseklikleri 0.67, 1.26 ve 1.764 m olup deneylerde kullanılan nozzle çapları 3-20 mm arasında T-bağlantılı ve iki faz girişli olarak kullanılmıştır. Büyük kolonun çapı 0.97 m ve yüksekliği 3.63 m, kullanılan nozzle'lar ise 10-20 mm arasında değişmiştir.

Gaz tutuş kesri açma kapama tekniğiyle, $k_L a$ ise dinamik metotla belirlenmiştir.

Türbülent akışta, kabarcık boyutu kabarcıkların sebep olduğu dinamik kuvvetlere bağlıdır. En önemli kuvvetler kayma gerilmesi ve yüzey gerilimidir. Bu varsayımlar kullanılarak aşağıdaki ifade maksimum kabarcık çapı için çıkarılabilir.

$$d_{B,Max} \propto \frac{\sigma^{0.6}}{\rho_L^{0.2}} \left(\frac{P}{V} \right)^{-0.4} \quad (4.31)$$

Hacimsel kütle transfer katsayısı ($k_L a$) gaz-sıvı reaktörlerin tasarımında önemli bir parametredir ve enerji kaybına bağlı olarak aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$k_L \propto \left(\frac{P}{V} \right)^{1/4} \quad (4.32)$$

Küresel partiküller için ara yüzey alanı aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$a = \frac{6\varepsilon_G}{d_B} \quad (4.33)$$

bu ifadelerden,

$$k_L a \propto \left(\frac{P}{V} \right)^{0.65} \varepsilon_G \quad (4.34)$$

olarak bulunmuştur.

Nozzle çıkışından yaklaşık 30 cm mesafedeki bölgede karışma oldukça yoğundur ve bu bölgede kabarcık boyutu küçük fakat ara yüzey alanı ve $k_L a$ yüksektir. Kabarcıklar bu bölgeden ilerledikçe yavaş yavaş birleşmeye ve daha büyük kabarcıklar oluşmaya başlar.

Gaz tutuş kesri ve $k_L a$ değerlerinin nozzle içerisindeki sıvı kinetik gücüne bağlı olduğu bulunan eşitliklerle gösterilmiştir.

Sıvı bileşimine bağlı kütle transferi, fenol çözeltisinde $k_L a$ ölçülerek çalışılmıştır. Çok küçük konsantrasyonlarda (10-30 mg/l) bile kütle transferinin etkilendiği bulunmuştur. Bu durum, kabarcık dağıldıktan sonra birleşmenin engellendiği şeklinde açıklanmıştır.

Genel olarak az miktarda yüzey aktif maddelerin veya kirleticilerin ilavesi önemli derecede kütle transfer parametrelerini etkilediği kabul edilmiştir (Eckenfelder vd., 1961). Zahradnik ve arkadaşları (1999), yaptıkları çalışmada kabarcık kolon reaktörde az miktarda yüzey aktif maddeler (alifatik alkoller) ilave edilerek viskoz sıvıların davranışındaki değişim ve viskoz ortamda böyle ilavelerin kabarcık birleşmesi üzerine etkilerini incelemişlerdir.

Deneysel çalışmada, viskoz sıvı olarak viskozitesi 1.4-120 mPa.s aralığında olan ağ. % 10-65 sakkaroz çözeltisi kullanılmıştır. Çalışmalarda yüzey aktif maddesi olarak metanol'den nonanol'a kadar karbon zincir uzunluğu farklı alifatik alkoller kullanılmıştır. Sakkaroz

çözeltisindeki kabarcık birleşmesi üzerine elektrolitlerin etkisinin incelendiği deneylerde NaCl, KCl, KI, CaCl₂ vs. gibi maddeler kullanılmıştır.

Viskoz sıvılarda kabarcıkların birleşmesi üzerine alkollerin etkisi, tamamen birleşme eğilimi gösteren ağ. % 50 ($\mu_L=14$ mPa.s) sakkaroz çözeltisinde yapılmıştır. Deneyler birleşme hücresi adı verilen bir düzeneğe gerçekleştirilmiştir.

Kabarcık birleşme ölçümlerinin sonuçları, kabarcık birleşme yüzdesi değerleri olarak ağ. % 50 sakkaroz çözeltisine ilave edilen, alkol (etanoldan oktanol' a kadar) miktarlarına karşı grafiğe geçirilmiş ve metanol hariç diğer tüm alkol miktarlarının artırılması ile kabarcıkların birleşme eğiliminin tamamen azaldığı görülmüştür.

Kabarcık davranışı üzerine alkol ilavesinin etkisi, konsantrasyonu ağ. % 10, 30 ve 50 arasında oldukça viskoz sakkaroz çözeltilerinde ($\mu_L \gg 100$ mPa.s) gözlenmiştir. Gaz tutuş kesri ölçümleri 0.15m iç çapında ve yüksekliği 1.8 m olan cam kolonda yapılmıştır.

Gaz tutuş kesri ölçümlerinin sonucu, gaz akış hızı, dağıtıcı plaka geometrisi, sakkaroz konsantrasyonu ve karbon zincir uzunluğu gibi parametreler tüm deney şartlarında alkol konsantrasyonu artışı ile kabarcık boyutunda önemli bir artışa ve buna bağlı olarak gaz tutuş kesrinin artmasına sebep olmuştur. Beklendiği gibi, ortamın artan viskozitesine alkol ilavesinin etkisi daha fazla olmuştur yani ağ. % 30 ve 65 ($\mu_L = 3$ ve 120 mPa.s) sakkaroz çözeltisine 0- 1.6×10^{-2} kmol/m³ konsantrasyon aralığında hegzanol ilavesinin, gaz tutuş kesri üzerindeki etkisi % 30'luk sakkaroz çözeltisinde az iken bu etki % 65'lik sakkaroz çözeltisinde çok daha belirgin olarak görülmüştür. Estevez ve diğ. tarafından rapor edilen ve yüksek moleküllü surfaktanların köpük oluşturma etkisinin aksine bu çalışmada alkol ilavesinin köpürmeye sebep olmadığı ve kolonda kabarcıklı bölgenin olduğu görülmüştür.

Bu sonuçlar, yüzey aktif madde ilavesinin radyal homojen akışa ve kabarcık profilleri üzerinde güçlü etkisi olduğunu gösterdiği gibi viskoz sakkaroz çözeltisinde ise homojen olmayan akışa sebep olduğunu göstermiştir.

5. YÜZEY AKTİF MADDELER VE ÖZELLİKLERİ

5.1. Genel Özellikleri

Yüzey aktif maddeler belli bir yüzey aktivitesine sahip olduklarından suda çözündüklerinde düşük konsantrasyonlarda bile olsalar içerisinde çözündükleri çözücülerin yüzey enerjisini ani olarak ve büyük ölçüde değiştirirler (çoğunlukla düşürürler). Çözücü sıvının yüzey veya ara yüzey özelliğini belirgin bir şekilde değiştirirler.

Yüzey aktif maddelerinin yüzey aktiviteleri, çeşitli yüzey özelliklerinin (yüzey gerilimi vb.) ölçülmesiyle belirgin hale getirilebilir. Yüzey aktif maddelerle diğer çözünmüş maddeler arasındaki fark, yüzey aktif maddelerin farklı bir koloidal çözelti tipi oluşturmalarıdır. Seyreltik çözeltileri normal elektrolitler gibi davranırken, belli konsantrasyon değerinin üzerinde fiziksel özelliklerinde (osmotik basınç, bulanıklık, yüzey gerilimi) ani değişim ve sapmalar gösterirler. Bu farklı davranışlar yüzey aktif madde moleküllerinin ve iyonlarının çözeltide yumaklaşma veya misel oluşturmasıyla açıklanabilir.

Yüzey aktif madde molekülleri, belli konsantrasyonlarda yumaklaşarak misel adı verilen yapılar oluştururlar. Bu konsantrasyonlara kritik misel konsantrasyonu denir ve her yüzey aktif maddenin kendine has bir kritik misel konsantrasyonu vardır.

Yüzey aktif madde moleküllerinin başlıca fiziksel özellikleri yüzey gerilimi, yüzey viskozitesi ve fazlar arasındaki elektriksel potansiyel farklarında ölçülebilen değişikliklerdir. Endüstriyel açıdan da önem taşıyan diğer özellikleri ise ıslatma, deterjan etkisi, yayılma ve dağılma, hidrotropi (çözündürme), emülsiyon oluşturma (sıvı-sıvı karışımı) ve köpüklenme olarak sıralanabilir.

Sabunlar bilinen en eski yüzey aktif maddelerdir ve yağ asitlerinin alkali metal (özellikle sodyum) tuzlarıdır. Yüzey aktif maddeler bünyelerinde daha çok 16 ve 18 karbonlu (C_{16} ve C_{18}) tuzları ve az miktarda da daha küçük molekül ağırlıklı karboksilatları barındırırlar.

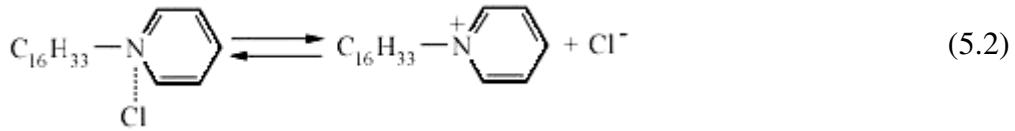
5.2. Yüzey Aktif Maddelerin Gruplandırılması

Yüzey aktif maddeler, iki faz arasındaki yüzey gerilimini azalttıklarından temizlik işlerinde önemli görevler yaparlar. Yüzey aktif madde molekülü hidrofilik bir öncü ve hidrofobik bir kuyruktan ibarettir. Kuyruk genellikle bir hidrokarbon zincirinden oluşur. Eğer suyu seven öncü grup bir net elektrik yükü taşıyorsa, yüzey aktif madde iyonik yüzey aktif madde olarak tanımlanır. Genellikle iyonik lider gruplar sülfat veya amonyumdan oluşurlar. Örneğin sodyum stearat tipik bir anyonik yüzey aktif maddedir. Çözeltide Na^+ ve uzun stearat

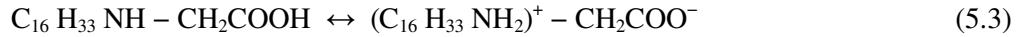
zincir anyonu ($C_{17}H_{35}COO^-$) sodyum stearatı oluşturur ve burada anyonik kısım yüzey aktivitesinden sorumludur.



Eğer iyonik lider grubun yükü pozitif ise katyonik yüzey aktif madde olarak tanımlanır. Katyonik yüzey aktif maddelerde ise moleküllerin uzun zincirli olan kuyruk kısmı (ilgisi az olan kısmı) katyon bir öncü gruba bağlanmıştır. Katyonik gruba örnek olarak sulu çözeltilerinde aşağıdaki gibi iyonlaşan setil piridinyum klorür verilebilir.

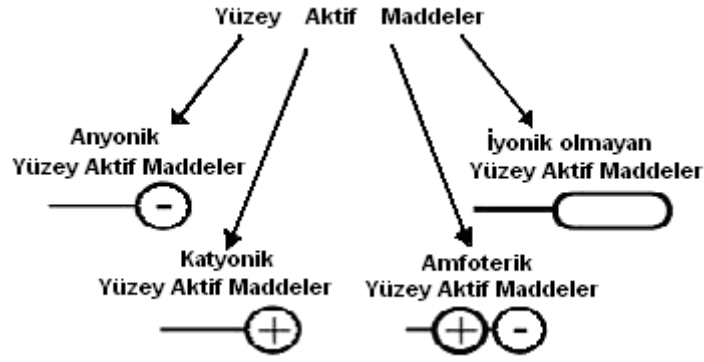


Aynı molekülde hem asidik hemde bazik grupları içeren bileşiklere amfoterik bileşikler denir ve bu maddeler ortamın pH'ına göre durum değiştirirler. Bu sınıfa örnek olarak setilaminoaset asidi verilebilir. Bu çözelti denge durumunda (5.3) nolu reaksiyon eşitliğinde gösterildiği şekilde çözünür.



Amfoterik maddeler, çözündükleri zaman bir tarafında pozitif, diğer tarafında negatif yük bulunan ve elektrik yükü bakımından nötral halde bulunan moleküllerdir. Bu tip iyonlar barındıran moleküllere dipol iyonlar denilmektedir. Çoğunlukla ayrı bir grup sayılmamalarına rağmen bu tanıma giren birçok madde vardır. Molekülün bir bütün olarak yükü ortamın pH değeri ile değiştiğinden amfoterik maddeler önemlidirler. Ortamın pH değerine bağlı olarak iyonik olmayan, anyonik ve katyonik biçimde davranabilirler. Öncü grup net bir yük taşııyorsa yüzey aktif madde iyonik değildir. Genel olarak iyonik olmayan öncü gruplar etoksilet (-CH-) birimlerinden oluşur. Yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısımları suyu ararken (polar maddeleri), hidrofobik kuyrukları yağı arar (apolar maddeleri): bu zıt kuvvetler kirletcilerin (ve yağın) su içerisinde çözünmesini sağlarlar.

Yüzey aktif maddeler, molekülün yüzey-aktif kısmıyla taşınan yüke göre anyonik [Sodyum stearat; $CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+$], katyonik [Dodesilamin hidroklorür; $CH_3(CH_2)_{11}NH_3^+Cl^-$], non-iyonik [Polietilen oksitler; $CH_3(CH_2)_7C_6H_4(OCH_2CH_2)_8OH$] ve amfoterik [Dodesil betain; $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$] olarak sınıflandırılır (Şekil 5.1). Ayrıca yüzey aktif maddeler, sık sık



Şekil.5.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

teknolojik uygulamalarıyla ilişkili olarak adlandırılır, bu yüzden deterjan, ıslatıcı ajan (wetting agent), emülsiyon edici ve dağıtıcı (dispersant) gibi adları vardır.

Anyonikler, fiyatı ve performansı nedeniyle en yaygın kullanılan yüzey aktif maddelerdir. Kationikler pahalıdır fakat mikrop öldürücü özellikte olmaları, onları bazı uygulamalar için kullanışlı yapar. Non-iyoniklerde beğenilen avantaj, hidrofilik ve hidrofobik grupların uzunluklarının değiştirilebilmesidir.

5.2.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Anyonik yüzey aktif maddeler, başlıca çamaşır ve bulaşık temizleme sıvılarında ve şampuanlarda temizleme ve köpürme özelliklerinin çok yüksek olması sebebiyle geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Anyonik yüzey aktif maddeler kir ve yağları temizlemede çok iyi işlev yaparlar. Bu yüzey aktif maddeler iyonlaşarak etki gösterirler. Suya eklendiklerinde iyonlaşırlar ve negatif yüklü hale geçerler. Negatif yüklü yüzey aktif maddeler, pozitif yüklü partiküllere bağlanırlar. Bu yüzey aktif maddeler, anyonik grupların içinde yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısımlarını ve zıt yüklü iyonları (sodyum, potasyum) barındırırlar. Bu zıt yüklü iyonların maddenin özelliğinde bir etkisi yoktur.

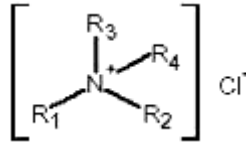
5.2.2. Kationik Yüzey Aktif Maddeler

Kationik yüzey aktif maddeler özellikle yağların gideriminde etkilidir. Kationik yüzey aktif maddeler solüsyon içerisinde iyonlara ayrıştıklarında pozitif yük ile yüklenirler. Bu tip yüzey aktif maddeler kimyasal özellikleri sebebiyle çok çeşitli amaçlarla kullanıma izin vermesinden dolayı endüstriyel uygulamalarda kimyasal şartlandırıcıların ana bileşen maddesini oluştururlar. Ayrıca sert yüzeylerde sıhhi amaçlarla (dezenfektan vb.) ve banyo temizliğinde

kullanılmaktadırlar. Bu maddeler katı sabunların içerisinde ve az bir miktarda da çamaşır deterjanlarında bulunmaktadırlar.

DSDMAC uzun zincirli katyonik yüzey aktif maddeler çok çeşitli yüzeylere yüksek düzeyde adsorplanma gücü sergilemektedirler (Şekil 5.2).

Yüzey aktif maddeler keten, pamuk ve yün gibi doğal liflerin yüzeylerine çok güçlü şekilde adsorplanmaktadırlar. Ancak bu maddelerin sentetik liflerin üzerine adsorplanması daha düşük düzeydedir. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerinin eşit miktarlarının karıştırılması durumunda yüzeylerde adsorplanmayan ve bu sebeple de temizleme etkisi



Şekil.5.2. Distearildimetil amonyum klorür (DSDMAC) (R_1, R_2 : C_{16-18} ; R_3, R_4 : C_1)

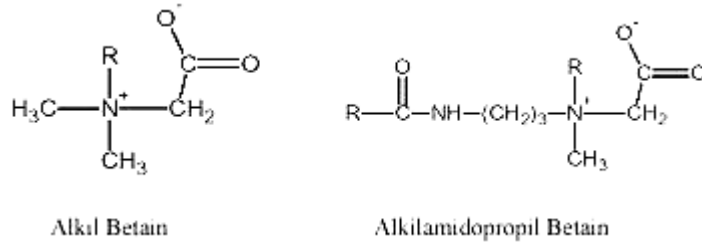
göstermeyen ürünler oluşur. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin aralarındaki reaksiyon sonucu nötral tuzlar ve suda düşük çözünürlüğe sahip diğer ürünler oluşur.

5.2.3. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler

İyonik olmayan yüzey aktif maddeler suyun sertliğine karşı dirençlidirler ve çamaşır yıkama sıvılarında yüksek miktarlarda kullanılırlar. Bu grupta en geniş kullanım alanı olan madde alkol etoksilatlardır. Anyonik yüzey aktif maddelerden farklı olarak su içerisinde iyonlaşmazlar ve bu sebeple de bir elektrik yüküne sahip değildirler.

5.2.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Bu yüzey aktif maddeler solüsyonun pH değerine bağlı olarak suda çözündüklerinde ya anyonik (negatif yüklü) ya da katyonik (pozitif yüklü) özellik gösterirler. Bu yüzey aktif madde türünün, hassasiyetin önemli olduğu bakım ürünlerinde kullanılması uygundur. Alkalibetain ya da alkalisülfobetain türlerinin muhteviyatı aynı molekülde anyonik ve katyonik grupları barındırır (Şekil 5.3). İyi deterjan özelliği göstermesine rağmen nadiren çamaşır yıkama deterjanlarında kullanılırlar. Bunun sebebi maliyetin yüksek olmasıdır. Özellikle bulaşık yıkama maddelerinde kullanılırlar.



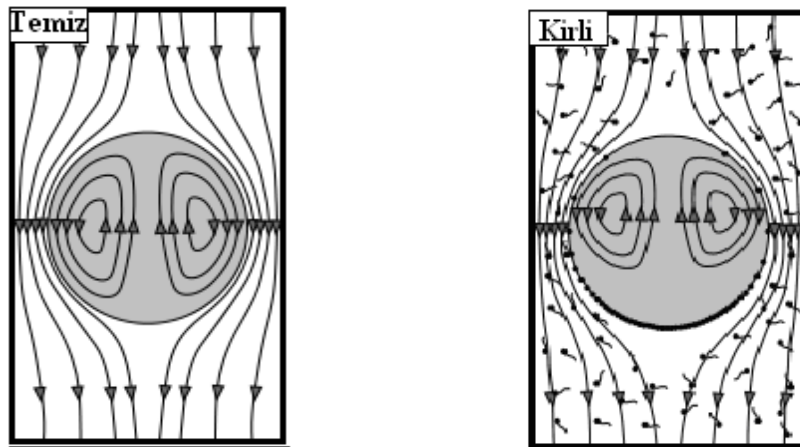
Şekil.5.3 Alkil Betain ve Alkilamidopropil Betain molekülleri

5.3. Yüzey Aktif Maddeler ve Kabarcıklar

Yüzey aktif maddeler en basit tanımı ile bir sıvının yüzey gerilimini azaltan maddelerdir. Hidrofilik bir baş ve hidrofobik bir kuyruktan oluşan yüzey aktif madde molekülleri, hava ile suyun birleştiği yerde yoğunlaşırlar. Suyun içinde iken bu moleküllerin hidrofobik kısımları hava kabarcığı tarafından çekilir ve hava kabarcığının etrafını sararlar. Suyun dışında ise bunun tersi olur. Saf suyun yüzey gerilimi yüksek olduğu için su içerisindeki bir hava kabarcığı yüzeye gelince hemen patlar. Yüzey aktif maddeler ise yüzey gerilimini düşürdükleri için oluşan hava kabarcıkları yüzeye çıktığında uzun süre patlamadan kalırlar.

Yüzey aktif maddeler, yüzeyde kabarcıkların kalış süresini artırır ve jet halinde akan suyla oluşan kabarcıkların boyutlarını değiştirir.

Şekil (5.4)'de, içerisinde yüzey aktif madde bulunmayan temiz sıvı ile yüzey aktif madde bulunan kirli sıvıda kabarcıkların yükselmesi görülmektedir. Temiz sıvıdaki kabarcığın bütün yüzeyi hareketli olduğundan dolayı daha hızlı yükselirken yüzey aktif madde bulunan



Yüzey aktif madde olmayan sıvı

Yüzey aktif madde bulunan sıvı

Şekil 5.4. Yüzey aktif madde olmayan ve yüzey aktif madde bulunan sıvıda kabarcık akışı

sıvıda durum çok farklıdır. Yüzey aktif maddenin molekülleri (siyah halkalar) kabarcığa doğru yayılarak orada ara yüzeyde birikir ve aşağı doğru sıkışarak akış sağlanır. Öncelikle aşağı akan yarım küredeki yüzey aktif maddenin molekülleri arasındaki itme gücü akış tarafından oluşturulan sıkıştırmaya karşı koyar. İlave olarak akış kabarcıktaki değişimden dolayı düzenli değildir

5.3.1. Yüzey Aktif Maddelerin Gaz Tutuş Kesri Üzerine Etkisi

Gaz tutuş kesri, çok bileşenli sıvılar olan yüzey aktif maddelere karşı çok duyarlıdır. Sıvıya (alkoller, proteinler, organik asitler, elektrolitler ve yüzey aktif madde v.s) ilave edilen çözücülerin veya (katalizör, kil ve emülsiyonlar v.s gibi) ince bölünmüş partiküllerin ilavesi gaz tutuş kesri değerini artırabilir ancak kabarcık birleşmesine de engel olur.

Yüzey aktif maddeler hidrofobik uzun kuyruk ve hidrofilik çıkıntılı dairesel yapılı olmak üzere iki kısımdan oluşurlar. Bunlar gaz-sıvı ara yüzeyinde birikirler ve ara yüzey gerilimine karşı büyük genleşme kuvveti sağlayarak daha düşük ara yüzey gerilimine sebep olurlar (Schramm,1994). Isıl hareketten dolayı adsorpsiyon ve desorpsiyon arasında bir denge oluşması için ara yüzey de biraz zaman gerekir. Böylece yüzeyde ki etkinlik dinamik bir olay olarak düşünülmelidir.

Çok düşük yüzey aktif madde konsantrasyonunda bir yönelim yoktur ve moleküller yüzeye yatay dururlar. Konsantrasyon arttığında yüzey üzerindeki yüzey aktif madde moleküllerinin sayısı artar ve yüzeyde yatay durma için yeterli imkan yoktur. Böylece onlar yukarı doğru yönelmeye başlar bu yönelme hidrofilik grubun yapısına ve yüzeyine bağlıdır. Kritik misel konsantrasyonu olarak adlandırılan konsantrasyonda, yüzey aktif madde moleküllerinin sayısı ara yüzeyde tek molekülli tabaka oluşturmak için yeterlidir. Konsantrasyon kritik misel konsantrasyonun üzerinde olduğu zaman yığın çözeltisindeki yüzey aktif madde molekülleri misel olarak bilinen düzenli bir yapıyı oluşturacaktır. Kritik misel konsantrasyonu tek tabaka absorpsiyonunun tamamlandığı noktayı ve yüzey aktif madde konsantrasyonu artışıyla yüzey geriliminde bir değişimin olmadığı noktayı gösterir.

Yüzey aktif maddeler üç şekilde kabarcık hareketini etkiler. Birincisi, ortalama kabarcık boyutu yüzey gerilimindeki azalmadan dolayı küçülür. Bu da, kabarcık ara yüzey alanında artışa ve kabarcık yükselme hızının azalmasına sebep olur. İkincisi, yüzey gerilim gradientleri kabarcık yüzeyi etrafında hareketsizliğe sebep olur (yani gaz sirkülasyon hızındaki azalma) böylece kabarcık yükselme hızı azalır. Son olarak kabarcıkların birleşmesine engel olur. Bu üç etki ortalama kabarcık boyutunun küçük ve kabarcık yükselme hızının düşük olmasına sebep olur. Bu da gaz holdup'ı, faz karışımını ve kütle transferini etkiler. Dağılan bir kabarcık akışta, kabarcık yükselme hızı kabarcık çapı ile orantılıdır. Bir sıvıda iki gaz kabarcığının birleşmesi üç

adımında meydana gelir. Birinci adımda, kabarcıklar aralarındaki az miktar sıvıya rağmen birbirini yakalamak için yaklaşır sonra kabarcıkları ayıran film kritik bir kalınlığa ulaşana kadar bu sıvı boşalır son olarak bu kritik noktada film kopar ve kabarcıklar birleşir. Hız sınırlayıcı basamak genellikle sıvı film direncidir. Eğer yüzey aktif madde ile stabilize olmuş film, sıvı filminden dolayı aniden genişlemeye uğrarsa o zaman filmin genişleyen kısmı daha büyük yüzey alanından dolayı düşük yüzey aktif madde konsantrasyonuna sahiptir. Bu da genişmeden dolayı direnç artışı sağlayan lokal yüzey geriliminin artmasına neden olur. Yüzey gerilimindeki lokal artış yüzeyde hemen bir konsantrasyon oluşturur ve ince film tabakasında düşüktür yüksek yüzey gerilim bölgesine doğru sıvı akışına neden olan viskoz kuvvetlerle birleşir. Yüzey gerilim gradientlerinden dolayı yığın sıvısının taşınımı Marangoni etkisi olarak isimlendirilir ve ağırlık ve kılcal basınçla incelen film direnç sağlar.

5.4. Yüzey Aktif Maddeler Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

Gomez-Diaz vd. (2008) yaptıkları çalışmada, kabarcık kolon reaktörde gaz-sıvı ara yüzey alanı üzerine yüzey aktif maddelerin etkisini, iki farklı metot (kimyasal ve fotografik metot) kullanarak çalışmışlar ve ara yüzey alanı değerleri arasında önemli farklar bulmuşlardır. Farklı çalışma şartları altında elde edilen deneysel sonuçlar da göstermiştir ki kimyasal metot, yüzey gerilim gradyentinden oldukça etkilenmiştir ve bu olay yüksek ara yüzey alanı değerleri oluşmasına sebep olmuştur.

Su kullanılarak yapılan deneylerde, gaz akış hızı artışıyla ara yüzey alanı değeri artmakta ancak bu artış belirli bir gaz akış hızı değerine kadar olmuştur daha sonra ara yüzey alanı değeri sabit kalmıştır. Ara yüzey alanındaki artışın, gaz akış hızının düşük değerlerinde olması, bu aralıktaki kabarcık sayısının artmasından kaynaklanmıştır. Yüksek gaz akış hızlarında ise kabarcıkların sayısında artış gözlenmemekte ancak oluşan bu kabarcıkların çarpışma sonucu birleşmesi, kabarcık çapının büyümesine ve ara yüzey alanı değerinin de azalmasına sebep olmuştur.

Kimyasal metot kullanılarak yüzey aktif madde ilavesi ile yapılan deneylerde, düşük yüzey aktif madde konsantrasyonu aralığında ara yüzey alanı değeri artmıştır. Ancak yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonu aralığında ara yüzey alanı azalmaya başlamıştır. Sürfaktan moleküllerinin varlığında, gaz-sıvı ara yüzeyinde yüzey gerilim gradyenti oluşur ve bu durum Marangoni etkisi olarak ifade edilir ki bu etkinin sonucunda gaz-sıvı ara yüzeyinde ara yüzey türbülansı oluşmuştur (kütle transfer hızı artmıştır). Yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonunda ise ara yüzey alanında azalma görülmüştür. Bunun sebebi ise Barrier etkinin görülmesidir yani gaz-sıvı ara yüzeyinde kütle transferinde azalma olur ve yüzey aktif madde

moleküllerinin gaz-sıvı ara yüzeyinde, sıvı filmindeki türbülansa azalmaya neden olmuştur (hidrofobik özellik).

Fotografik metot kullanılarak yapılan deneylerde ise düşük yüzey aktif madde konsantrasyonu aralığında ara yüzey alanı azalmakta ancak yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonu aralığında ise ara yüzey alanı artmaya başlamıştır.

Vasconcelos vd. (2003) iki farklı kabarcık kolonda kütle transfer katsayısı ($k_L a$) ve k_L üzerine yüzey aktif maddelerin etkisini çalışmışlar. Spesifik ara yüzey alanı a , gaz tutuş kesri ve ortalama kabarcık çapından bulunduğundan, sıvı tarafın oksijen transfer katsayısı (k_L), hacimsel kütle transfer katsayısı $k_L a$ 'dan elde edilmiştir. Çalışmalar sonucunda hem $k_L a$ hem de k_L değerleri antifoam (5-10 ppm) ilavesiyle azalmıştır, kritik misel konsantrasyonun üzerinde (10 ppm üstünde) ise sabit kalmaya başlamıştır. 10 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda yüzey aktif maddelerin ara yüzeyde birikiminden dolayı kabarcık, hareketli durumdan hareket edemez konuma gelerek sabit kalmıştır.

Loubiere ve Hebrard (2004), camdan yapılmış bir tankta sert ve esnek iki ayrı orifis kullanarak oluşan kabarcık üzerine sıvı yüzey geriliminin etkisini araştırmışlar. Sıvı faz olarak butanol çözeltisi ve yüzey aktif maddeler (katyonik, non iyonik ve anyonik) kullanmışlardır. Sıvı yüzey geriliminin statik ve dinamik ölçümleri, sıvıları karakterize etmek için yapılmıştır. Bu çalışmada göstermiştir ki oluşan kabarcıklara yüzey geriliminin etkisi sadece statik yüzey gerilimine göre değil ayrıca oluşan kabarcıkların hangi orifisten (sert veya esnek) üretildiğine de bağlıdır. Kullanılan çözeltide oluşan kabarcık ara yüzeyinde ki adsorpsiyon ve difüzyon kinetiklerinin de dikkate alınması gerektiği görülmüştür.

Hem katı orifis hem de esnek orifis kullanılarak, suyla kıyas yapıldığında surfaktan çözeltielerde oluşan kabarcıklar daha küçük boyutlu olarak bulunmuştur.

Sardeing vd. (2006), gaz dağıtıcı olarak tek orifisli elastik membrana sahip küçük ölçekli kabarcık kolonda kütle transfer parametreleri ($k_L a$ ve k_L) üzerine surfaktanların etkisi üzerine bir çalışma yapmışlar. Sıvı faz olarak musluk suyu ve surfaktan çözeltisi (anyonik, katyonik ve non iyonik) kullanılmıştır.

Tüm sıvı fazlarda kabarcık çapı ile sıvı tarafın kütle transfer katsayısı değişimi üzerine üç bölge bulunmuştur. **1.bölge;** $d_B < 1.5$ mm'den daha küçük kabarcık çapı için k_L değeri yaklaşık olarak 1×10^{-4} m/s değerinde sabit olarak bulunmuştur. **2.bölge;** kabarcık çapı $1.5 \text{ mm} < d_B < 3.5 \text{ mm}$ aralığında, su için k_L değerinde artma ancak surfaktan varlığında çok az bir artış gözlenmiştir. **3.bölge ;** $d_B > 3.5 \text{ mm}$ büyük kabarcık çapları için k_L değerinde çok fazla değişim olmamıştır yani sabit bir değişim göstermiştir ancak surfaktan konsantrasyonuna bağlı olarak bulunmuştur.

Kullanılan sıvılar için, verilen çizgisel gaz akış hızında (1.5×10^{-4} ve 2.0×10^{-4} m/s arasında) kabarcık çapı değişimi ;

d_B musluk suyu $>$ d_B anyonik $>$ d_B katyonik $>$ d_B non iyonik

aynı çizgisel gaz akış hızlarında spesifik ara yüzey alanları arasındaki değişim ;

a non iyonik $>$ a katyonik $>$ a anyonik $>$ a musluk suyu

hacimsel kütle transfer katsayıları arasında elde edilen değişim ise aşağıdaki gibi bulunmuştur ;

k_{La} musluk suyu $>$ k_{La} anyonik $>$ k_{La} non iyonik $>$ k_{La} katyonik

Dargar ve Macchi (2006), 127 mm iç çaplı ve 1.2 ve 5 mm arasında cam boncuklar bulunan üç fazlı akışkan yataklı kabarcık kolon reaktörde yüzey aktif maddelerin gaz tutuş kesri üzerine etkisini incelemişlerdir. Gaz ve sıvı dağıtıcı olarak delikli plaka kullanılmıştır. Dinamik yüzey gerilim davranışı sıvı çözeltinin köpük oluşturma yeteneğiyle alakalıdır. Kabarcık kolonda yüzey aktif maddelerin varlığında, gaz tutuş kesri ortalama % 41 oranında bir artış göstermiştir. Üç fazlı akışkan yatakta ise sıvı ve katı tutuş kesri değerleri sırasıyla ortalama % 6.2 - 4.5 arasında azalma gösterirken, gaz tutuş kesri değeri ortalama %37 oranında artmıştır. Üç fazlı akışkan yataklarda köpürmeye bağlı olarak gaz tutuş kesrini hesap etmek için ise güvenilir bir sonuç elde edilememiştir. Bu nedenle çok fazlı reaktörlerin hidrodinamik özellikleri üzerine çalışma şartlarının ve yüzey aktif maddelerin etkilerini belirlemek amacıyla çok daha fazla çalışma yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Painmanakul vd. (2005) küçük ölçekli kabarcık kolonda, kabarcık oluşumu, ara yüzey alanı ve kütle transfer parametrelerine (k_{La} ve k_L) surfaktanların etkisini incelemişler. Yüzey gerilim ölçümleri (statik ve dinamik), kritik misel konsantrasyonu ve dengedeki yüzey kaplama oranı gibi adsorpsiyon parametreleri, kütle transfer verimi üzerine surfaktanların etkisini anlamak için gerçekleştirilmiştir. Sıvı faz olarak musluk suyu, anyonik ve katyonik surfaktanlar gaz dağıtıcı olarak tek orifisli elastik bir membran kullanılmıştır. Bulunan sonuçlar açık bir şekilde göstermiştir ki surfaktanların varlığı, kabarcık oluşumunu etkilemekte ve bunun sonucunda hem ara yüzey alanı hem de kütle transfer parametreleri (k_{La} ve k_L) etkilenmektedir.

Düşük gaz akış hızlarında anyonik ve katyonik surfaktan çözeltilerinde elde edilen kabarcık çapı, musluk suyu kullanılarak elde edilen kabarcıklardan daha küçük bulunmuştur. Ara yüzey alanı gaz akış hızı ile lineer olarak artarken surfaktan kullanıldığında elde edilen ara yüzey alanı su için elde edilen değerden daha büyük bulunmuştur. k_{La} değerleri, gaz akış hızı artışı ile artarken, surfaktan çözeltisi kullanıldığında elde edilen k_{La} değerleri su için elde edilen değerlerden daha küçük bulunmuştur. Kabarcık çapı ne olursa olsun k_L değerleri verilen tüm sıvı fazları için aşağı yukarı sabit kalmakta ve her iki surfaktan için k_L değerleri, su için elde edilen değerlerden daha küçük olarak bulunmuştur.

Zahradnik vd. (1999) yaptıkları deneysel çalışmada, kabarcık kolon reaktörde yüzey aktif maddelerin ilavesi ile viskoz sıvıların davranışlarının değiştirilebileceğini araştırmışlar. Sonuçlar da göstermiştir ki viskoz sakkaroz çözeltisinde, kabarcıkların birleşmesi alkol ilavesi ile tamamen önlenebilmiştir. Alkol molekülündeki karbon zincir uzunluğunun artışıyla, azalan alkol konsantrasyonlarının değişimi ve alkol molekülündeki karbon atomları sayısı arasında bir bağlantı kurulmuştur. Viskoz sıvıların özellikleri, çok az miktar alkol (1×10^{-5} - 1×10^{-2} kmol/m³) ilavesi ile önemli ölçüde değiştirileceği yapılan deneylerle ispat edilmiştir. Gaz tutuş kesri ölçüm sonuçları, alkol konsantrasyonu artışıyla kabarcık miktarının arttığını göstermiştir. Ortamın viskozitesindeki artış ile ilave edilen alkolün etkisi oldukça viskoz olan sakkaroz çözeltisinde görülmüştür.

Surfaktanların başlıca endüstriyel uygulamaları genelde damla ve kabarcıkların birleşme hızına bağlı olan emülsiyon ve köpük oluşturma kararlılığı ile ilgilidir. Surfaktan molekülleri sıvı-sıvı ve gaz-sıvı ara yüzeyinde tutunur ve kabarcıkların bir diğeriyle birleşmesini önlemektedir. Bununla beraber kabarcıkların birleşmesi için gerekli süre ile surfaktan adsorpsiyonu arasında ilişki olduğu için de önemlidir. Giribabu ve Ghosh (2007) yaptıkları çalışmada, hava-su ve su-toluen ara yüzeyinde üç tane non iyonik surfaktanın (Tween 20, Triton X-100 ve Span 80) adsorpsiyonu incelemişlerdir. Surfaktan konsantrasyonu ile yüzey ve ara yüzey geriliminin değişimini çalışmışlar ve Langmuir adsorpsiyon izoterminden türetilen yüzey eşitliğini geliştirmişlerdir.

Tween 20 için, surfaktan konsantrasyonu yaklaşık 0.05 mol/m³ olduğu zaman yüzey gerilimi sabit olmaya başlamış buda literatürde rapor edilen tween 20'nin kritik misel konsantrasyonu değeriyle uyum içinde olmuştur. Ancak ara yüzey gerilimi konsantrasyonun 0.03 mol/m³ olduğu durumda sabit olmaya başlamıştır. Triton X-100 içinde benzer bir eğilim görülmüştür (yüzey gerilimi 0.2 mol/m³ surfaktan konsantrasyonunda, ara yüzey gerilimi ise surfaktanın daha düşük 0.1 mol/m³ konsantrasyonda min. değere ulaşmıştır). Langmuir izotermi için Γ_{∞} ve K_L değerleri literatürdeki değerlerle uyum göstermiştir.

Su-toluen ara yüzeyinde Span 80 için ara yüzey gerilimi, 0.23 mol/m³ surfaktan konsantrasyonunda sabit olmaya başlamıştır. K_L (Langmuir izotermindeki denge sabiti) değeri, Tween 20 ve Triton X-100 sistemine kıyasla küçük olarak bulunmuştur. Bu durum span 80'nin adsorpsiyon hızının daha küçük olduğunu göstermiştir.

Ticari gaz-sıvı reaktörlerde sıkça kullanılan organik çözücüler ile ilgili olarak Chaumat vd. (2007)'nin yaptığı çalışmalar gibi birkaç deney verileri elde edilmiştir. Bununla birlikte genellikle bu çözeltiler kullanılarak elde edilen verilerin, yüzey gerilim etkilerini tahmin etmede ve bu çözeltilerin davranış modelini elde etmede kullanıldığı kabul edilmiştir. Bu çalışmada da bu yaklaşıma uygun deneyler yapılmıştır.

Aşağı yukarı aynı viskozite değerine sahip ama yüzey gerilimleri farklı iki saf sıvının (su ve sikloheksan) kabarcık kolonda ve cam bir tankta karşılaştırılması yapılmıştır.

Cam tankta beklendiği gibi ortalama kabarcık boyutu, daha küçük yüzey gerilimine sahip olan (sikloheksan) ortamda küçük ve bu ortam sayesinde kabarcıkların dağılıp birleşmesinden dolayı kararsız akışın daha düşük gaz akış hızında meydana geldiği görülmüştür. Kabarcık kolonda sıvı faz için çalışma şartları ne olursa olsun (kesikli veya sürekli) bu olay düşük gaz akış hızının kabarcıklı akışa neden olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, iki ortam aynı gaz akış hızında ama farklı hidrodinamik şartlarda kullanıldığında su için daha büyük gaz tutuş kesri ve daha küçük kabarcık çapı gözlenmiştir.

Bu sonuçlar sulu çözeltiler için literatürde gözlenen davranışlardan farklılık göstermiştir. Butanol'un kabarcık boyutu dağılımı için yapılan analiz, bu farkın saf çözücü ve karışım halindeki çözücüler (surfaktanların spesifik davranışından dolayı saf sıvıların yüzey gerilimine etkisi surfaktan çözeltilisinden daha azdır) arasındaki birleşmesinden kaynaklandığını göstermiştir.

6. KABARCIK KOLONLARDA ENZİM ÜRETİMİ VE KÜTLE TRANSFERİ

6.1. Enzimler

Enzimler, canlı için yaşamsal önemi olan pek çok fonksiyonun kontrolünde rol alırken, bir yandan da organizmada hemen hemen bütün kimyasal tepkimelere katılarak, oluşumlarını inanılmaz boyutlarda hızlandırırlar. İşlem sonunda, tepkimeye girdikleri ilk hallerinde tepkimeden çıkarlar. Bu nedenle, her enzim bir biyokatalizördür. Başka bir deyişle, enerji açısından normal koşullarda hiç gerçekleşmeyecek ya da çok yavaş gerçekleşebilecek kimyasal tepkimelere katılarak, kendileri bir değişikliğe uğramadan, bu tepkimelerin çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlarlar

Biyolojik sistemlerde meydana gelen reaksiyonlar laboratuvar koşullarında oluşturulmak istendiğinde çok yüksek sıcaklık ve basınç gibi ağır fizikokimyasal işlemlerin uygulanması gerekir. Bu koşullar altında bile reaksiyonların bir çoğu izlenemeyecek derecede yavaştır. Karbonhidrat, lipid ve proteinler ancak derişik asit ve kalevi çözeltilerde kaynatılarak hidroliz edilebilmesine karşın enzimler yardımıyla sindirim sisteminde çok daha ılımlı koşullarda (örneğin 37 °C’de) hidroliz edebilirler (Pekin,1979).

Böyle bir molekülün kimyasal tepkimelere katılıp onları milyonlarca kez hızlandırabilmesi amino asitlerin kimyasal yapısında gizlidir. Amino asitler bir tane karbon atomuna (C) bağlanmış bir amino grubu (-NH₂), bir hidrojen (-H), bir karboksil grubu (-COOH) ve bir de değişken yan gruptan (-R) oluşurlar. Yirmi amino asidin hepsi de bu temel yapıya sahiptir. Onları farklı yapan tek şey, taşıdıkları yan grupların büyüklük, şekil, elektrik yükü, suya duyulan ilgi ve aktiflik açısından farklı olmalarıdır. İşte enzimi oluşturan bu amino asitler birbirleriyle etkileşerek, zincirin kıvrılıp bükülmesine ve sonuçta da üç boyutlu bir yapı kazanmasına neden olurlar. Ayrıca, bu yapıdaki bazı amino asitlerin taşıdıkları yan gruplar, enzimin üç boyutlu yapısında bir bölgede toplanarak aktif bölge denen bir alan oluştururlar. Enzimlerin tepkimeleri kataliz etme ve çok seçici olmalarının sırrı bu bölgedir. Bölgenin oluşturduğu boşluğun şekli o kadar özeldir ki, sadece o enzimin katalize edeceği tepkimeye girecek madde, başka bir deyişle enzimin substratı, bu boşluğa girebilir. Bir kez enzimin içine girdikten sonra, substratla enzimin bu aktif bölgesinde bulunan kimyasal gruplar arasında kimyasal etkileşimler meydana gelir .

Enzimlerin büyük protein moleküllerinden oluşan kısmına apoenzim adı verilmektedir. Apoenzimin yani proteinin yapısında bulunan amino asitlerin türleri ve dizilişleri enzinden enzime değişir. Bu nedenle enzim özelliğini ve spesifikliğini sağlayan kısım apoenzimdir. Enzimler substratı etkilemek için koenzime bazen de kofaktöre ihtiyaç duyarlar. Enzimlerin aktivite göstermeleri için gerekli olan ve genellikle metal iyonlarından meydana gelmiş olan

gruplara kofaktör veya aktivatör adı verilmektedir. Bunların fonksiyonlarını tanımlamak çok basit değildir. Enzimlerin aktivite göstermek için gereksinme duydukları kompleks organik moleküllere koenzim adı verilmektedir. Aslında kosubstrat olarak adlandırılmaları daha doğru olacak olan koenzimlerin enzim etkimesinde önemli bir fonksiyonu vardır. Eğer enzim, kofaktörü ve koenzimi ile birlikte ve katalitik bakımdan tamamen aktif durumda ise enzimin bu haline haloenzim adı verilmektedir.

6.1.1. Enzimlerin Adlandırılması ve Sınıflandırılması

Başlangıçta enzimler gelişmiş güzel bir biçimde adlandırılırlardı. Saf kristal formda elde edilen enzimlerin sayısı arttıkça zamanla adlandırılmada büyük bir kargaşa ortaya çıktı. İlk kez 1961 yılında International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ve International Union of Pure and Applied Chemistry (IUB) tarafından oluşturulan uluslararası bir komisyon enzimlerin adlandırılmasında göz önüne alınacak kuralları tespit etmekle görevlendirildi. Bu komisyon her enzim için bir tavsiye edilen isim (genellikle kısa ve yaygın olarak kullanılan isim), birde sistematik isim (katalizlenen reaksiyonun tipine uygun) ve sınıflandırılma numarası (uluslararası bilimsel dergilerde ve özetlerde kuşkuyla yer vermeyecek biçimde enzimin tamamlanması için) önermiştir. Enzimlerin adlandırılması ve sınıflandırılması literatürde verilmektedir.

- a) Bütün enzimler –az son ekini alırlar. Birden fazla enzimden oluşan enzim sistemleri ise -az sistem şeklinde adlandırılırlar (örnek : Piruvat – dehidrogenaz sistemi) .
- b) Enzimler, kendilerince katalizlenen reaksiyona uygun olarak adlandırılırlar ve sınıflandırılırlar. Aynı fonksiyonu gösteren fakat farklı kaynaklardan (mikroorganizma, hayvan, bitki) elde edilen enzimler genellikle aynı adı alırlar.
- c) Birbirinden farklı tipte birden çok reaksiyon adını katalizleyen enzim adlandırılırken katalizlediği ilk reaksiyon adını esas alınır.

Yukarıda belirtildiği gibi her enzimin bir sistematik adı ve dört kısımdan oluşan bir kod numarası vardır. Enzimlerin sistematik isimlendirilmesinde genel olarak şu sıra izlenir; dönüşüme uğratılan substratın adı + katalizlenen reaksiyon tipi + az eki. Sistematik isimler çok uzun olduğundan çoğu kez geleneksel isimler tercih edilmektedir.

Her enzimin kod numarası 4 rakam ile tarif edilmektedir. 1. rakam grup no, 2. rakam sınıf no, 3. rakam alt sınıf no, 4. rakam enzim seri numarasını gösterir. Örneğin nişastanın hidrolizinde kullanılan α -amilaz enzimi, 3 (hidrolaz), 2 (glikoz bileşiklerine etki yapan sınıf), 1 (glikozit hidrolaz), 1 (alt sınıftaki enzimlerin arasındaki yeri), 3.2.1.1. rakamları ile tarif edilir (Arslan, 1999).

6.1.2. Enzim Kaynakları

Doğada bulunan enzim kaynaklarını hayvansal, bitkisel ve mikrobiyal enzimler olmak üzere başlıca 3 grupta toplayabiliriz.

6.1.2.1. Hayvansal Enzimler

Hayvanlardan sağlanan bazı enzimler özel kullanım alanlarında bazı avantajlar sağlayabilir. Bu enzimler hayvanların atılan veya az değerli olan organlarından elde edilir. Örneğin pankreas çok zengin bir enzim kaynağıdır. Buradaki proteinin % 23 tripsinojen, % 10-14 kimotripsojenden ibarettir. Hazmı kolaylaştıran ve pankreatin olarak isimlendirilen amilaz, proteaz ve lipaz gibi enzimleri içerir.

Rennet olarak bilinen kimosin peynir üretiminde sütün koagülasyonunda kullanılan asit proteazdır. Bu enzim süttten kesilmemiş danaların midesinden elde edilmektedir. Pepsin, proteolitik bir enzim olup domuzların mide mukozasında bulunmaktadır. Sığır karaciğerinden elde edilen katalaz ise bir peroksidaz enzimi olup, organizmada oluşan H_2O_2 'i parçalayarak hücrenin zarar görmesini önler. Domuz pankreasından tripsin, kimotripsin, at karaciğerinden alkoldehidrogenaz üretilmektedir.

6.1.2.2. Bitkisel Enzimler

Bitkiler de bir çok enzime kaynak olmuştur. Tropik bölgelerde uzun zamandan beri kullanılan eti yumuşatma etkisine sahip ve çok yüksek proteolitik aktiviteye sahip olan papaya bitkisi proteaz ailesinden papain enzimi üretimi için yetiştirilmektedir. Ayrıca, fisin enzimi incir ağacı sütünden, bromealin enzimi ananas meyvesinden ve diğer bazı bitkilerin öz suyundan bol miktarda enzim izole edilmektedir. Bu bitkilerin en önemli avantajı içerdikleri öz suların kolaylıkla alınabilmesidir. Bitkisel enzimlere örnek olarak özellikle maltın içerdği enzimler verilebilir. Maltta , β -amilaz, proteaz, sitaz, hemiselülaz, fosfataz ve nükleaz gibi enzimler bulunmaktadır.

6.1.2.3. Mikrobiyal Enzimler

Mikrobiyal hücreler enzim kaynağı olarak büyük bir potansiyele sahiptir ve bir çok avantaj sağlarlar. Büyük çapta üretimi mümkün kılacak yöntemlerle üretilebilirler. Ayrıca mikroorganizmaların ikilenme süreleri çok kısa olduğundan üretim prosesleri kolaylıkla pazar ihtiyaçlarına uyarlanabilir. Kesikli bir fermantasyonda üretim 1,5 ile 10 gün arasında olurken bu daha yüksek organizmalarda 2 ay ile birkaç yıl arasında olmaktadır (Telefoncu, 1986).

6.2. Mikrobiyal Enzim Üretimi

Enerji bakımından zengin organik maddelerin, mikroorganizmalar tarafından enzimatik yolla başlangıç substratına göre enerjice fakir organik maddelere parçalanmaları “Fermantasyon” olarak adlandırılır. Tipik bir fermantasyon prosesinde kullanılan substratlar Tablo 6.1.’de verilmiştir. Burada açığa çıkan enerji miktarı tam oksidasyonun 1/3’ü kadardır. Enerjinin geri kalan kısmı, son ve ara ürünlerin bünyesinde tutulmaktadır.

Fermantasyon ile ürün üretiminde ürün kalitesinin aynı tutulabilmesi üretim mikroorganizması türünün genetik stabilizesinin korunmasından daha zordur. Bu sebeple prosesin sıkı kontrol altında tutulması gerekir.

Enzim hakkındaki bilgiler eskilere dayanmakla birlikte mikrobiyal yolla enzim üretimi daha yakın bir geçmişte önem kazanmıştır. Bu yolla üretilen fungal enzimlerin ilk defa ticari kullanımlarının 20. yüzyılın başlarında, bakteriyel enzimlerin kullanımın ise I. Dünya savaşı sırasında başladığı bildirilmektedir (Topal, 1985; Radley, 1976).

6.2.1. Bakteriler

Bakterilerin tanımlanması tam olarak güçtür. Prokaryotlar sınıfından olup boyutları genel olarak 0.5 - 20 μ uzunluk ve 0.2 - 4 μ çapındadır. Prokaryotik bir yapı gösterdiğinden ökaryotik hücrelerden farklı olarak çekirdeklerinin çevresinde zar bulunmamaktadır. İnce ipliksi zar görünümünde olan çekirdeği doğrudan doğruya stoplazma ile sınırlandırılmıştır.

Çok ilkel bir mikroskop kullanarak çalışmış olan Antony Van Leeuwenhoek’dan beri bakteriler görünüm bakımından yuvarlak şekilli, çomakçık ve sarmal şeklinde olmak üzere üç esas grupta incelenmiştir. Işık mikroskoplarının gelişmesi, karanlık alan, ultraviyole, faz mikroskopisi ve elektron mikroskoplarının ortaya çıkması bile görünüm bakımından yapılmış olan bu gruplamanın önemini kaybettirmemiştir.

Tablo 6.1. Fermantasyon için gerekli hammaddeler .

C- içeren saf substratlar	Karbonhidratlar, Hidrokarbonlar, Alkoller, CO ₂
Kompleks Substratlar	Melas, Selüloz içeren atık sular, Ksiloz çözeltisi (odunun şekerleştirilmesinden), Hayvan yemi (pancar küspesi gibi), Mandıra atıkları, Maya ekstraktı, Soya unu, Protein hidrozilati
N- Kaynaklar	NH ₃ , Nitrat, Üre, Amino Asitler, Soya
Elementler	Fosfat, Sülfat, Klorür, K, Na, Mg, Ca, Fe, Ca, Zn

I) Yuvarlağımsı Bakteriler (Koklar): Uygun ortamda üretilmiş yeni kültürlerinde koklar, ortalama 0.8 - 1.5 µm boyunda ve yuvarlak şekilli bakterilerdir. Koklar her ne kadar yuvarlak biçimli olsalar da bazı türlerde morfolojik değişikliklere rastlanmaktadır. Bazı koklar normal olarak kahve çekirdeğı veya hafif oval görünüm verirler. Üreme anında birbirinden ayrılmayarak yan yana kalan kok şeklindeki bakteriler bu halleri ile gösterdikleri şekillere göre şu şekilde adlandırılırlar.

- Diplokoklar
- Streptokok biçimi
- Stafilokok biçimi
- Sarsina
- Tetrakoklar

II) Çomağımsı Bakteriler: Çomak biçimindeki bakteriler silindirik veya buna yakın bir görünüme sahip olduklarından boyları enlerinden daha uzundur. Genel olarak 0.5 – 20 µ uzunluk ve 0.5 - 4 µ genişlikte dirler.

III) Sarmal Bakteriler: Vücutları yumuşak veya sert olabildiğı gibi bazıları yalnız bir kıvrımlı iken bazıları 10-15 kıvrımlı olabilir.

- Spiroketler: Uzun bir eksen etrafında helezoni tarzda sarılmış bir vücuda sahip, bükülebilir ve uzun eksen etrafında dönerek (yılan gibi) hareket edebilirler. Uzunluk, sarmal sayısı ve sarmal yüksekliğı türler arasında farklılık gösterir.

- Vibrio: Vücutları sert, tek kıvrımlı ve virgül şeklinde bir gövde yapısına sahiplerdir.
- Spiriller: Vücutları sert ve çok kıvrımlı bir gövde yapısına sahiptirler.

Bir çok bakteri üretildikleri ortamdaki besin maddelerinden faydalanmak için ekstrasellüler enzim salgırlarlar. Çoğunu hidrolaz ve proteazların oluşturduğu bu enzimler besi yerinde bulunan substratı bakterinin kullanacağı forma katalizlerler (Tolan,1987). *Bacillus*'un farklı türleriyle hücre dışı enzim üretimi endüstriyel ölçüde oldukça önemlidir (Andersson vd.,1988). Endüstride, geniş kullanım alanı bulan 10'dan fazla mikrobiyal enzimin *Bacillus* cinsinin türleri ve alt türleri tarafından sentezlendiğı görülmüştür. Ayrıca bu bakteri türlerinin kemoorganotrof olması, kültüre alınabilmesi ve yapılarında heterojenlik olmaması nedeniyle ilgili endüstride tercih edilmektedir. Yapılan araştırmalar *Bacillus*'un türlerinin diğ er bakteriyel kaynaklara göre daha fazla amilaz sentezlediğı saptanmıştır (Priest,1977, Ülger,1997).

Bacillus amyloliquefaciens

B. amyloliquefaciens, çoğunlukla α -amilaz ve proteaz üretiminde kullanılan bir mikroorganizmadır. Topraktan izole edilmiştir. *B. subtilis*'e benzemesinden dolayı uzun süre '*Bacillus subtilis subs. Amyloliquefaciens*' olarak bir alt tür görülmüştür. *B. amyloliquefaciens* fenotipik olarak *B. subtilis*'e çok benzediği için sadece temel klasik testlerle bu mikroorganizmaları ayırmak mümkün değildir.

Gram (+) ve çubuk şeklindedir. Enleri 0.7 - 0.9 μm , boyları 1.8 - 3.0 μm dir. Hücreler zincirler şeklindedir. Pertirış flagellerle hareket edebilirler. Kabartı meydana getirmeyen sporları 0.6 - 0.8 μm ile 1.0 - 1.4 μm boyutlarında, oval , sentral veya parasentraldir. Üreme için en uygun sıcaklık 30 - 40 °C'dir. 15 °C'nin altında ve 50 °C'nin üzerinde üreme görülmez (Priest vd., 1987, Ülger,1997).

6.2.2. Mikroorganizmalarda Gelişme ve Gelişme Koşulları

Mikroorganizmalar gözle görülemeyecek kadar küçük canlılar olsalar da gelişip çoğalmaları ve faaliyet göstermeleri için yalnız başına besin maddelerinin verilmesi bir anlam taşımaz. Nasıl, gelişmiş canlılar besin maddelerinden başka, soğuk, sıcak, aydınlık, karanlık, hava ve nem gibi diğer çevre koşulları bakımından da bir takım isteklere sahiplerse; mikroorganizmalarda benzer isteklere sahiptirler. Diğer bir deyişle, bunların gelişmeleri besin maddelerinden başka, çevre koşulları tarafından da etkilenir ve iyi, istenen düzeyde bir mikroorganizma gelişmesini sağlamak veya yeterli düzeyde engellemek için, bu koşulların mikroorganizmalar üzerine etkilerinin iyi bilinmesi gerekir. Çünkü, mikroorganizmaların çevre koşullarına karşı davranışları farklıdır. Bazı mikroorganizmalar çevre koşullarına oldukça duyarlıdır ve bunlar şitenök mikroorganizmalar olarak tanımlanırlar. Çevre koşullarına duyarlılığı az olanlar ise öryök mikroorganizmalar grubuna ayrılırlar. Mikroorganizmaların gelişmelerine önemli derecede etkide bulunan; sıcaklık, pH veya ortamın asitlik durumu, hava veya oksijen ve ışık gibi önemli etkenler gelişme koşulları olarak tanımlanır.

6.2.3. Mikroorganizma Gelişme Evreleri

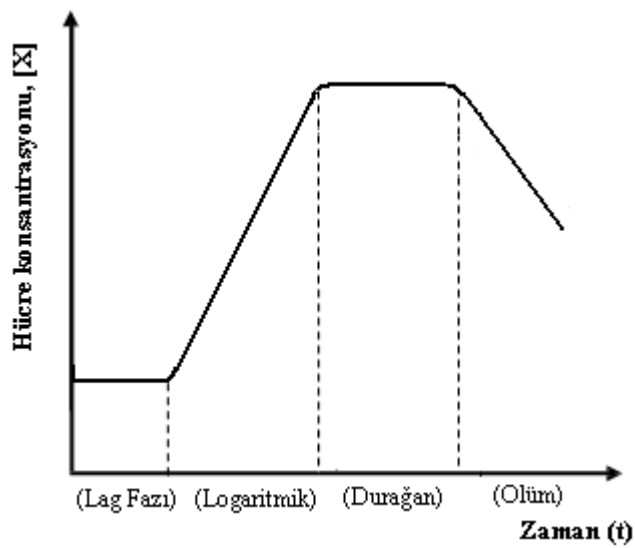
Her canlı gibi mikroorganizmalar da bir besiyerinde gelişmeleri sırasında değişik evreler geçirirler. Yeni hazırlanmış bir besiyerine aşılana mikroorganizma hücresi, öncelikle yeni ortama adapte olmak için çaba harcar. Çünkü, aşılamanın hemen başında yeni besiyeri bu mikroorganizma için oldukça yabancısıdır. Aşılana hücre veya

hücreler ya bu ortamda yaşamlarını sürdürmek için kendilerini yeni fizyolojik koşullara hazırlayarak ortama uyum sağlarlar veya ölüme mahkumdurlar.

Aşılamaı takiben geçirilen bu uyumun sağlanması belirli bir süreyi gerektirir. Bu süre aşılama ile en yüksek bölünme veya tomurcuklanma değerine ulaşıldığı an arasında geçen zaman dilimidir. Bu dilimin süresi ise aşılama materyalinin durumuna, yaşına ve besiyerinin uygunluk derecesine bağı olarak değişir. Gelişmenin ilk safhasını teşkil eden bu süre uyum safhası, gizli safha, tembel safha veya lag-faz olarak tanımlanır (Şekil 6.1).

Yeni aşılandığı ortama uyum sağlayan hücreler hızla çoğalmaya başlarlar ve gelişme sabit bir değere ulaşır, yani birim zamandaki hücresel kütle veya ürün artışı, belirli ve değişmeyen bir katsayıya göre artış gösterir. Bu aşamada hücre çoğalması geometrik bir diziye uygun olarak seyreder. Bu gelişme safhasının grafik olarak şekillendirilmesinde kolaylık olması bakımından hücre sayısı yerine, bu sayının logaritması kullanıldığından bu evreye logaritmik çoğalma safhası veya üslü çoğalma safhası denir. Üslü çoğalma safhasında bulunan bölünme veya tomurcuklanma değeri ile, jenerasyon süresi, mikroorganizma türüne göre değişir ve her türün belirli koşullarda kendine özgü bir değeri vardır. Örneğin, bakterilerin bir bölümünde her 15-20 dakikada bir bölünme izlendiği gibi, 5-10 saate varan jenerasyon sürelerine de rastlanır.

Mikroorganizmaların üslü çoğalma evrelerinin sonlarında çoğalma giderek azalmaya başlar, yani çoğalma yavaşlar. Çünkü başlangıçta bireysel olarak hareket eden hücreler, giderek artmış ve bir topluluk oluşturmuştur. Bunun sonucu olarak da topluluk yasaları ortamda geçerli olmaya başlamıştır. Ayrıca besi yerlerinin bileşimi değişmeye



Şekil 6.1 Hücre büyümesi

başlamış ve ortam koşulları başlangıçtakinden çok farklı bir görünüm kazanmıştır. Değişen bu koşullar, birtakım hücrelerin bölünme ve tomurcuklanma yeteneklerini kaybetmesine neden olmuştur. Fakat yine de, bölünen hücreler daha fazla olduğu için üslü safhada olduğu kadar olmasa da, sayıca bir artış meydana gelmektedir. Bu gelişme safhası yavaşlama safhası olarak tanımlanır.

Mikroorganizmaların gelişmelerinde, yavaşlama safhası sonunda hala çoğalabilen hücre sayısı daha da azalmıştır. Yeniden oluşan hücreler, ancak canlılığını kaybeden hücreleri karşılamaktadır. Bu nedenle de bir süre, hücre sayısında artma veya azalma söz konusu değildir. Bu evrede çoğalma evresi yatay ve düz bir seyir izler. Gelişmenin bu safhası duraklama safhası olarak tanımlanır.

Duraklama safhası sonunda hücrelerden büyük bir bölümü ölmeye başlar. Buna karşın yeniden oluşan hücre bu aşamada ya çok azdır veya hiç yoktur. Canlı hücre sayısı giderek azalır. Hücrelerin canlılıklarını kayb ettikleri bu safha ölüm safhası olarak bilinir. Ölüm safhası sonunda gelişme eğrisi apsisle kesişir. Bu eğrinin eğimi ortam koşullarına ve türe göre değişir. Ölüm safhası sonunda ortamda canlı hücre kalmaz. Ortam koşullarına bağlı olarak ölüm safhası bir kaç saatten, birkaç hafta veya aya kadar uzayabilir.

Tüm bu gelişme evrelerinin süreleri, en yüksek ve en düşük değerleri ve gelişmede sağlanan tüm ölçümler, mikroorganizmanın tür, cins ve diğer özellikleri yanında; ortam sıcaklığı, pH, besin maddeleri konsantrasyonu, gelişme ve engellenme faktörlerinin cins ve miktarı ile etkilenmektedir.

6.2.4. Fermantasyon Prosesi ve Ekipmanları

Ticari enzim üretiminde kullanılan iki ana proses vardır. Bunlar derin fermantasyon ve katı hal fermantasyonudur. Halen birinci proses çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak yine de ticari ekstraselüler enzimlerin bir çoğu ikinci proseste üretilir.

Dünya çapında, fermantasyonla üretilen ürünlerin yaklaşık %5'inin katı hal fermantasyonuyla üretildiği tahmin edilmektedir. Ticari ürünlerin çoğunun üretiminde daldırmalı fermantasyon tercih edilmektedir. Bu sistemlerde prosesin kontrolü ve sterilizasyonu mühendislik açısından daha kolaydır. Çeşitli anyonlar ve katyonlar (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , NO_3^- , Cl^-) gibi diğer türler iyon seçici elektrotlar kullanılarak ölçülebilir. Ancak bu iyonlar genellikle biokütle konsantrasyonu, karbon azot substrat seviyesi ve enzim ürün aktivitesi gibi parametrelerle birlikte offline olarak belirlenirler. Bu parametreler mikrobiyal büyümenin doğrudan ve dolaylı olarak belirlenmesinde kullanılabilir.

Modern olarak üretim fermentörlerinde maksimum enzim verimi elde etmek ve optimum şartlarda kültür ortamını sürdürmek için genellikle yüksek teçhizatlı reaktörler ve karmaşık kontrol sistemleri kullanılır.

6.2.4.1. Katı Hal Fermantasyonu

Katı hal fermantasyonu (KHF) düşük nem seviyesi veya su aktivitelerinde katı substratların fermantasyonudur. Tipik bir daldırma fermantasyonun su içeriği % 95’den fazladır. KHF’nda katı lapanın su içeriği % 40 ile % 80 arasında değişir. Bu yöntemle üretilen enzimlere örnek olarak proteaz, amilaz, laktaz, pektinaz, amiloglikozidaz ve renin verilebilir.

6.2.4.2. Daldırılmalı Fermantasyon Yöntemi

Ticari enzimlerin çoğunun üretiminde daldırılmalı fermantasyon tercih edilmektedir. Bu sistemlerde prosesin kontrolü ve sterilizasyonu mühendislik açısından daha kolaydır. Daldırılmalı fermantasyon sıvı ortamda çözünmüş yada katı süspansiyon halinde nütriyentleri kullanarak süspanse haldeki mikroorganizmaların gelişmesiyle oluşur. Daldırılmalı fermantasyon için bir çok reaktör sistemi vardır.

1) Karıştırıcılı tank reaktör (Stirred-tank reactor): En çok kullanılan reaktörlerdir. Besi ortamını karıştıran bir karıştırıcıya (impeller) sahiptirler.

2) Kabarcıklı kolon reaktörler (Bubble column): Hava, uygun dağılımı sağlamak için bir yeterli çalkalamayı sağlayan alt sparger’den gönderilir.

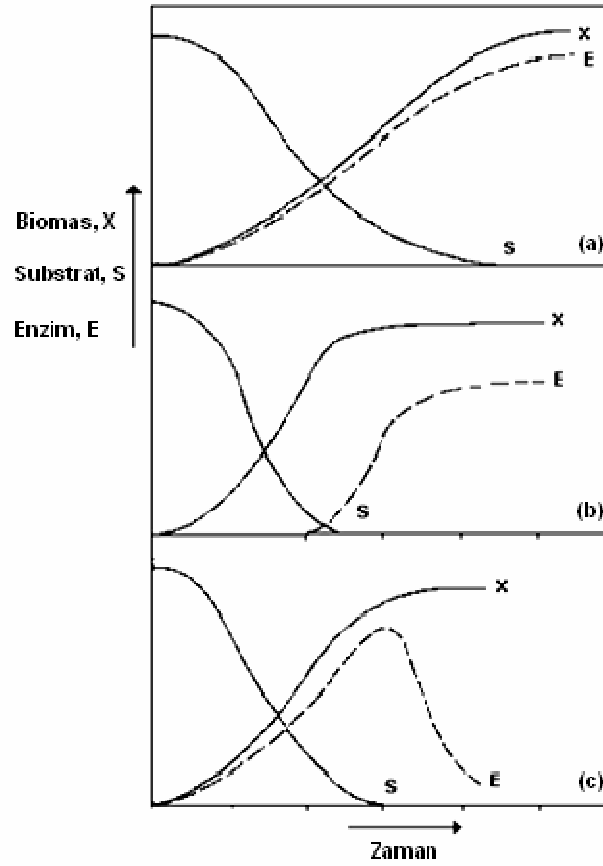
3) Hava köprülü reaktörler (Airlift): Besi ortamı uzun bir tüpün içine yerleştirilen iki kolon civarında karıştırılır. Giren hava besiyerini iç taraftaki kolonun (yükseltici) yukarısına çıkarır ve ondan sonra da dış kolonun (alt tüp) aşağısına indirir.

4) Yataklı reaktörler (Packed bed): Katı bir yapı ile doldurulan kolon mikroorganizmaları bu yapının içinde sıkıştırır.

Fermantasyon kesikli, yarı kesikli ve sürekli yöntemlerden biriyle yapılabilir. Kesikli fermantasyonda başlangıçta gerekli olan tüm bileşenler (nütriyentler ve hücreler) fermentöre konur. Fermantasyon ortamında büyüme ilerledikçe nütrientler harcanır, mikrobiyal kütle ve ürünler artar.

Fermantasyon ortamında enzim üretimi, şartların kötüleşmesinden önce enzim verimi ve aktivitesi maksimum bir seviyededir.

Fermantasyon ortamının doğrudan veya dolaylı olarak takip edilmesinde kullanılan başlıca parametreler Şekil 6.2.’de verilmiştir. Enzim üretimi bazı durumlarda biokütlenin



Şekil 6.2. (a,b,c) Fermantasyon ortamındaki mikroorganizma, substrat ve enzim üretiminin zamanla değişimi.

gelişmesiyle birlikte olur (Şekil 6.2.a). Bu durum için *Aspergillus niger*'den glukoksidaz üretimi Şekil 6.2.b'de görüldüğü gibi bazı enzimler hücre büyümesi tamamlandıktan sonra üretilir. Bu türe tipik bir örnek *Trichoderma reesei*'den selüloz üretimidir. Enzim fermantasyonlarının çoğunda enzim aktivitesi birkaç saat süren bir zaman aralığında maksimum bir değerde seyrederek. Daha sonra büyümeye karşı inhibitör veya toksik etki gösteren ürünlerin oluşmasından yada bazı esansiyel nütriyeentlerin tükenmesinden dolayı enzimin inaktivasyonu gözlenir. Bu gibi durumlarda enzim aktivitesinin zamanla değişimi takip edildiğinde bir pik gözlenir (Şekil 6.2.c). Burada ürünün ortamdan alınması için kriter fermantasyonun maksimum enzim aktivitesine ulaşmış olup ulaşmadığının belirlenmesidir. Hatta diğer iki durumda da (Şekil 6.2.a,b) enzim uzun süre fermantasyon ortamında kaldığında ortamda meydana gelen değişimler sonucu aktivitenin azaldığı gözlenir. Fermantasyon tamamlanması genellikle çözünmüş oksijen, pH ve CO₂ çıktılarındaki değişimlerle gözlenebilir. Tipik bir enzim üretimi proses şartlarına bağlı olarak 18-180 saat arasında değişebilir. Bu süre sonunda fermentör ortamı çeşitli ayırma yöntemleriyle ayrılır. Üretilen enzim hücre içi enzim ise biokütle, hücre dışı enzim ise kültür sıvısı alınarak ürün kazanımı amacıyla alt akım işlemleri uygulanır.

Kesikli fermantasyon ticari çoğu enzimlerin üretiminde tercih edilen bir metot olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Bununla birlikte substrat tarafından katabolit represyon meydana geldiği zaman sınırlı karbon koşullarında çalışabilmek için alternatif olarak yarı kesikli fermantasyon kullanılabilir. Bu yöntem enzim sentezi represyonunu engeller. Bu tür proseslerin esas özeliği, daha aktif enzim üretim periyodunu uzatmak için ilave nütriyentlerin fermantasyon ortamına beslenmesidir.

Alternatif bir operasyon şekli sürekli proseslerdir. Burada sürekli olarak reaktöre steril taze nütrient beslenirken aynı zamanda ortamdan eşit hacimde ürün çekilir. Bu yöntemle fermantasyon çok uzun süre kararlı halde çalıştırılır. Fermantörü terk eden biokütle ile hücre büyümesi dengededir. Sürekli fermantasyon sisteminin en yaygın kullanılan tipi kemostattır. Besi ortamına mikroorganizma üremesi için gerekli olan temel besinlerden (üremeyi sınırlandıran) birinin fazlası, ötekilerin ise yeterli miktarları sürekli olarak gönderilerek giriş ve çıkış debileri ayarlanır. Bu koşullar altında kararlı halde kültürün spesifik büyüme hızı (μ), seyrelme oranı olarak adlandırılan besleme hacminin (Q) kültür hacmine (V) oranı yardımı ile belirlenir. Fermantördeki biokütle konsantrasyonu besleme ortamındaki sınırlayıcı komponentin konsantrasyonu ayarlanarak sürekli sabit tutulabilmektedir (Pekin,1980). Sürekli kültür, klasik kesikli fermantasyon kültüründen daha yüksek verimlilik ve spesifik nutriyentin sınırlandırılmasıyla represyon mekanizmalarının etkilerini hafifletebilmesine rağmen, ticari enzim üretimi proseslerinde oldukça sınırlı olarak kullanılmaktadır. Bunun sebebini dört başlık altında incelenebilir.

- a) Sürekli proseslerin uzun sürelerinden dolayı ürünlerin kontaminasyon riski vardır.
- b) Mutasyona uğrayan mikroorganizmaların sürekli üretim esnasında ilk yapılarına dönerek ürün kalitesini ve üretim hızını azaltabilir.
- c) Sürekli proseslerde çoğu hücre dışı enzim üretim verimi kesikli sistemlerden daha azdır. Sürekli sistemler daha kompleks kontrol sistemleri ve teçhizat gerektirmesine rağmen toplam verimlilik daha fazla artırılmamaktadır.
- d) Ticari enzim üretim proseslerinde yaygın olarak kullanılan, kompleks ortamda büyümeyi sınırlayan nutriyentin yapısının kesin olarak belirlenebilmesindeki güçlüklerdir.

6.2.4.2.1. Daldırmalı Fermantasyonda Enzim Üretimi Üzerine Ortam Şartlarının Etkisi

İşletim sistemine bakılmaksızın (kesikli, yarı kesikli yada sürekli) havalandırma hızı, karıştırma hızı, çözünmüş oksijen, pH ve kültür sıcaklığı enzim fermantasyonunu etkileyebilen faktörlerdir.

- **pH:** Her mikroorganizmanın özgün bir iç pH değeri vardır ve hücreler yaşamları süresince bu pH değerini sabit tutmaya çalışırlar. Ortamdaki hidrojen iyonu derişimi hücrenin metabolik faaliyetlerine bağılı olarak değışir ve hücre dışındaki değışimlere rağımen hücre, iç pH değerini sabit tutar. Ortam pH'sına bağılı olarak hücre içi tepkimeler ve hızları değıştiğınden biyoteknolojik ürünlerin üretiminde kullanılan mikroorganizmalar, çoğıalma ve istenen ürünün üretimi için farklı optimum pH değerine ya da aralığına sahip olabilirler. Ayrıca biyoproses süresince pH, kullanılan karbon kaynaklarının farklı ürünlere dönüşmesiyle değışme eğilimindedir. Karbonhidratlar (örneğin glikoz) hücre içi tepkimelerle oluşan organik ve amino asitlerin ortama salgılanmasıyla birlikte ortam pH'sında önce düşme ortama salgılanan metabolitlerin tekrar hücreye transferi ve kullanımıyla sonra da artış gözlenir. Sonuç olarak biyoüretim sürecinde verim ve seçimlilik açısından dış ortamın pH'sını belli değıerde ya da aralıkta tutmak gerekebilir (Pekin, 1980).

- **Sıcaklık:** Mikroorganizmalar genel olarak üç gruba ayrılabilirler. 20 °C veya daha düşük sıcaklıklarda optimum büyüme gösteren psikrofiller, 35 °C civarında optimum gösteren mezofiller, büyüme sıcaklığı 50 °C'den fazla olan termofillerdir. Her bir sınıf içinde optimum değıere doğıru sıcaklık artarken spesifik büyüme hızı Arrhenius eşitliğindeki ($\mu = Ae^{-E/RT}$) gibidir. Her mikroorganizmanın maksimum büyümeye ulaştığı bir sıcaklık aralığı vardır. Ancak optimum değıerin ötesinde sıcaklık daha fazla artmasına rağımen, büyüme hızlı bir şekilde azalmaktadır. Büyüme zamanlarını minimize etmek için kültür sıcaklığı mümkün olduğıunca optimum sıcaklığına yakın olmalıdır.

Biyodönüşüm ortam sıcaklığı, mikroorganizma çoğıalma hızını olduğı gibi karbon ve enerji kaynaklarının kullanım hızını ve ürün oluşum verimliliğini de etkiler. Her biyoproses için mikroorganizmanın çoğıalmasının ürün oluşumunun maksimum olduğı bir sıcaklık veya sıcaklık aralığı vardır.

- **Çözünmüş Oksijen Aktarımı:** Aerobik proseslerde mikrobiyal hücreler solunum, çoğıalma, substrat tüketimi ve ürün sentezi gibi metabolik faaliyetlerini sürdürebilmek için gerekli olan temel girdilerden biri oksijendir. Bu nedenle biyoproses ortamındaki çözünmüş oksijen derişimi ve oksijenin aktarım hızı önemlidir. Oksijen aktarımı, ürün verimi ve seçimliliğini etkiler. Bir biyoprosesde oksijen gereksinimi ve aktarım hızı, mikroorganizma türüyle, biyodönüşüm ortamının fiziksel özelliğı ile biyoreaktör ve karıştırıcı konfigürasyonu ile ilgilidir. Karıştırmalı biyoreaktörlerde oksijen / hava giriş hızı ve karıştırma hızı önemli işletim parametrelerindendir.

Çözünmüş oksijenin metabolizmaya yeterli hızda aktarılıp aktarılmadığının bilinmesi, oksijen transfer katsayısı (k_La) belirlenmesi ile mümkündür. k_La , mikroorganizma türüne, biyo ortamın özelliklerine (viskozite, sıcaklık vs.), biyoreaktörün ve karıştırıcının boyutlarına,

karıştırma ve havalandırma hızlarına bağlıdır (Aiba vd., 1973). k_{La} 'nın belirlenmesi için çeşitli deneysel ölçüm yöntemleri geliştirilmiştir (Wang vd., 1979). Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı dinamik yöntemidir. Kolay uygulanabilir olması ve gaz içerisindeki bileşenlerin analizine ihtiyaç duyulmaması yöntemin avantajları arasındadır (Van't Riet, 1983). Yöntem biyoreaktöre gönderilen havanın kısa süreli olarak kesilmesi ve bir oksijen elektrodu ile çözünmüş oksijen derişiminde ki azalmanın, havanın tekrar sisteme verilmesi ile de artışın incelenmesi prensibine dayanır (Rainer, 1990).

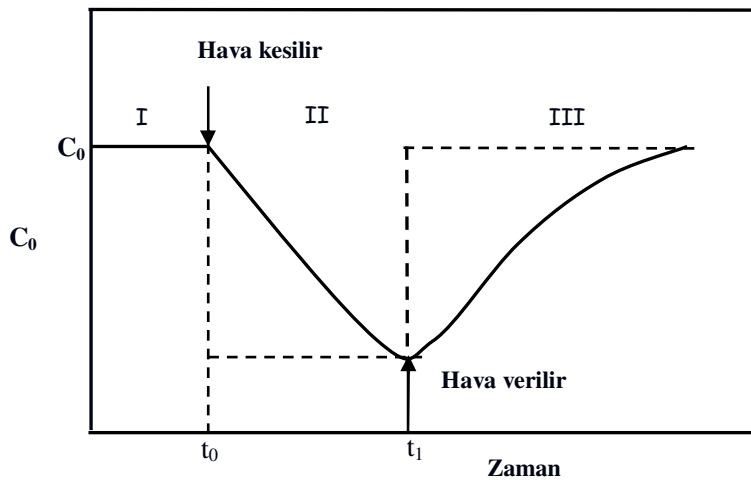
Yatışkın olmayan durumda fermentasyon sırasındaki çözünmüş oksijen derişiminin zamanla değişimi aşağıdaki gibidir.

$$k_L a (C_o^* - C_o) + r_o' C_x = \frac{dC_o}{dt} \quad (6.1)$$

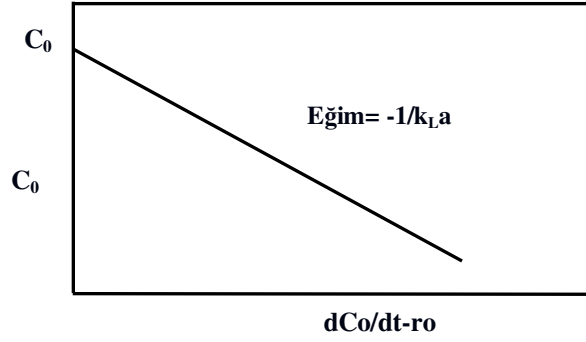
Zamanla oksijen derişimi değişimi Şekil 6.3'deki gibi karakterize edilmektedir. Havanın kesildiği t_0 anına kadar biyoreaktörde çözünmüş oksijen derişimi yatışkın koşulda C_0 gibi bir değerdedir ve t_1 anında hava yeniden verilmektedir. t_0 anından t_1 anına kadar zamanla çözünmüş oksijen derişimindeki azalma gözlenir. Burada oksijen aktarımı gerçekleşmediğinden $k_L a (C_o^* - C_o)$ terimi sıfıra eşittir ve eşitlik (6.1), eşitlik (6.2)'ye indirgenir.

$$\frac{dC_o}{dt} = r_o \quad (6.2)$$

$$r_o = r_o' C_x \quad (6.3)$$



Şekil 6.3. Çözünmüş oksijen derişimin kalma süresi ile değişimi.



Şekil 6.4. Sıvı faz kütle transfer katsayısı

Eşitlik (6.2)'den oksijen tüketim hızı r_o bulunabilir. t_1 anında hava gönderilmesi ile çözünmüş oksijen derişiminin zamanla artışı gözlenmektedir. Bu durumda eşitlik (6.1) geçerlidir. Eşitlik (6.1) ve (6.2)'den yararlanarak $\{(dC_o/dt-r_o); C_o\}$ grafiği elde edilir (Şekil 6.4). Bu grafiğin eğiminden $k_L a$ elde edilir.

6.3. Amilaz Üretimi

Amilazlar nişasta ve glikojen moleküllerini hidrolize ederek, glikoz ünitelerinden meydana gelen daha küçük polimerler ve dekstrinler gibi ürünleri oluşturan hücre dışı enzimlerdir. Bu enzimler hayvanlar ve bitkiler tarafından da sentezlenmesine rağmen, kontrollü koşullarda kısa sürede ürün elde edilmesinden dolayı asıl kaynağı mikroorganizmalar oluşturmaktadır (Fogarty ,1983).

Amilaz üretiminde en önemli faktör uygun mikroorganizmanın seçimidir. α -Amilaz kabul edilebilir sınırlar içerisinde bir çok mikroorganizma tarafından üretilmektedir. Mikroorganizmalar içerisinde *Aspergillus niger*, *A. oryzae*, *A. candidus* gibi bazı funguslar, *Pseudomonas saccharophila* , *Clostridium*'un bazı türleri ve en önemlisi de doğada geniş bir yayılış alanına sahip olan bazı *Bacillus* türü bakteriler, α -amilaz üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fungal α -amilazlar sıcaklığa, bakteriyel α -amilazlardan daha az kararlı olduğundan üzerinde çalışılan asıl enzim kaynağı daha çok bakterilerdir. Bu amaçla genellikle *Bacillus* türleri kullanılmaktadır. Bu cinsin özellikle 8 tanesinin sentezlediği α -amilaz enzimi çeşitli araştırmacılar tarafından tanımlanmış ve karakterize edilmiştir. Bunlar, *B. subtilis*, *B. amyloliquefaciens*, *B. caldolyticus*, *B. coagulans*, *B. licheniformis*, *B. macerans*, *B. stearothermophilus* ve *B. amylosaccharitucus*'dur. *Bacillus*'dan sentezlenen α -amilaz enzimi ekstraselüler bir enzimdir (Priest, 1977; Sarıkaya, 1995; Pandey, 2000).

Amilaz enziminin buğday nişastası üzerinde parçalayıcı bir etkisinin olduğu, tarih boyunca yapılan çalışmalarla belirlenmiştir.

α -Amilazlar, aktiviteleri için herhangi bir koenzim gereksinim olmayan ve kalsiyum taşıyan metalo proteinlerdir. Kalsiyum, enzim substrat ikilisinin oluşumuna katılmaz, fakat enzimi maksimum dayanıklılık ve yüksek aktivite için doğru konformasyonda tutar (Greenwood, 1970).

Ortamda protein, peptid, pepton gibi organik maddelerin varlığında, bakterinin bunları kaynak olarak kullanıp eksoenzim sentezini arttırdığı saptanmıştır. Farklı karbon ve azot kaynakları kullanılarak üretilen bakterilerde α -amilaz üretimi ile üreyen bakteri miktarı arasında bir orantı olmadığı belirtilmektedir. Karbon kaynağı olarak nişasta kullanılmasının, şekerlere oranla daha yüksek amilaz üretimini gerçekleştirdiği, azot kaynağı olarak da organik azot kaynaklarının amilaz üretimini arttırdığı, inorganik kaynaklarının kullanımının ise amilaz üretimini olumsuz etkilediği belirtilmiştir (Tolan, 1997).

Bugün amilazlar nişastaya etki mekanizmaları ve oluşturdıkları ürünlere bağlı olarak α -, β - ve amiloglukosidazlar olmak üzere üç gruba ayrılmışlardır. Diğer yandan Milletlerarası Biyokimya Birliği (International Union of Biochemistry) tarafından yapılan enzim sınıflandırılmasında tüm enzimler katalizledikleri reaksiyon tipine göre 6 sınıfa ayrılmışlar ve amilazlar 3. sırada yer alan hidrolazlar sınıfına dahil edilmişlerdir (Sarıkaya, 1995).

Amilazlar, nişasta molekülündeki dekstrin ve şekerlerin 1,4 glikozidik bağlarını parçalarlar. Endüstride kullanılan amilazlar bakteri ve mantar kültürlerinden üretilmektedir. Amilazların α ve β olmak üzere iki farklı türevidir. α -amilaz enzimi nişasta zincirlerindeki α -1,4 glikozidik bağları parçalarken, β -amilaz enzimi ise zincirin sonundaki indirgenmeyen maltozu parçalar. Bazı aminoglikozidazlar ise zincirin sonunda kalan glikoz artıklarını hidrolize ederler.

Bakteriyel α -amilaz enzimleri, anomerik karbon atomunun α -konfigürasyon yeteneğinin olması sayesinde nişastanın iç bölgelerinin hidrolizinde görev yapar. Bu enzimler genellikle yüksek sıcaklığa dayanıklıdır. *B. subtilis* ve *B. amyloliquefaciens* birbirine benzer α -amilaz enzimi üretirler, fakat immünolojik reaksiyonları farklıdır. *B. licheniformis* ve *B. stearothermophilus* tarafından üretilen termostabil enzimler yüksek sıcaklığa dayanıklıdır. *B. amyloliquefaciens* öncelikle maltoheksoz üretirken, *B. licheniformis* ise maltopentoz ve maltoz meydana getirmektedir. Glikoz ise bu ürünlere göre daha az miktarda elde edilir.

Bacillus türleri, endüstriyel önemi büyük olan ekstraselüler amilaz ve proteaz enzimlerini üretirler. Termostabil α -amilaz, mezofil ortamda üreyen *B. licheniformis* türünün ürünü olup, geniş bir pH aralığında aktivite gösterir.

Enzim, aktivite gösterebilmek için kalsiyum (Ca^{++}) iyonlarına gereksinim duyduğundan metalloprotein yapısına sahiptir. Enzimin yapısında bulunan kalsiyum, ekstrem pH ve sıcaklıklarda pepsin, tripsin, papain gibi proteazlara karşı enzimin dayanıklılığını sağlamaktadır.

6.3.1. Amilazların Endüstriyel Kullanımları

α -Amilaz enzimi ticari olarak kullanılan ilk enzimdir. 1905 yılında Japonya’da tekstil endüstrisinde haşıl alma işlemi için *A. oryzae* kültüründen α -amilaz enzimi üretilmiştir. 1908 ve 1915’de Boiden ve Effornt haşıl alma amacıyla bakteriyel amilaz üretim metodu ile ilgili bir patent almışlardır. 1939 yılında *B. subtilis* sp.’den α -amilazın endüstriyel üretimine ilk kez Japonya’da başlanmıştır. Daha sonraki yıllarda α -amilaz enzimi nişasta işleme endüstrisinde, nişasta sıvılaştırma ajanı olarak kullanılmıştır. 1959’da ise α -amilaz ve amiloglukosidaz kullanılarak nişastadan toz ve kristal dekstroz’un endüstriyel üretimine başlanmıştır (Bernfeld, 1951, Sarıkaya, 1995).

Tekstil endüstrisinde dokuma sırasında ipliklerin sağlam ve düzgün olup kopmaması için iplikler nişasta içeren bir çözelti ile muamele edilmektedir. Bu işleme haşılama adı verilir. Kumaş dokunduktan sonra, kumaştaki fazla nişastanın uzaklaştırılması gerekir. Bu işleme de haşıl alma adı verilmektedir. Haşıl alma ajanı olarak da yaygın olarak α -amilaz enzimi kullanılmaktadır.

Gıda endüstrisinde ise nişastanın α -amilaz enzimi tarafından hidrolizi ile açığa çıkan ürünler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu ürünlerden dekstrin, nişastanın glikoza kadar hidrolize olmadan önce oluşan kısa moleküllü ilk üründür. Dekstrinler çözünürlüğü yüksek ve dayanıklı bir ürün olup, yoğun şurup kıvamında bir maddedir ve bu maddeler gıdalarda viskozite artırıcı yani, koyulaştırıcı dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Nişasta dekstrinlere kadar parçalandıktan sonra glukamilazın ortama ilavesi ile glikoza kadar ayrışmaktadır. Açığa çıkan glikoz ya şurup halinde, ya da kristal toz şeklinde elde edilmektedir. Glikoz şurubuna glikozizomeraz enzimi katılarak yüksek fruktozlu şurup üretimi sağlanmaktadır. Bu ürün yüksek bir tatlılığa sahip olup, meşrubat üretiminde, süt ürünlerinde, ekmekçilik ürünlerinde, konservecilikte, pasta ve şekerleme yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Nişastanın maltoza tam hidrolizi, nişastanın öncelikle α -amilaz tarafından sıvılaştırılıp, daha sonra da ortama izoamilaz ve pullulanaz enzimlerinin ilavesi ile sağlanmaktadır. Açığa çıkan yüksek saflıktaki maltoz reçel, şekerleme, ekmek ve bira üretiminde kullanıldığı gibi, gıdalarda tatlandırıcı ve kaliteyi artırıcı olarak da kullanılmaktadır. Nişasta hidrolizi sırasında yan ürün olarak açığa çıkan maltotetroz da nem tutucu özelliğinden dolayı gıda endüstrisinde

kullanılmaktadır. Bira üretimi sırasında arpadaki nişastanın parçalanması için de α -amilaz enzimi kullanılmakta ve bu sırada fermente edilebilir şekerler açığa çıkmaktadır (Wiseman 1987).

α -amilaz enzimi alkol üretiminde de kullanılmaktadır. Alkol üretiminde hammadde olarak kullanılan nişastalı materyaller α -amilaz ve amiloglukosidaz enzimleri ile muamele edilmektedir. Nişasta yeterince parçalandıktan sonra ortama maya aşıl原因arak fermantasyon işlemine geçilmektedir. Fırıncılıkta, hamurun yapısını iyileştirmesinden ve ekmeğin bayatlamasını geciktirmesinden ve raf ömrünü uzatmasından (2-3 gün) dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır.

α -Amilazlar meyve suyu endüstrisinde de uygulama alanı bulmakta, özellikle elma ve armut sularının berraklaştırılmasında kullanılmaktadır. Meyvelerin nişasta içeriği meyve suyunda bulanıklığa yol açmaktadır. Bu sorun ortama α -amilaz ilavesiyle çözülmektedir.

α -Amilazın giderek artan bir kullanım alanı da çamaşır ve bulaşık deterjanlarıdır. Tüketiciler arasındaki modern eğilim bulaşık ve çamaşır makinelerini daha düşük sıcaklıklarda kullanmaktır. Bu düşük sıcaklıklarda elbiselerden ve bulaşıklardan nişastayı uzaklaştırmak problem olmaktadır. α -amilaz içeren deterjanlar uygun sıcaklık ve pH da bu problemi çözmeye yardımcı olmaktadır. Hayvan yemlerinde sindirimi kolaylaştırmak amacıyla da α -amilaz enzimi kullanım alanı bulmaktadır (Maarel 2002).

6.4. Kabarcık Kolonlarda Enzim Üretim Çalışmaları

Kabarcık kolon reaktörlerin en önemli uygulama alanları, mikroorganizmalar tarafından enzim, protein, antibiyotik v.s gibi ürünlerin üretiminde biyoreaktör olarak kullanılmasıdır. Son zamanlarda kabarcık kolon reaktörü biyoreaktör olarak kullanarak yapılan biyokimyasal çalışmalar Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2. Kabarcık kolon reaktörlerin biyokimyasal uygulamaları

Biyoürün	Biyokatalizör
Thienamycin	<i>Streptomyces cattleya</i>
Glikoamilaz	<i>Aureobasidium pullulans</i>
Asetik asit	<i>Acetobacter aceti</i>
Monoklonal antikor	<i>Hybridoma cells</i>
İkinci derece bitkisel metabolitler	<i>Hyoscyamus muticus</i>
Taxol	<i>Taxus cuspidate</i>
Organik asitler (asetik, butirik)	<i>Eubacterium limosum</i>
Düşük oksijen dayanımı	<i>Arabidopsis thaliana</i>
Etanol fermantasyonu	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>

Branco vd. (2007) yaptıkları çalışmada kabarcık kolon biyoreaktörde, kalsiyum alginatda immobilize olmuş *Candida guilliermondii* hücreleri kullanarak şeker kamışı küspesinden xylitol üretimini denemişlerdir. Xylitol üretimi üzerine yapılan çalışmaların çoğu karıştırmalı tank reaktörlerinde gerçekleştirilmiştir ancak bu reaktörlerin yüksek kayma gerilimi mikroorganizmaların etkilemesine ve zarar görmesine neden olmaktadır. Bu problemin üstesinden gelmek için alternatif olarak pnömatik karıştırmalı reaktör kullanmaktır ki bunun içinde en uygun ve kolay olanı kabarcık kolon reaktörleridir. Bu reaktörler biyokimyasal proseslerde, etanol, enzim, protein, organik asit üretiminde ve biyolojik atık su arıtımında yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Xylitol üretiminde kullanılan kabarcık kolon reaktörü 150 mm yüksekliğinde 50 mm iç çapında ve 150 ml hacminde, kolonun üstü havalandırma ve örnek girişine uygun biçimde kauçuk tıpa ile kapalı şekilde yapılmıştır. Hava kabarcıklarının dağılımı için sistemin alt kısmında uygun gözenekli taş kullanılmıştır. Fermantasyon işlemleri xylose'un xylitol'e dönüşüm verimi ve xylitol'un hacimsel verimliliği üzerine immobilize sistem konsantrasyonu (%20-40 v/v) ve havalandırma hızı (0.66-1.33 vvm) gibi değişkenlerin etkisini belirlemek için yapılmış ve sonuç olarak her iki değişkeninde xylitol üretimine önemli etkisi olduğu görülmüştür. En yüksek dönüşüm verimi %41, 1.33 vvm havalandırma hızında ve %40 immobilize sistem kullanıldığında elde edilmiştir. Bu şartlar altında hacimsel verimlilik 0.21 g/l.t.h olarak bulunmuştur.

Ogbonna vd. (2001) lifli sünger üzerine immobilize olmuş hücreler kullanarak şekerpancarı öz suyundan yakıt etanol üretimi üzerine bir çalışma yapmışlar. Etanolün verimliliği ve immobilize hücrelerin kolaylığına göre etanol üretimi için *Saccharomyces cerevisia* IR2 seçilmiştir. Substrat olarak şekerpancarı öz suyu kullanılmasının sebebi hem pH ayarlamasının hem de azot kaynağı ilavesine gerek olmamasıdır.

(2:1) Kabarcık kolon biyoreaktör (kolon yük.=22 cm, çapı =10 cm) ile (8:1) biyoreaktör (kolon yük.=71cm, çapı =12 cm, dıştan çevrimli cam boru çapı= 3.5 cm) karşılaştırılmasında karıştırma işleminin dilimli lifli sünger içeren (8:1) biyoreaktörde yeterli olmadığı bunda immobilize olmuş hücrelerin yatak içinde aynı düzende bir dağılım göstermemesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. (50:1) Dıştan çevrimli biyoreaktör (kolon yük.=71cm, çapı =30 cm, dıştan çevrimli cam boru çapı= 6 cm) kullanarak lifli yatakta düzenli hücre dağılımı sağlanmıştır (lifli süngerler silindirik şekilde sbt yatak olarak bloklanıp kolonun alt üst ve orta kısımlarına aralarında 1 cm boşluk olacak şekilde yerleştirilmiştir).

Sonuç olarak *S. cerevisia* IR2, *S. cerevisia* ATCC 26603, *S. cerevisia* IFO 0309, *C. brassicae* ve *Z. mobilis* IFO 13756 kullanılarak şeker pancarı öz suyundaki şeker tüketiminden etanol üretim verimi (g etanol/g sakaroz) sırasıyla 0.42, 0.39, 0.37, 0.41 ve 0.44 olarak

bulunmuş ancak bu maya ve bakteri hücrelerinin etanol verimliliği, g/lt.h olarak sırasıyla 0.5, 0.53, 0.5 ve 0.08 dir. *Z. mobilis* IFO 13756 aşılandığında lag fazı uzun sürdüğü için verimliliği düşük çıkmıştır. İmmobilizasyon oranı en yüksek *S. cerevisia* IR2’de çıktığı için yapılan deneylerde *S. cerevisia* IR2 kullanılmış ve (50:1) ve (2:1) kabarcık kolon biyoreaktör sonuçları arasında önemli bir fark olmadığı için etanol verimi üzerine dıştan çevrimli biyoreaktör kullanılarak lif süngerli yataklara düzenli şekilde hücreleri immobilize etmek için büyük ölçekli etanol üretim sistemleri kurulabileceği sonucuna varılmıştır.

Ghadge vd. (2005) iç çapı 0.15 ve 0.385 m olan iki kabarcık kolon reaktör kullanarak lipazın aktivitesi üzerine hidrodinamik akış parametrelerinin (P_G/V , ϵ_{max} , τ_S , $\tau_{S,max}$, τ_N ve $\tau_{N,max}$) ve ara yüzey akış parametrelerinin (ϵ_G , a ve k_{La}) etkisini kapsamlı bir şekilde çalışmışlardır. *Aspergillus oryzae*’den elde edilen lipazın deaktivasyon derecesinin her iki reaktörde de hidrodinamik ve ara yüzey akış parametrelerinin artışı ile arttığı görülmüştür. Ancak bu parametrelerin her hangi bir aynı değerlerinde deaktivasyon derecesi farklı olarak bulunmuştur. Ayrıca bu çalışmada göstermiştir ki deaktivasyon hızına sadece hidrodinamik akış parametrelerinin etkin olmadığı, kabarcık çapı ve kabarcık yükselme hızı gibi ara yüzey akış parametrelerinin ve ortalama türbülent kayma geriliminin de etkili olduğu gözlenmiştir.

Min vd. (2007) yaptıkları çalışmada küçük ölçekli kabarcık kolon biyoreaktör de *Scopolia parviflora* kültüründen alkaloid üretimini çalışmışlar. *S. parviflora*’dan kabarcık kolon biyoreaktörde elde edilen scopolamine ve hyoscyamine miktarı erlenmayer kullanılarak elde edilenden daha fazla bulunmuştur. Sonuç olarak kabarcık kolon biyoreaktör de kültürün büyümesi ve alkaloid üretimi için optimum şart olarak ağırlık temeli üzerinden aşılama miktarı 3g, kültür süresi 15 gün ve hava akış hızı 0.4 vvm bulunmuştur.

Suresh vd. (2004), kabarcık kolon reaktör kullanarak kırmızı pancarın tüylü kök kültürleri’nin (*Beta vulgaris*) büyütülmesini ve poliaminlerin etkisi altında pigment üretimini çalışmışlar. Bu çalışmada kabarcık kolon reaktörde betalaine üretimi üzerinde durulmuş ve bununla birlikte aynı miktar poliaminlerin etkisi altında büyüme modeli ve betalaine sentezi takip edilmiştir.

Kaewpintong vd. (2006) biyoreaktör şeklinin ve uygun yüksek hücre yoğunluğuna ulaşmak için bitkisel hücre olan *Haematococcus pluvialis* gelişimi üzerine dizayn değişkenlerinin etkilerini araştırmak için bir çalışma yapmışlar. Büyüme ortamına ilave edilen B vitaminin hücre yoğunluğunu oldukça arttırdığı görülmüştür. Airlift biyoreaktördeki üretim aynı çalışma şartlarında kabarcık kolon reaktörünün avantajını da ispat etmiştir. Havalandırma, airlift biyoreaktörde alg’in büyümesi için gerekliydi ancak kayma gerilimini azaltmak için hava akış hızı düşük tutulmuştur ve bunun için en uygun hava akış hızı 0.4 cm/s olarak ayarlanmış ve bu akış hızının hücrenin büyümesine pozitif etki yaptığı görülmüştür. Hava kaynağına ilave edilen

%1 CO₂ *H. pluvialis*'in büyüme hızını oldukça arttırmış ve büyüme için en uygun ışık şiddeti 20 $\mu\text{mol foton /m}^2.\text{s}$ olarak bulunmuştur.

Hem kabarcık kolon reaktör hem de airlift biyoreaktör performansları açısından kıyaslandığında aynı çalışma şartlarında ve gaz akış hızında (0.4 cm/s) *H. Pluvialis* için max. hücre yoğunluğu ve özgül büyüme hızı airlift biyoreaktör de (79.5×10^4 hücre/ml ve 0.45 saat^{-1}) kabarcık kolondaki (42×10^4 hücre/ml ve 0.36 saat^{-1}) değerlerinden daha yüksek bulunmuştur.

Galindez-Mayer vd. (2008) yaptıkları çalışmada akışkan yatak reaktörünün oksijen transfer özelliklerini, hidrodinamiklerini ve bu reaktöre gözenekli aktif karbon taneciklerine immobilize edilmiş *Candida tropicalis* mayası kullanarak fenol ve 4-klorofenol'ün bozunma performansını belirlemişlerdir. İlk yapılan deneylerde 2 ve 3 fazlı sistemlerde karışma süresi, kabarcık çapı, gaz tutuş kesri, gaz-sıvı ara yüzey alanı ve oksijen transfer katsayısı (k_La) incelenmiş. Çalışmanın ikinci kısmında ise biyoreaktöre ilave edilen kirleticilerin hacimsel yükleme hızındaki artışı ile fenol ve 4-klorofenol'ün uzaklaşma verimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Hidrodinamik değişkenlerin aktif karbon partiküllerinden oldukça etkilendiği, gaz tutuş kesri, ara yüzey alanı ve oksijen transfer katsayısındaki artışa bağlı olarak üç fazlı sistemdeki kabarcık çapının, iki fazlı sistemdekinden daha küçük olduğu bulunmuştur.

Fu vd. (2003) araları açık hava akımı tüplü airlift biyoreaktörün performansı üzerine bir çalışma yapmışlar. Bu tip reaktörler, kayma gerilimi daha düşük olduğu için diğer mekanik karıştırıcı reaktörlere göre endüstriyel uygulamalar için daha kullanışlıdır. Mikrobiyal fermentasyon için özel tasarlanan kule tipi airlift biyoreaktörün performansının incelendiği çalışmada daha iyi sıvı sirkülasyonu ve büyük gaz-sıvı ara yüzey alanı oluşturmak için kolon içerisine tel örgülü draft tüp yerleştirilmiş bunun sonucunda çok daha yüksek karışma verimi ve daha fazla oksijen transferinin oluşması sağlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda kabarcık kolon reaktör, airlift biyoreaktör ve tel örgülü draft tüplü airlift biyoreaktör olmak üzere üç ayrı reaktör kullanılmıştır. Hacimsel oksijen transfer katsayısının belirlendiği çalışmalarda çizgisel gaz akış hızı artışıyla k_La değerleri artmış ve en yüksek k_La değeri draft tüplü reaktörde elde edilmiştir. Ekmek mayası *Saccharomyces cerevisia* üretiminde alkol içeren metabolizmaların oluşmaması için yüksek oksijen transfer hızı gerekmektedir. Aksi takdirde mikroorganizma büyüme hızı olumsuz etkilenecektir. Draft tüplü airlift biyoreaktör ve kabarcık kolon reaktörde aynı başlangıç şartlarında hücrenin büyüme performansı üzerine farklı oksijen transfer hızının etkilerini göstermek için karşılaştırma yapılmış ve aynı gaz akış hızında (1.5 vvm) draft tüplü reaktörde mayanın büyüme hızı daha fazla ve fermentasyon süresi daha kısa olarak bulunmuştur.

Yine aynı reaktörlerde yiyeceklerle tat verici olarak kullanılan mono sodyum glutamate'ın *Brevibacterium divaricatum* türü bakteri kullanılarak mikrobiyal fermentasyon ile

üretimi için yapılan deneylerde daha yüksek gaz akış hızında yüksek oksijen transfer hızından dolayı draft tüplü reaktörde daha fazla glutamik asit miktarı ve daha fazla hücre konsantrasyonu elde edilmiş oldu.

Liu ve Tay (2007) yaptıkları çalışmada 1.2 cm/s hava akış hızında aerobik taneciklerin kültivasyonu için kabarcık kolon reaktör ve draft tüplerle bölünmüş yeni airlift reaktör kullanmışlardır. İlk 40 günlük çalışma boyunca hem kabarcık kolon hem de airlift reaktörde biokütle konsantrasyonu, ortalama tanecik boyutu ve biokütlenin sulu hacim indeksi aynı değişim eğilimini gösterdiği bulunmuştur. 60 günlük çalışmadan sonra biokütle konsantrasyonu, ortalama tanecik boyutu ve biokütlenin sulu hacim indeksi sırasıyla 4.5 g/Lt, 1300 µm ve 30 ml/g değerine ulaşmış daha sonra ki 3 aylık sürede airlift reaktörde bu değerler değerini korumuştur. Ancak kabarcık kolonda sulu taneciğin şekli 50 günde değişmiş ve sonra biokütle konsantrasyonu 8.0 g/Lt'ye ulaştığında 67 günde çok küçük parçalara ayrılmış ve biokütlenin sulu hacim indeksi oldukça artmaya başlamıştır.

Ouyang vd. (2005) içten döngülü delikli airlift biyoreaktör, kabarcık kolonun merkezinde ve alt kısımdan 5 cm yukarıda yerleştirilen delikli draft tüpü ile oluşturulmuştur. Bu reaktör *Cistanche deserticola* hücrelerinin kültivasyonu ve fenilethanoid glikosid üretimi için kullanılmış ve onun performansı erlenmayer ile kabarcık kolonda yapılmıştır. Deneyler sonucunda hem erlenmayerde hem de iki reaktörde fenilethanoid glikosid içeriği aynı seviyede (% 8-9) bulunmuş, maksimum fenilethanoid glikosid üretimi 0.85 g/Lt olarak içten döngülü delikli airlift biyoreaktör de elde edilmiştir. Optimum hava akış hızı kabarcık kolondakinden daha yüksek olmuştur (0.075 m³/saat). Bundan başka optimum aşılama boyutu içten döngülü delikli airlift biyoreaktör de % 4.7 olarak geliştirilmiş ayrıca daha yüksek biokütle ve fenilethanoid glikosid üretimi gerçekleştirilmiştir.

Özer vd. (2000) yaptıkları çalışmada, aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktöründe (CDCR) ekmek mayası *S.cerevisiae'* nin büyüme kinetikleri ve kütle transfer özelliklerini sabit gaz-sıvı akış hızlarında ve farklı glikoz konsantrasyonlarında çalışmışlardır. Glikoz konsantrasyonundaki artışın biokütle konsantrasyonunu arttırdığını ve böylelikle hacimsel oksijen tüketim hızının da artmasına neden olduğunu belirlemişlerdir. Ancak hacimsel kütle transfer katsayısı (k_{La}) glikoz konsantrasyonundaki artış ile azalmıştır. CDCR' da *S.cerevisiae'* nin büyümesinin, klasik monod kinetiklerine uyduğunu ve maksimum özgül büyüme hızının ise 0.545 saat⁻¹ olduğunu bulmuşlardır.

7. MATERYAL VE METOD

7.1. Deney Sistemi

Bu çalışmada kullanılan CDCR (Aşağı Doğru Birlikte Akışlı Temas Reaktörü) Şekil 7.1’de görülmektedir. CDCR’ın hidrodinamik davranışının çeşitli sıvılardaki kütle transferinin, bakteri ve enzim üretiminin belirlendiği çalışmalar 0,05 m iç çapında ve 1 m uzunluğunda, etrafında soğutma ceketi bulunan bir cam kolonda gerçekleştirildi. Cam kolonun tepesinde sıvı ve gaz fazın birlikte beslendiği bir orifis bulunmaktadır. Ayrıca sıvı sirkülasyonu için pompa, sıvı ve gaz akış hızını ayarlama için kullanılan rotametre ve vanalar, basınç göstergeleri, sıvı tankı ve oksijen metre elektrodu sistemin başlıca ana elemanlarıdır.

Kolona beslenen sıvıyı geri devirle tekrar kullanmak için resirkülasyon pompası kullanıldı. Sıvı 0,0035 m³ hacminde paslanmaz çelikten yapılmış bir depolama tankına beslendi.

Gaz-sıvı akış hızını ayarlamak için 0-5 lt/dk’lık sıvı akış ölçer ve 0-100 ile 0-600 cm³/dk’lık gaz akış ölçer olarak rotametreler kullanıldı.

Kolondaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunu belirlemek için 4050 model Metler Toledo marka çözünmüş oksijen metre ve Mettler-Toledo marka polarografik tip oksijen elektrodu kullanıldı. Oksijen probu kolonun çıkışında uygun bir yere monte edildi.

Sabit kolon sıcaklığında çalışmak için cam kolonun etrafına camdan ikinci bir ceket monte edilip Grant marka -20 ile 100°C aralığında çalışan sirkülasyonlu bir soğutucu kullanılarak kolonun sabit sıcaklıkta tutulması sağlandı.

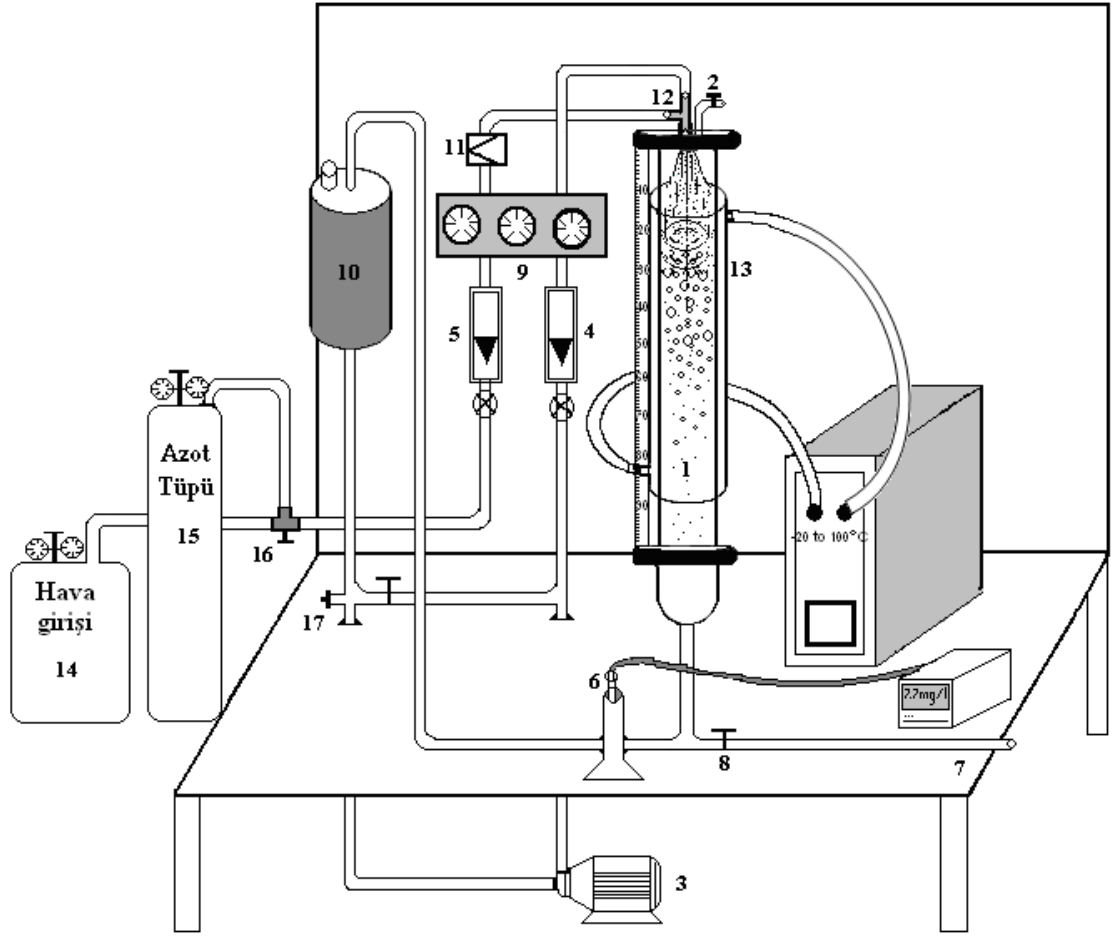
DeneySEL çalışmaların, bakteri ve α -Amilaz üretim kısmında kullanılmak üzere UV spektrofotometresi, glikometre ve pH metre kullanılan diğer ekipmanlardır.

7.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan çözeltiler belirli konsantrasyonlarda hazırlanarak deney sistemindeki depolama tankına ilave edildi.

Amonyum lauril sülfat çözeltisi, % 30’luk Amonyum lauril sülfat (Merck) kullanılarak önce 0.1 ml alınıp 100 ml’ye daha sonra da bu çözeltiden 10 ml alınıp 1 lt’ye tamamlandı.

Alkil Benzil Dimetil Amonyum Klorür çözeltisi, % 50’lik Alkil Benzil Dimetil Amonyum Klorürden (Merck), 0.07 ml alınıp 100 ml’ye daha sonra bu çözeltiden de 10 ml alınıp 1 lt’ye tamamlandı.



Şekil 7.1. CDCR Deney Sistemi : (1) Kolon, (2) Hava çıkışı, (3) Sıvı sirkülasyon pompası, (4) Sıvı akış ölçer, (5) Hava akış ölçer, (6) Çözülmüş oksijen probu, (7) Sıvı boşaltım noktası, (8) Örnek alım noktası, (9) Basınç göstergesi, (10) Depolama tankı, (11) Hava filtresi, (12) Orifis, (13) Soğutma ceketli, (14) Merkezi hava sistemi, (15) Azot tüpü, (16) T bağlantı elemanı (17) Buhar girişi.

Triton-X 100 çözeltisi, Triton-X 100'den (Merck), 0.01 ml alınıp 100 ml'ye bu çözeltiden de 10 ml alınıp 1 lt'ye tamamlandı.

Butanol çözeltisi, % 99.5'lik Butanol'dan (Merck), 0.01 ml alınıp 100 ml'ye bu çözeltiden de 10 ml alınıp 1 lt'ye tamamlandı.

Fermantasyon sıvısı, Glikoz (10 g), bakteriyolojik pepton (1 g), yeast ekstrakt (1 g), KH_2PO_4 (1 g), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.5 g) ve $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.114 g) verilen miktarlarda alınıp karıştırılarak 1 lt'ye tamamlandı.



Şekil 7.2. CDCR'ın Fotoğrafik Görüntüsü

7.3. Deneylerin Yapılışı

7.3.1. Hidrodinamik ve Kütle Transfer Deneyleri

Bu çalışma CDCR (Aşağı Doğru Birlikte Akışlı Temas Reaktörü)'da hacimsel kütle transfer katsayısı (k_La) ölçümü, dispersion (dağılma) yüksekliği, Gas-Holdup (gaz tutuş kesri) ve ara yüzey alanı a 'nın tespiti amacıyla 3 farklı orifis çapında (2, 3, 4 mm) farklı sıvılar kullanılarak yapıldı.

Yapılan çalışmada sıvı faz olarak musluk suyu, butanol çözeltisi, anyonik, katyonik, non iyonik surfaktan maddeler ve fermantasyon sıvısı çözeltisi kullanıldı. Gaz faz olarak hava, çözünmüş oksijen konsantrasyonunu sıfırlamak için de azot gazı kullanıldı.

Öncelikle hava-musluk suyu sistemi çalışıldı. Kolonun tepesindeki T bağlantı elamanına 2 mm'lik orifis monte edilerek 0.0035 m³ hacmindeki tank musluk suyu ile doldurulduktan sonra su sirkülasyon pompası ile sürekli olarak sisteme verildi. Kolon tepesindeki çıkış vanası açılarak sistemde bulunan gazın çıkışı sağlandı ve kolon tamamen su ile

dolduruldu. Çıkış vanası kapatıldıktan sonra sabit akış hızında musluk suyu ve hava aynı anda kolon tepesindeki T girişinden kolona beslendi. Kolon basıncı çıkış akımındaki bir vana ile kontrol edildi. Daha sonra sabit sıvı akış hızında (2.0 lt/dk) sisteme 30 cm³/dk hızla hava beslenerek oksijen metrede meydana gelen değişim (ppm olarak) 15 s aralıklarla kaydedildi. Bu işlem sudaki çözünmüş oksijenin doygunluk değerine kadar yapıldı (25°C için çözünmüş oksijenin doygunluk değeri 7.47 mg/lt). Daha sonra sisteme azot gazı gönderilerek oksijen metrenin değeri sıfıra düşürüldü ve aynı sıvı akış hızı için farklı gaz akış hızlarıyla (40, 50, 60, 70, 80 cm³/dk) hava beslenerek ölçümler gerçekleştirildi. Bu işlemler sıvı akış hızı 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 lt/dk içinde tekrarlanarak çözünmüş oksijen derişimleri tespit edildi. Aynı işlemler orifis çapının etkisini gözlemlemek için 3 ve 4 mm'lik orifisler içinde tekrar edildi.

Dispersion (dağılma) yüksekliği, belirli gaz-sıvı akış hızlarında kolona beslenen gazın kullanılan orifis çapına göre oluşturduğu gaz kabarcıklarının kolona girişinden itibaren meydana getirdiği türbülansın yüksekliği ölçülerek bulundu. Bu işlem tüm gaz ve sıvı akış hızları için tekrar edildi.

Gas-Holdup (gaz tutuş kesri) açma kapama tekniği kullanılarak ölçüldü. Bu işlem sisteme gaz ve sıvı beslenirken, sistem ve kolon çıkışındaki vana kapatılarak kolonun üstünde meydana getirdiği hava boşluğunun ölçülmesiyle ve bu değer formülde yerine konulmasıyla yapıldı. Tüm gaz ve sıvı akış hızları için bu işlem tekrar edildi.

Hacimsel kütle transfer katsayısı $k_L a$ dinamik metodla belirlendi. Metoda göre ortamdaki çözünmüş oksijen derişimi azot gazı ile sıfıra düşürüldü, daha sonra ortama hava verilerek polarografik oksijen elektrodu ile çözünmüş oksijen derişimi ölçüldü. Çözünmüş oksijen derişiminin zamanla değişiminden,

$$\ln(1 - C / C^*) = -k_L a.t$$

eşitliğine göre t ile $\ln(1 - C / C^*)$ arasında elde edilen doğrunun eğiminden $k_L a$ hesaplandı.

Ara yüzey alanı a ise fotografik teknik kullanılarak ölçüldü. Bunun için önce kolondaki sıvı dağılımının fotoğrafı çekildi sonra ortalama kabarcık çapı (d_B) ölçülüp eşitlik (4.26)'da yerine konularak hesap edildi.

Hava-musluk suyu için yaptığımız bu işlemler hava- butanol çözeltisi, anyonik, katyonik, non iyonik surfaktan maddeler ve fermentasyon sıvısı çözeltileri içinde aynı şekilde tekrar edildi.

7.3.2. Bakteri ve Enzim Üretim Deneyleri

Bakteri ve α -Amilaz üretim deneylerinde NRRL kültür koleksiyonundan temin edilen *Bacillus amyloliquefaciens* NRRL B-645 türü bakteri kullanılmıştır.

Bu deneyler iki kısımda yapılmıştır. İlk aşamada Aşağı Doğru Birlikte Akışlı Temas Reaktörü kullanılarak, *B. amyloliquefaciens*'in çoğaltılması için CDCR'in performans deneyleri yapıldı daha sonra ise bu bakteri kullanılarak α -Amilaz üretimi gerçekleştirildi.

7.3.2.1. Bakteri Üretim Besiyerleri ve Koşulları

Bakteri ve α -Amilaz üretiminde kullanılan bakterilerin saklanması, geliştirilmesi ve enzim üretim kapasitelerinin saptanması amacıyla kullanılan farklı besiyerleri Tablo 7.1'de verilmiştir. Stok kültürler Tablo 7.1'de verilen kültür saklama besiyerine ekilerek inkübasyon sonrasında buzdolabında (+ 4°C) muhafaza edilmiştir. Kültürler 30 günde bir yenilenmiştir. Enzim üretiminde kullanılan bakterilerin ekimi iki aşamada yapılmıştır. İlk olarak kültür saklama ortamından bakteri geliştirme ortamına ve daha sonra bakteri gelişme ortamından alınan mikroorganizmalar bakteri ve enzim üretim ortamına ekilmiştir. Böylece farklı besiyerlerinden dolayı oluşacak bakteri kültürleri arasındaki farklılaşmayı minimize etmek amaçlanmıştır.

Tablo 7.1. Deneylerde kullanılan bakterilerin saklanmasında, geliştirilmesinde ve enzim üretiminde kullanılan besiyerleri.

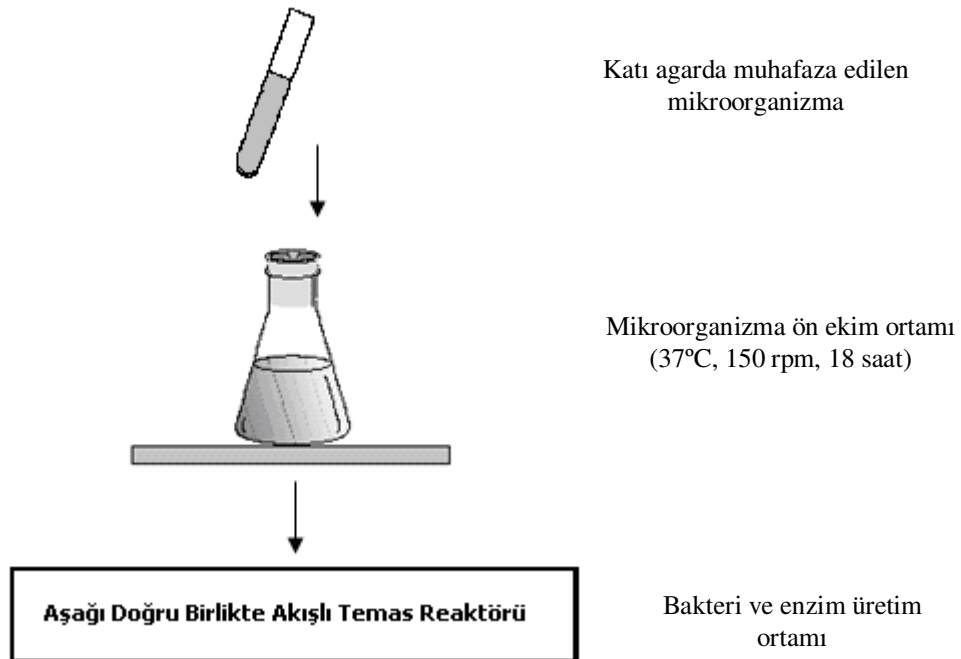
Bileşen	Kültür saklama besiyeri (g/lt) (Yıldız,1993)	<i>B.amyloliquefaciens</i> (g/lt) (Shu,1997)	
		Bakteri gelişim besiyeri	Enzim üretim besiyeri
Glikoz	4.0	10.0	
Niştasta			10.0
Gliserin			
Bakto Pepton		1	1
Yeast ekstrakt	0.5	1	1
MgSO ₄ .7H ₂ O		0.5	0.5
NaCl	2.0		
CaCl ₂ .2H ₂ O		0.1	0.1
KH ₂ PO ₄		1	1
Et peptonu	8.0		
Kazein peptonu	2.0		
Agar-agar	18.0		
MnSO ₄ .7H ₂ O		0.01	0.01
FeSO ₄ .7H ₂ O		0.01	0.01
(NH ₄) ₂ SO ₄		5	5
Başlangıç pH'sı	7.0	7.0	7.0
Karıştırma hızı (rpm)		150	150
Ferm. ortam sic. (°C)		37	37

Hazırlanan besiyerlerinden 50 ml alınarak 250 ml'lik erlenlere konulmuştur. Başlangıç pH'ları 1 N HCl ve 1 N NaOH kullanarak ayarlanmıştır. Erlenlerin ağzı pamuk ve sargı bezinden yapılmış bir tıpa, tıpanın üzeri de alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan besiyeri 121 °C'de ve 1.2 bar basınçta 20 dakika süre ile otoklavda (Prior Clave 129) sterillemiştir. Sterillenen besi yerleri laminar flow'da ortam sıcaklığına soğutulmuştur. Eğik slantlarda bulunan bakteri kültürleri steril bir öze yardımıyla 50 ml bakteri gelişme ortamı içeren 250 ml'lik erlenlere aşılanmıştır. Erlenler 37 °C'de 150 devir/dk çalkalama hızına sahip rotasyonel inkübatörde (Selecta Rotabit) 18 saat süre ile geliştirilmiştir (Şekil 7.3).

7.3.2.2. Bakteri Üretim Deneyleri

Çalışmaların ikinci aşamasında *B. amyloliquefaciens* mikroorganizmasının üretilmesi amacıyla sıvı faz olarak, 10 g/lt glikoz, 1 g/lt bakteriyolojik pepton, 1 g/lt yeast ekstrakt, 1 g/lt KH_2PO_4 , 0.5 g/lt $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.114 g/lt $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0.5 ml/lt köpük giderici içeren fermentasyon ortamı (FO) kullanıldı.

B. amyloliquefaciens bakterisinin CDCR'da üretimi çalışmalarında fermentasyon ortamı steril koşullarda ilave edildikten sonra fermentasyon ortamının sistem içerisinde sirkülasyonu sırasında gaz çıkışı sağlanarak kolon tamamen FO ile dolduruldu ve ortam sıcaklığı soğutma ceketini kullanılarak 37 °C'ye ayarlandıktan sonra tank % 50 (v/v) oranında aşı bakteri ile



Şekil 7.3. Deneylerin yapılışında takip edilen sıra

aşlandıktan sonra gaz ve sıvı akış hızları ayarlandı (2.5 lt/dk sıvı akış hızı ve 200 ml/dk gaz akış hızı). Filtreden geçirilen steril hava ve mikroorganizma hücrelerini içeren FO, 2.0 mm çapındaki kolon tepesindeki orifisten aynı anda kolona beslendi. İlk 4 saatlik gecikme süresi sonunda farklı zaman aralıklarında ortamdaki çözünmüş oksijen derişimleri kaydedilerek, pH, mikroorganizma ve glukoz derişimleri tayini için örnekler alınarak analiz yapıldı. Bu analizler ortamdaki glikoz miktarının mikroorganizma tarafından tüketilmesine kadar geçen süre (15 saat) boyunca 1'er saat arayla tekrar edilmiştir. Daha sonra aynı işlemler 3 ve 4 mm'lik orifisler ve 3 mm'lik orifiste farklı glukoz miktarları kullanılarak yapılan çalışmalarda tekrar edildi.

7.3.2.3. α -Amilaz Üretim Deneyleri

Deneylerin bu kısmında ise *B. amyloliquefaciens* mikroorganizmasını kullanarak aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktöründe α -amilaz üretimi çalışılmıştır. Çalışmalarda karbon kaynağı olarak nişasta içeren 15 g/lt nişasta, 2.5 g/lt pepton, 1 g/lt yeast ekstrakt, 1 g/lt KH_2PO_4 , 0.5 g/lt $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 0.114 g/lt $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fermantasyon ortamı kullanıldı.

Bakteri üretimi için yapılan deneysel çalışmalar α -Amilaz üretimi için 3 mm'lik orifis kullanılarak aynen tekrar edilmiştir. İlk 5 saatlik gecikme süresi sonunda farklı zaman aralıklarında ortamdaki çözünmüş oksijen derişimleri kaydedilerek, pH, mikroorganizma, nişasta derişimi ve enzim aktivitesi tayini için örnekler alınarak analiz yapıldı. Bu analizler nişasta derişimi (22 saat), pH ve mikroorganizma derişimi tayini (28 saat) ve enzim aktivitesinin sabit kaldığı süre (32 saat) boyunca 2'şer saat arayla tekrar edilmiştir.

7.3.2.4. Bakteri ve Enzim Üretim Deneylerinde Sıvı Faz Kütle Aktarım Katsayısı ve Oksijen Tüketim Hızı

Bakteri gelişim süresi ve enzim üretim prosesi boyunca, sıvı faz kütle aktarım katsayısı ve oksijen tüketim hızı “Dinamik Yöntem” ile belirlenmiştir. Yöntem CDC Reaktöre gönderilen havanın kısa süreli olarak kesilmesi ve polarografik oksijen elektrodu yardımıyla CDC reaktör ortamındaki çözünmüş oksijen derişimindeki azalmanın; daha sonra havanın tekrar sisteme verilmesi ile oksijen derişimindeki artışın zamanla ölçülmesi prensibine dayanmaktadır (Van't Riet 1983).

Belirli sürelerde, CDC reaktöre beslenen hava mikroorganizmanın biyolojik faaliyetlerini etkilemeyecek şekilde çok kısa süreli olarak kesilmiştir. Fermantasyon ortamında çözünmüş oksijen derişiminin doğrusal azalmasından yararlanılarak mikroorganizmanın oksijen tüketim hızı r_o hesaplanmıştır (denklem 6.2.). Sıvı faz kütle aktarım katsayısının

belirlenebilmesi için incelenen oksijen aktarım koşullarında sisteme tekrar hava verilerek çözünmüş oksijen derişimindeki doğrusal olmayan artış incelenmiştir. Denklem (6.1)'in düzenlenmesi ile Şekil 6.4.'de gösterildiği gibi $\{C_o ; (dC_o/dt)-r_oC_x\}$ grafiğinin eğiminden k_La değeri hesaplanmıştır. Örnek grafikler ve hesaplama Ek 4'de verilmiştir.

7.4. Ölçüm ve Analizler

7.4.1. Oksijen Metrenin Kalibrasyonu ve Ölçümü

Deneyisel çalışmalarda kullandığımız 4050 model Metler Toledo marka çözünmüş oksijen metre ve Mettler-Toledo marka polarografik tip oksijen elektrotunun kalibrasyonu için 2-nokta kalibrasyon modu seçildi ve sırası ile rölatif nem ve basınç değerleri girildikten sonra sıfır ayarı için elektrot sıfır çözeltisine (% 2 Sodyum meta bisülfid) daldırıldı ve kararlı hale gelen elektrot daha sonra havayla doyurulmuş suya yerleştirildi burada da kararlı hale geldikten sonra ölçüm değeri ppm aralığına ayarlanarak oksijen metre ölçüme hazır hale getirilmiş oldu.

7.4.2. Viskozite Ölçümü

Deneylerde kullanılan çözeltilerin viskozitesi, kapiler numarası II ve kapiler iç çapı 1.13 mm olan Ubbelohde Pyrex cam viskozite ölçer kullanılarak ölçüldü. Bu amaçla referans sıvısı olarak viskozitesi bilinen su kullanıldı. Suyun viskozite ölçerinde ki başlangıç ve bitiş noktalarının akma süresi tespit edildikten sonra aynı şekilde kullanılan çözeltilerinde akma süreleri tespit edilerek aşağıdaki formülden 25°C'deki viskozite değerleri bulundu.

$$\frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{\rho_2 t_2}{\rho_1 t_1} \quad (7.1)$$

7.4.3. Yüzey Gerilimi Ölçümü

Deneylerde kullanılan çözeltilerin yüzey gerilimleri KSV Sigma 703 marka dijital yüzey gerilim ölçer aleti kullanılarak ölçüldü. Bu amaçla kullanılan çözeltilerin yüzey gerilim değerleri mN/m birimi cinsinden bulunarak tablo halinde gösterildi.

7.4.4. Enzim Aktivitesin Ölçülmesi

Bakteri kültürlerinde α -amilaz aktiviteleri, hücrelerin 7000 rpm'de 15 dakika santrifüj yardımıyla (Hettich Eba21) ortamdan ayrılmasından sonra kültür sıvısı kullanılarak yapıldı. Deneylerde aktivite tayini için Pfueller ve Elliotun (1969) dekstrinojenik yöntemi kullanıldı. α -amilaz aktivitesinin tayini dekstrinojenik yöntem ile iyot'un nişastayla verdiği renk esasına dayanılarak ölçüldü. Bu yöntemde nişasta parçalandıkça iyotla verdiği (mavi) renk açılmaktadır. Nişasta α -amilaz tarafından adım adım parçalandığında, kısa zincirli dekstrinler üretilir ve renk mavi-mor-kırmızı-turuncu yolundan sarıya dönüşür. İyot metodu kolaylığı ve iyi sonuç vermesinden dolayı aktivite ölçümünde kullanılmıştır.

Aktivite ölçümlerinde, % 3 lük 2.3 ml çözünür nişasta, 1 ml 0.1 M CaCl_2 , 250 ml 0.1 M potasyum fosfat tamponuna (0.025 M NaCl içeren, pH=6.2) 200 ml destile su eklenerek elde edilen substrat çözeltisi kullanılmıştır. Aktivite ölçümlerinde, bir kontrol ve üçü de numune olmak üzere toplam dört tüp kullanılmıştır. Tüplere 4.5 ml substrat çözeltisi eklendikten sonra 37 °C'de su banyosunda 5 dakika süreyle tutulmuştur. Daha sonra numune tüplerine 0.5 ml enzim ilave edilmiş ve 37 °C'de 30 dakika süreyle inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresi sonrasında hem örnek tüplerine hem de kontrol tüplerine 1 M 0.9 ml HCl çözeltisi eklenerek reaksiyon durdurulmuştur. Kontrol tüpüne 0.5 ml enzim çözeltisi konduktan sonra renk oluşumunu gözlemek için 0.1 ml iyot ayırıcı (% 0.3 I, %3 KI) eklenmiştir. 4 ml distile suyla hacim tamamlandıktan sonra vortex'te karıştırılarak absorbansların okunmasına geçilmiştir. Örnekler ve kontrol tüpleri 9 ml distile su, 0.9 ml 1 N HCl ve 0.1 ml iyot ayırıcı içeren kör numuneye karşı 620 nm'de UV spektrofotometre (Spectronic 20) yardımıyla ölçülmüştür. Kontrol tüpünün verdiği değerden, örnek tüpünün verdiği değer çıkarılarak, aralarındaki fark yardımıyla enzim aktivitesi International Unite (IU/ml) olarak hesaplanmıştır. Bir ünite enzim, 37 °C'de yukarıda tanımlanan deney koşullarında 0.0284 optik densite (OD) azalmasına neden olan enzim miktarı olarak tanımlanmıştır (Sarıkaya.1995). Yüksek enzim aktivitelerinde, uygun oranlarda fosfat tamponuyla enzim çözeltisi seyreltilmiş ve sonuç seyrelme faktörüyle çarpılmıştır.

$$IU = \frac{(\text{Kontrol} - \text{Numune})}{0.0284} \times (\text{SeyrelmeOranı})$$

7.4.5. Bakteri Üremesinin Ölçümü

Besiyerindeki hücre kütlelerinin değişimi spektrofotometrik (600 nm) olarak tayin edilmiştir. Kör olarak santrifüjle hücrelerin uzaklaştırıldığı kültür sıvısı kullanılmıştır. Yüksek mikroorganizma konsantrasyonlarında uygun oranda distile suyla seyreltmeler yapılmıştır.

7.4.6. Nişasta Analizi

5 ml 0.1 N KI-I₂ çözeltisi ve 5 ml 1 N HCl çözeltisi distile suyla 100 ml ye tamamlanmıştır. 0.1 ml hücre içermeyen fermantasyon ortamı 1 ml KI-I₂-HCl içeren çözeltiye eklenmiş ve 10 ml ye distile suyla tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti fermantasyon ortamı içermeyen kör numuneye karşı maksimum absorbansın görüldüğü 600 nm’de spektrofotometre yardımıyla ölçülmüştür (Syu, 1997). Hazırlanan kalibrasyon grafiği yardımıyla nişasta içeriği g/ l olarak tayin edilmiştir. Kalibrasyon ile ilgili grafikler Ek 3.2’deki tabloda verilmiştir.

7.4.7. Glikoz Tayini

Karbon kaynağı olarak glikoz kullanılan ortamlarda, harcanmadan ortamda kalan glikoz miktarlarını bulmak için glukometre kullanılmıştır. Ortamdan alınan her bir numune 15 dk santrifüjlenmiştir. Üst kısımdaki berrak çözeltiden alınan belli hacimdeki numunede glikoz miktarı glukometre kullanılarak tayin edilmiştir.

8. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktöründe farklı sıvılar kullanılarak havadan oksijen transferinde, hidrodinamik davranışlar ve kütle transferi incelendi. Viskozite, yoğunluk, yüzey gerilimi gibi sıvının özellikleri ile çizgisel gaz ve sıvı akış hızı gibi hidrodinamik şartlar aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktöründe (CDCR) kabarcık oluşumunu ve boyutunu etkileyen önemli faktörlerdir (Deckwer, 1985 ; Lu vd., 1994). Hava-musluk suyu, hava-surfaktan (anyonik, katyonik, non iyonik) ve hava-fermantasyon sıvısı için kabarcık oluşumu ve kütle transfer özelliklerinin incelendiği bu çalışmada sistem parametreleri ile sıvının fiziksel özellikleri Tablo 8.1’de verilmiştir.

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında ise aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktörü mikrobiyal çalışmalar için kullanıldı.

8.1. Gaz Tutuş Kesri (ε_G)

Gaz-sıvı dispersiyonlarını karakterize eden en önemli faktörlerden biri, gaz tutuş kesridir (gas holdup). Ortalama gaz tutuş kesri, gazın kalış süresini etkilediği gibi dolaylı olarak ara yüzey alanı ile ilişkili bir parametredir (Shah vd., 1983). Ayrıca gaz tutuş kesri, yüzey enerjisinin ölçüsü olan yüzey gerilimine de bağlıdır. Bu amaçla sabit sıvı akış hızında, gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişiminin belirlendiği ilk grup deneyler hava-su sistemi için 2, 3 ve 4 mm’lik orifisler kullanılarak yapıldı. Sistem önce su ile doldurularak sabit sıvı akış hızında (3.0 lt/dk), gaz akış hızları da 30; 40; 50; 60; 70 ve 80 cm³/dk aralığında hava-su sistemi için açma kapama tekniği kullanılarak kolondaki sıvı yüksekliği değerleri ölçüldü. Bulunan değerler eşitlik (4.27)’de yerine konarak gaz tutuş kesri değerleri bulundu ve bu değerlerin çizgisel gaz

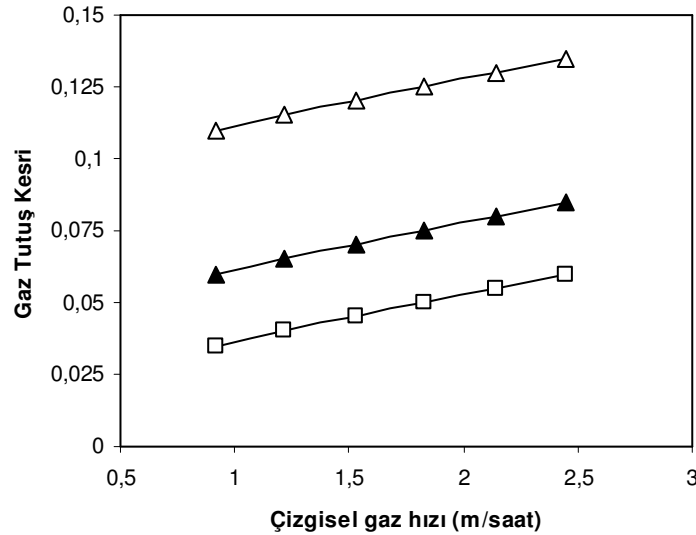
Tablo 8.1 Çalışılan deneysel şartlar ($D_c=0.05$ m, $T=25 \pm 1$ °C, $P=1$ atm)

Sıvı faz	Kimyasal ismi	C mol.m ⁻³	σ mN.m ⁻¹	ρ kg.m ⁻³	μ mPa.s	D _o mm	F _G cm ³ .dk ⁻¹	F _L lt.dk ⁻¹
Musluk suyu	-	-	71.2	1000.9	0.902	2,3,4	30-80	2.0-4.0
Butanol	-	0.01	70.2	1000.4	0.895	2,3,4	30-80	2.0-4.0
Anyonik surfaktan	ALS	0.01	68.0	1000.3	0.880	2,3,4	30-80	2.0-4.0
Katyonik surfaktan	ABDAK	0.01	66.5	1000.2	0.865	2,3,4	30-80	2.0-4.0
Non iyonik surfaktan	Triton X-100	0.0018	60.0	1000.3	0.843	2,3,4	30-80	2.0-4.0
Fermentasyon sıvısı	-	-	38.0	1010.4	0.963	2,3,4	30-80	2.0-4.0

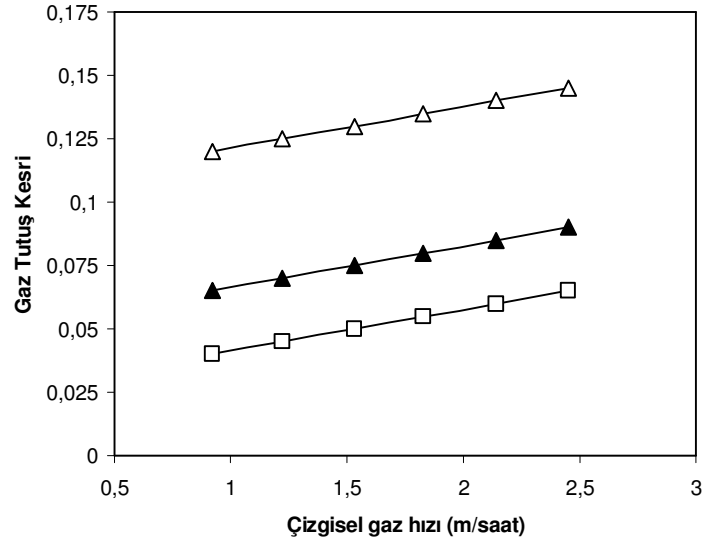
(ALS : Amonyum lauril sulfat ; ABDAK : Alkil benzil dimetil amonyum klorür)

hızı ile değişimi Şekil 8.1’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi hava-su sistemi için 2 mm’lik orifis kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen değerler 3 ve 4 mm’lik orifisler kullanılarak elde edilen değerlerden daha yüksektir. Gaz hızının artışıyla tutulan gaz miktarının arttığı, orifis çapı büyüdükçe de tutulan gaz miktarının azaldığını söyleyebiliriz. Küçük orifis çapında elde edilen dispersiyon yüksekliğinin, orifis çapı büyüdükçe azalmasından ve gaz hızının artışıyla kabarcıkların birleşme eğilimi arttığından büyük kabarcıkların oluşması ve dolayısıyla tutulan gaz miktarının artmasıyla açıklanabilir. Bu durum, Lu ve arkadaşları (1994) tarafından yapılan çalışmada verilen sıvı akış hızın için, düşük gaz akış hızlarında çok küçük kabarcıklar ve az kabarcık matriksinin, gaz akış hızı artışıyla ise büyük kabarcıkların oluştuğu, gaz tutuş kesrinin arttığı ve belirgin bir kabarcık matriksinin oluştuğu sonucu ile uyum içindedir.

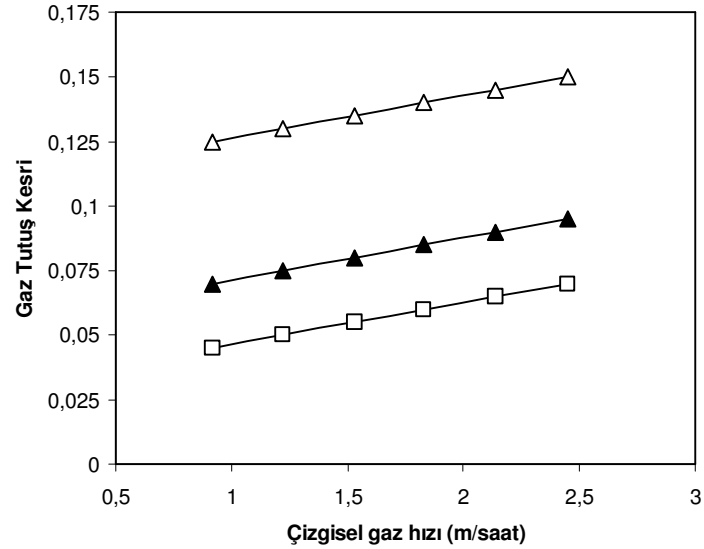
Yüzey gerilimi sudan biraz daha az olan butanol, surfaktan maddeler ve fermentasyon sıvısı için gaz tutuş kesrinin gaz hızına karşı değişimi Şekil 8.2, 8.3, 8.4, 8.5 ve 8.6’da verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi kullanılan tüm sıvılar için tutulan gaz miktarı gaz hızı artışıyla lineer olarak artış göstermektedir. Ancak gaz tutuş kesri hava-su sistemindeki değerlere göre daha fazladır.



Şekil 8.1. Hava - su sisteminde gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi : sıvı akış hızı 3.0 lt/dk
(Δ: 2 mm’lik orifis, ▲: 3 mm’lik orifis, □: 4 mm’lik orifis)

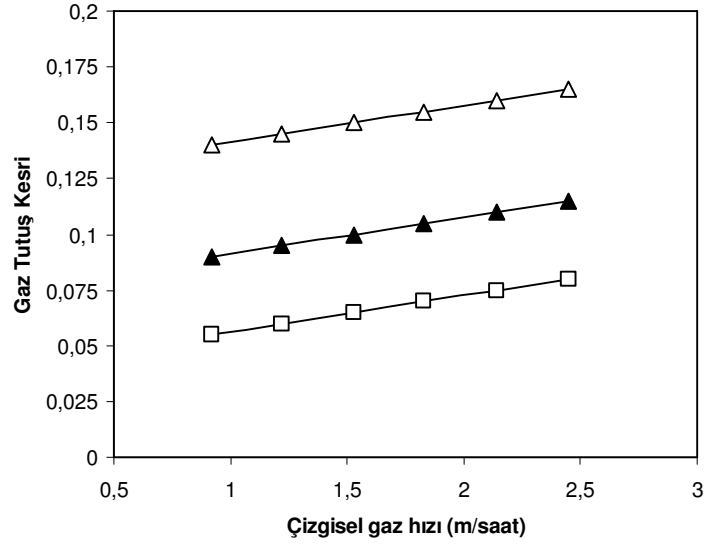


Şekil 8.2. Hava - butanol sisteminde gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi : sıvı akış hızı 3.0 lt/dk (Δ: 2 mm'lik orifis, ▲: 3 mm'lik orifis, □: 4 mm'lik orifis)

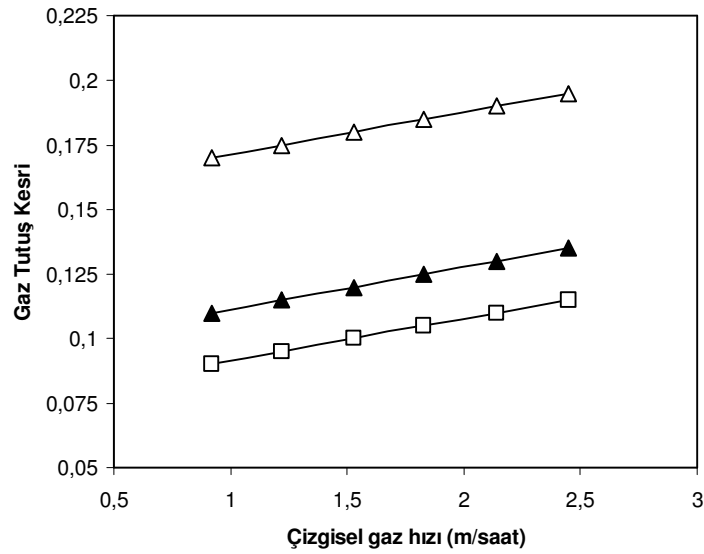


Şekil 8.3. Hava – anyonik surfaktan sisteminde gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi : sıvı akış hızı 3.0 lt/dk (Δ: 2 mm'lik orifis, ▲: 3 mm'lik orifis, □: 4 mm'lik orifis)

Gaz tutuş kesri çok bileşenli sıvı olan yüzey aktif maddelere karşı çok seçicidir. Sıvıya ilave edilen alkol, organik asitler, elektrolitler ve surfaktan gibi maddelerin veya ince bölünmüş katalizör, kil veya emülsiyon gibi partiküllerin ilavesi gaz tutuş kesrini arttırırken kabarcıkların birleşmesine de engel olur.

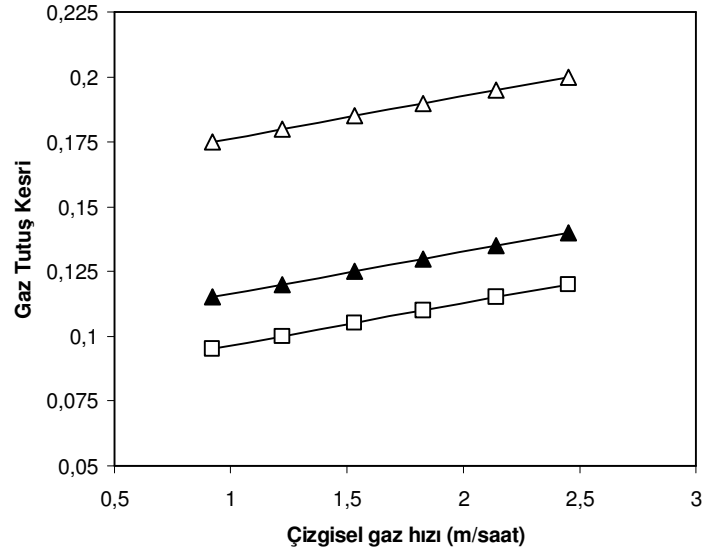


Şekil 8.4. Hava – katyonik surfaktan sisteminde gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi : sıvı akış hızı 3.0 lt/dk (Δ: 2 mm'lik orifis, ▲: 3 mm'lik orifis, □: 4 mm'lik orifis)

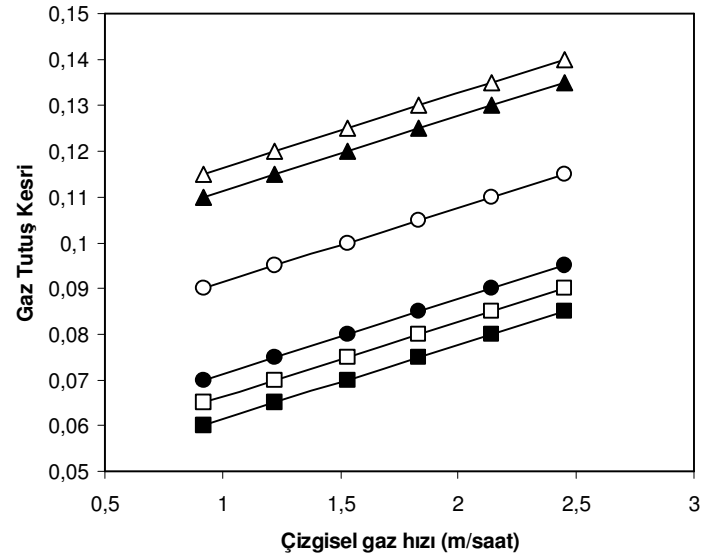


Şekil 8.5. Hava – non iyonik surfaktan sisteminde gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi : sıvı akış hızı 3.0 lt/dk (Δ: 2 mm'lik orifis, ▲: 3 mm'lik orifis, □: 4 mm'lik orifis)

Kullanılan su, butanol, surfaktan maddeler ve fermentasyon sıvısı için gaz tutuş kesirlerine göre gaz hızı ile değişimleri Şekil 8.7'de verilmiştir. Suya çok az miktar ilave edilen alkol veya surfaktan maddeler küçük kabarcıkların birleşme eğilimini engellediğinden ve yüzey gerilimini düşürdüğünden hava-su sistemine göre daha küçük kabarcıklar oluşmakta ve



Şekil 8.6. Hava –fermantasyon sıvısı sisteminde gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi : sıvı akış hızı 3.0 lt/dk (Δ: 2 mm'lik orifis, ▲: 3 mm'lik orifis, □: 4 mm'lik orifis)



Şekil 8.7. Kullanılan tüm sıvılar için gaz tutuş kesrinin çizgisel gaz hızı ile değişimi: 3 mm'lik orifis ve sıvı akış hızı 3.0 lt/dk (Δ: su, ▲: butanol, ○: anyonik, ●: katyonik, □: non iyonik, ■: fermentasyon sıvısı)

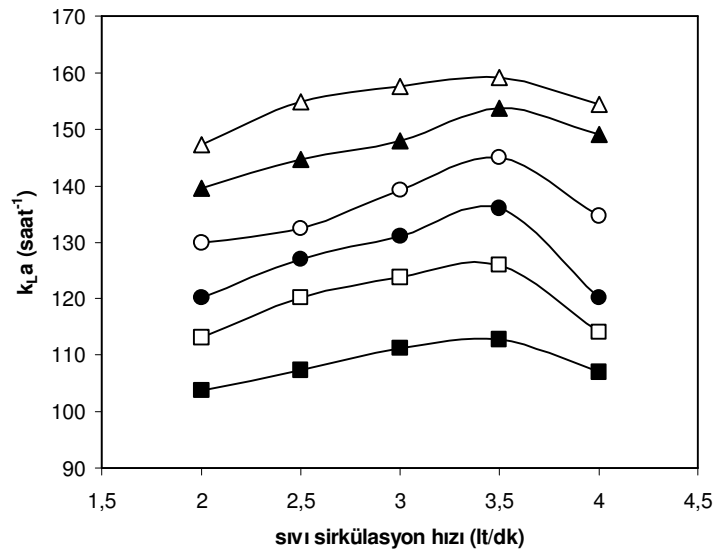
bu küçük kabarcıklarda kolon içerisinde muhafaza edildiğinden gaz tutuş kesri değerleri daha yüksek çıkmaktadır. Gaz tutuş kesrindeki bu artış kabarcıkların yükselme hızının ve kabarcık çapının azalmasından dolayıdır.

Zahradnik ve arkadaşları (1999) yaptıkları çalışmada alifatik alkoller (C₁-C₈) içeren gaz-sıvı sistemlerinde kabarcıkların birleşme davranışının, karbon zincir uzunluğu artışıyla azaldığını göstermişlerdir.

8.2. Hacimsel Kütle Transfer Katsayısı (k_La)

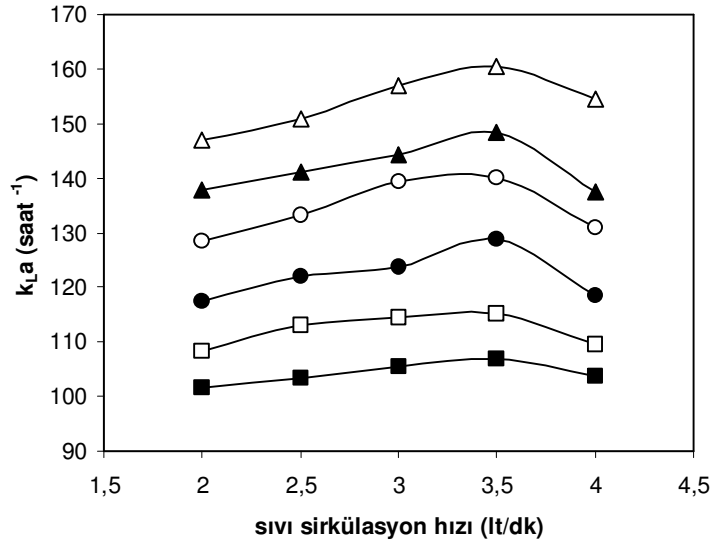
8.2.1. Hava-Su Sistemi

Farklı sıvı akış hızlarında k_La 'nın gaz hızları ile değişiminin belirlenmesi için yapılan deneyler hava-su sisteminde 2, 3 ve 4 mm'lik orifisler kullanılarak yapıldı. Sistem önce su ile doldurularak, sıvı akış hızları 2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.0 lt/dk aralığında, gaz akış hızları da 30; 40; 50; 60; 70; 80 cm³/dk aralığında çalışıldı. Bu akış hızlarında hava-su sistemi için çözünmüş oksijen derişimleri ölçüldü. Bulunan değerler eşitlik (4.24)'de yerine konarak k_La değerleri bulundu ve bu değerlerin sıvı sirkülasyon hızı ile değişimi Şekil 8.8'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, 2 mm'lik orifis için k_La , sıvı hızının 3.5 lt/dk değerine kadar lineer olarak artmakta daha yüksek sıvı akış hızlarında ise kullanılan kolonun tamamına yakını aşırı dispersiyon nedeniyle neredeyse sıvının kolondan çıkış noktasına kadar kabarcıkla dolmasından ve küçük kabarcıkların birleşerek büyük kabarcıkları oluşturma eğilimlerinin azalmasının yanında küçük kabarcıkların sürüklenerek kolonu terk etmesinden dolayı k_La değerlerinde

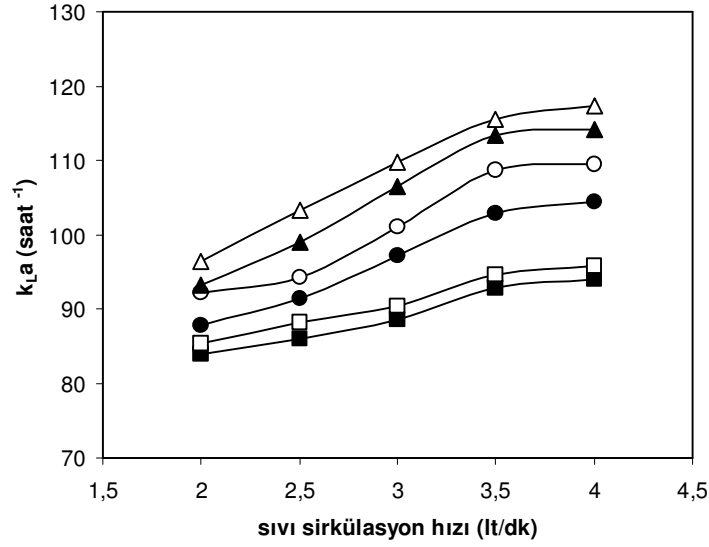


Şekil 8.8. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-su sistemi ve 2 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)

azalma eğilimi başlamıştır. Daha sonra sisteme 3 mm'lik orifis monte edilip aynı sıvı ve gaz akış hızlarında çözünmüş oksijen derişimleri ölçüldü ve bu değerler eşitlik (4.24)'de yerine konarak k_{La} değerleri bulundu. Bu değerlerin sıvı sirkülasyon hızı ile değişimi Şekil 8.9' da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 3 mm'lik orifis için k_{La} sıvı hızının 2.0-3.5 lt/dk değerine kadar artışı ile lineer olarak artmakta daha yüksek sıvı akış hızında ise azalmaya başlamaktadır. Kabarcıkların 3 mm'lik orifis çıkışındaki büyüklükleri 2 mm'lik orifise göre göreceli olarak daha büyük olması ve sürüklenerek kolonu terk etmesi daha az olduğundan k_{La} değerlerindeki artma belirli sıvı akış hızına kadar devam etmiştir. Daha sonra 4 mm'lik orifis sisteme ilave edilip aynı işlemler 4 mm'lik orifis için tekrar edilmiştir. Bulunan k_{La} değerlerinin sıvı sirkülasyon hızı ile değişimi Şekil 8.10'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sıvı sirkülasyon hızının artışı ile k_{La} değerleri lineer olarak artmaktadır. 2 ve 3 mm'lik orifise göre bu artış 4 lt/dk'lık sıvı akış hızında ise azda olsa devam etmiştir. Bunun sebebi hem gaz dağılım yüksekliğinin azalması hem de küçük kabarcıkların sürüklenerek kolonu terk etmesinin azalmasındandır.



Şekil 8.9. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-su sistemi ve 3 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)

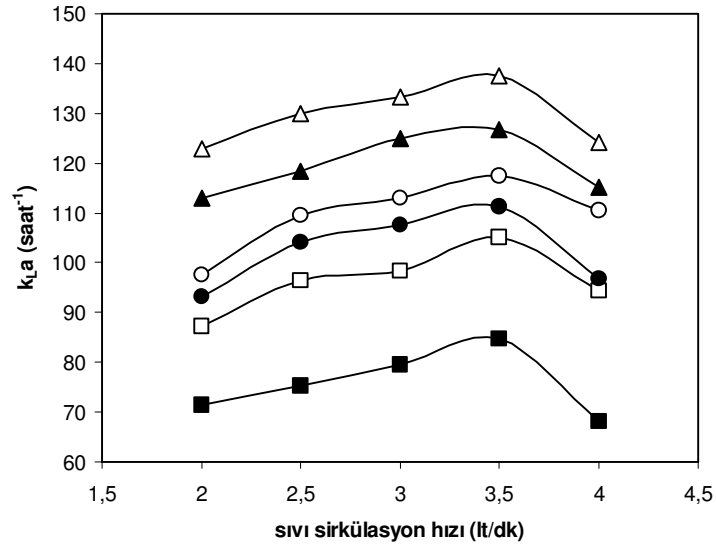


Şekil 8.10. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-su sistemi ve 4 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm^3/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)

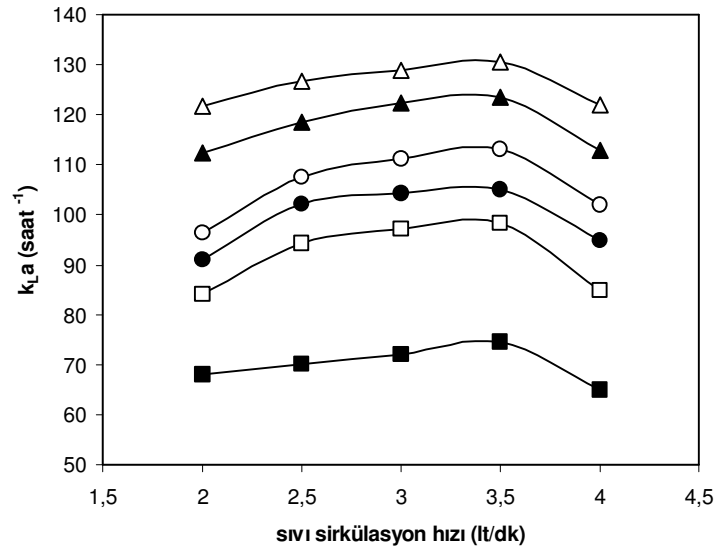
8.2.2. Hava-Butanol Sistemi

Hacimsel kütle transfer katsayısının belirlendiği deneylerin ikinci aşamasında ise CDCR'da yüzey gerilimi ve viskozitesi sudan biraz daha az olan butanol çözeltisi kullanıldı. Bu amaçla sistem hazırlanan butanol çözeltisi ile doldurularak, 2 mm'lik orifis için sıvı akış hızları 2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.0 lt/dk aralığında, gaz akış hızları da 30; 40; 50; 60; 70; 80 cm^3/dk aralığında çalışıldı. Bu akış hızlarında hava-butanol sistemi için çözünmüş oksijen derişimleri polarografik oksijen metre ile ölçüldü. Bulunan değerler eşitlik (4.24)'de yerine konarak k_{La} değerleri bulundu ve bu değerlerin sıvı sirkülasyon hızı ile değişimi Şekil 8.11'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi butanol çözeltisi içinde sıvı akış hızının 2.0-3.5 lt/dk değerine kadar artışı ile k_{La} değerleri artmakta daha yüksek sıvı akış hızlarında ise aşırı dispersiyon yüksekliğinden dolayı küçük kabarcıkların sürüklenerek kolonu terk etmesi ayrıca kabarcıkların temas süresi azaldığından k_{La} değerleri azalmaya başlamıştır. Ayrıca hava-su sistemi için elde edilen k_{La} değerlerinden daha düşük değerde k_{La} değerleri elde edilmiştir. Alkol, glikol ve farklı organik sıvılarla yapılan çalışmalarda bulunan hacimsel kütle transfer katsayısının gaz tutuş kesrine göre yoğunluk, viskozite ve yüzey gerilimi gibi sıvı özelliklerine daha çok duyarlı olduğu gözlenmiştir. Suya, çok az miktar alkol ilavesi bile sıvı içerisinde küçük kabarcıkların birleşme eğilimini engellediği bilinmektedir. Dolayısı ile hem yüzey

gerilimi düşmekte hem de daha küçük kabarcıklar oluşmaktadır. Hava-su sistemine göre daha küçük kabarcıkların oluşması hacimsel kütle transfer katsayısı k_La 'nın değerinin alkol ilavesiyle düşük olmasını sağlamıştır. Aynı işlemler 3 mm'lik orifis için de tekrar edildi ve elde edilen k_La değerlerinin sıvı sirkülasyon hızı ile değişimi Şekil 8.12'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi k_La değerleri 2.0-3.5 lt/dk'lık sıvı akış hızlarında artmakta 4 lt/dk'lık sıvı akış



Şekil 8.11. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-butanol ve 2 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm^3/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)

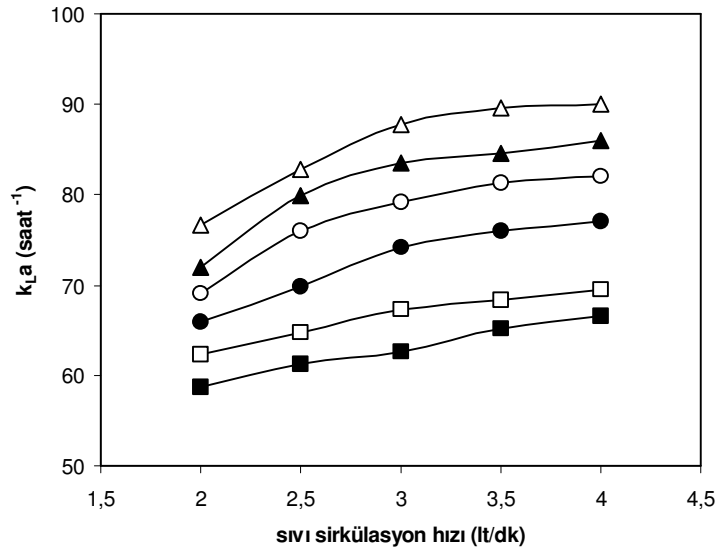


Şekil 8.12. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-butanol ve 3 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm^3/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)

hızında ise kabarcık matriksinin artmaya başlamasıyla düşmeye başlamıştır. Sıvının yüzey gerilimi, viskozitesi ve yoğunluğuna bağlı olarak k_{La} değerlerindeki azalma 3 mm'lik orifiste de görülmektedir. Daha sonra 4 mm'lik orifis sisteme monte edilip aynı sıvı ve gaz akış hızlarında işlemler aynen tekrar edildi ve elde edilen k_{La} değerlerinin sıvı sirkülasyon hızı ile değişimi Şekil 8.13'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 4 mm'lik orifis içinde hava-su sisteminde olduğu gibi sıvı akış hızının 2.0 - 4.0 lt/dk'lık değerinde de lineer olarak artmaktadır.

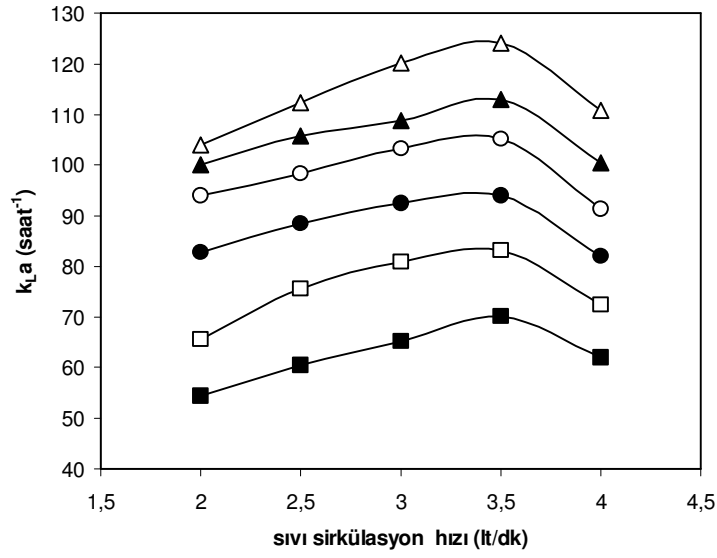
8.2.3. Hava-Anyonik Surfaktan Sistemi

Hacimsel kütle transfer katsayısının belirlendiği deneylerin üçüncü aşamasında ise yüzey gerilimi ve viskozitesi butanola göre düşük olan anyonik surfaktan çözeltisi kullanıldı. CDCR, hazırlanan anyonik surfaktan çözeltisi ile doldurularak sıvı akış hızları 2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.0 lt/dk aralığında, gaz akış hızları da 30; 40; 50; 60; 70; 80 cm³/dk aralığında çalışıldı. Bu akış hızlarında ki çözünmüş oksijen derişimleri ölçülüp eşitlik (4.24)'de yerine konarak k_{La} değerleri bulundu ve bu değerlerin sıvı sirkülasyon hızı ile değişimi Şekil 8.14, 8.15 ve 8.16'da verilmiştir. Bu işlemler 2, 3 ve 4 mm'lik orifisler için aynen tekrar edildi. Şekillerden de

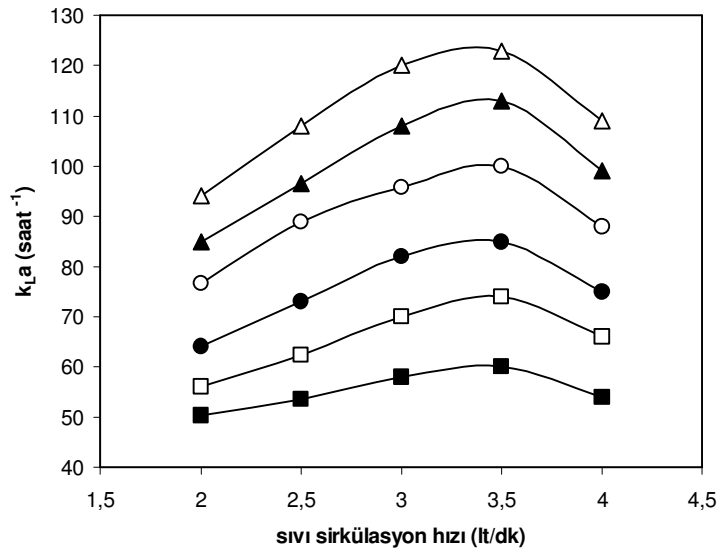


Şekil 8.13. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-butanol ve 4 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)

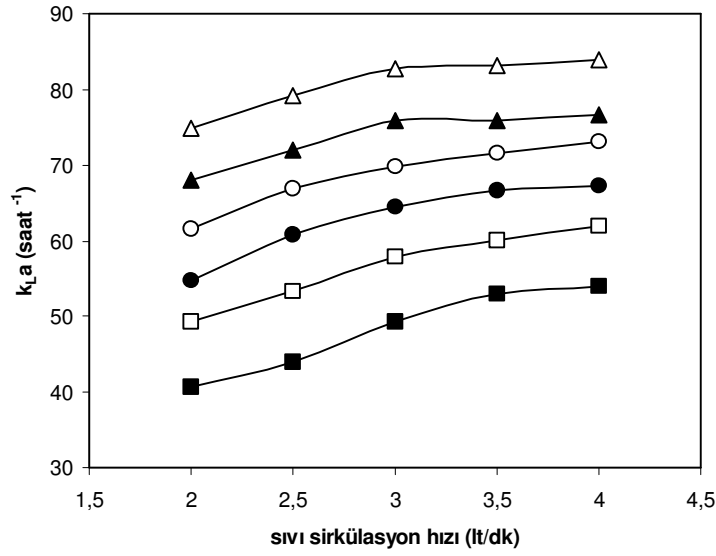
görüldüğü gibi anyonik surfaktan çözeltisi içinde her üç orifisin varlığında sıvı akış hızı artışıyla k_{La} değerleri bir artış göstermekte olup yüksek sıvı akış hızlarında ise 4 mm'lik orifis hariç, gaz-sıvı temas süresi azaldığından k_{La} değerleri azalmaya başlamıştır. Gaz-sıvı kütle transfer çalışmalarında sıvı ortamına ilave edilen yüzey aktif maddeler kütle transfer parametrelerini önemli ölçüde etkilemektedir. Kabarcık oluşumu üzerine sıvı faz özelliklerinin etkisini anlamak



Şekil 8.14. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-anyonik surfaktan ve 2 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)



Şekil 8.15. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-anyonik surfaktan ve 3 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)



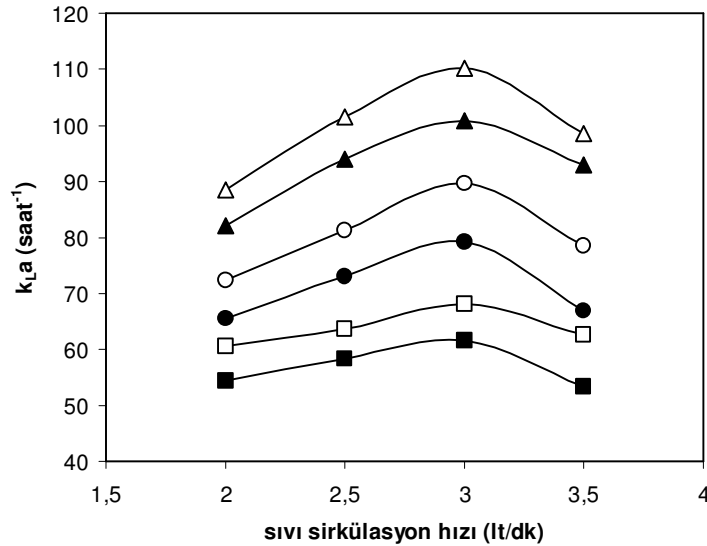
Şekil 8.16. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-anyonik surfaktan ve 4 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm^3/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)

için bir çok araştırma yapılmıştır. Bununla birlikte sıvı yoğunluğunun ve viskozitesinin etkisi az da olsa çalışılmış olmasına karşın sıvı yüzey gerilimi ve onun etkisi incelenmemiştir. Yüzey geriliminin etkisinin incelendiği araştırmalarda, bu etkinin sıvının yoğunluğu ve viskozitesinden ayrı düşünülemeyeceği görülmektedir (Liow, 1988; Terasaka, 1993). Bu çalışmada kullanılan sıvılar, seyreltik çözeltiler olduğu için butanol çözeltisi ve surfaktan çözeltisinin yoğunluk ve viskozite değerleri, musluk suyunun değerleriyle yaklaşık olarak aynı kabul edilmiştir. Bu durumda surfaktan ve butanol çözeltisi kullanılarak elde edilen sonuçlar suyla kıyaslandığında sadece yüzey geriliminin kabarcık oluşumu üzerine etkisi olduğunu söyleyebiliriz. Yüzey gerilimi, viskozite, yoğunluk, çizgisel gaz ve sıvı hızı gibi hidrodinamik koşullarda kabarcık boyutunu ve küçük kabarcıkların birleşme eğilimini etkilemektedir. Surfaktan ilavesiyle yüzey gerilimindeki azalmadan dolayı ortalama kabarcık boyutunun azalmasına, kabarcık ara yüzey alanının artmasına ve kabarcık yükselme hızının yavaşlamasına neden olur. Ayrıca yüzey gerilim gradientleri kabarcık yüzeyi etrafında hareketsizliğe yani gaz sirkülasyon hızının azalmasına da sebep olur. Bu sebepler kabarcıkların birleşmesini önler ve böylece kütle transferi, gaz tutuş kesri ve faz karışımı etkilenmiş olur. Hava - anyonik surfaktan ile yapılan deneylerde de oluşan kabarcıklar ($d_B = 2.0 \text{ mm}$) hava-su ile elde edilen kabarcıklara göre ($d_B = 4.0 \text{ mm}$) göreceli olarak daha küçük bulunmuştur. Bu tip sistemlerde büyük kabarcıkların kütle transferine katkısı küçük kabarcıklara göre daha yüksek olduğundan hava-su ve hava-

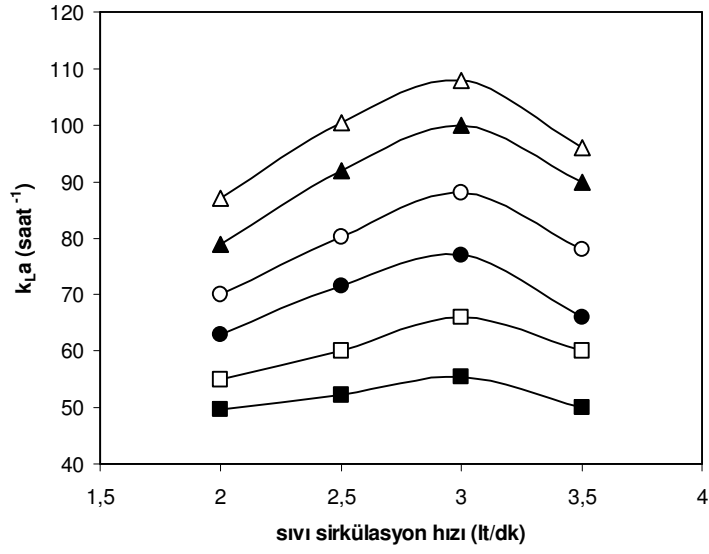
butanol sisteminin k_{La} değerleri hava-anyonik surfaktan sisteminin k_{La} değerlerine kıyasla daha büyük olarak bulunmuştur.

8.2.4. Hava-Katyonik Surfaktan Sistemi

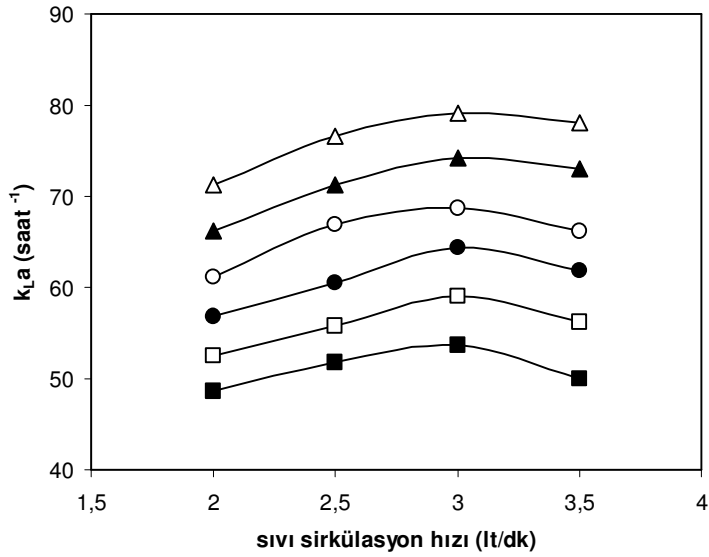
Hacimsel kütle transfer katsayısının belirlendiği deneylerin dördüncü aşamasında ise surfaktan çözeltisi olarak katyonik surfaktan çözeltisi kullanıldı. CDCR, hazırlanan çözelti ile doldurularak sıvı akış hızları 2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.0 lt/dk aralığında, gaz akış hızları da 30; 40; 50; 60; 70; 80 cm³/dk aralığında çalışıldı. Bu akış hızlarında ki çözünmüş oksijen derişimleri ölçölüp eşitlik (4.24)'de yerine konarak k_{La} değerleri bulundu ve bu değerlerin sıvı sirkülasyon hızı ile değişimi Şekil 8.17, 8.18 ve 8.19'da verilmiştir. Bu işlemler 2, 3 ve 4 mm'lik orifisler için aynen tekrar edildi. Şekillerden de görüldüğü gibi; katyonik surfaktan çözeltisi içinde her üç orifisin varlığında sıvı akış hızı artışıyla k_{La} değerleri artış göstermekte ve yüksek sıvı akış hızlarında ise 4 mm'lik orifis hariç gaz-sıvı temas süresi azaldığı için k_{La} değerleri azalmaya başlamıştır. Yüzey gerilimindeki azalmadan dolayı kabarcıkların birleşme eğilimi daha da azdır ve hava-su sistemine göre daha küçük k_{La} değerleri elde edilmiştir.



Şekil 8.17. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-katyonik surfaktan ve 2 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)



Şekil 8.18. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-katyonik surfaktan ve 3 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)

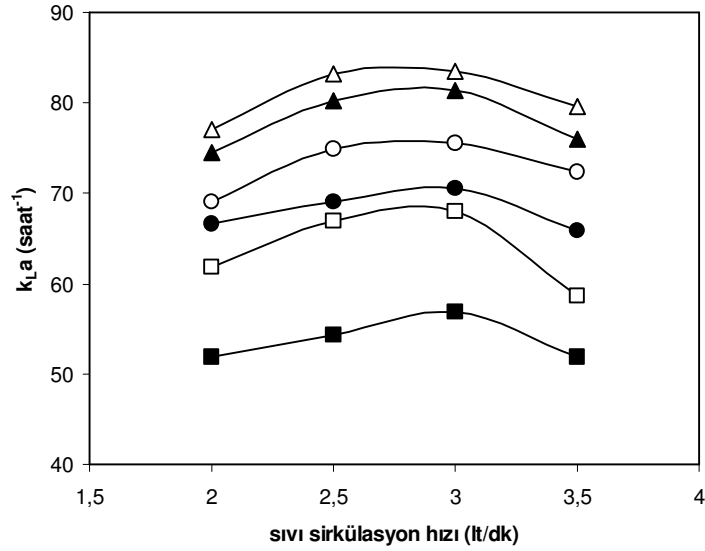


Şekil 8.19. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-katyonik surfaktan ve 4 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)

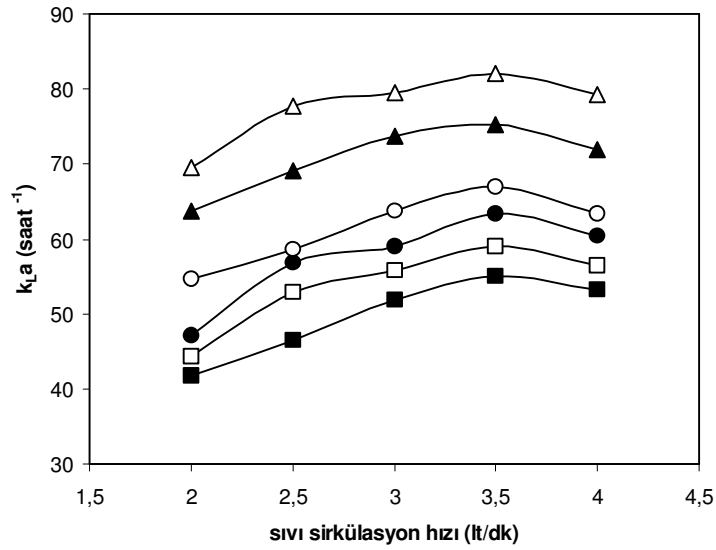
8.2.5. Hava-Non İyonik Surfaktan Sistemi

Hacimsel kütle transfer katsayısının belirlendiği deneylerin beşinci aşamasında ise surfaktan çözeltisi olarak non yonik surfaktan çözeltisi kullanıldı. CDCR, hazırlanan çözelti ile doldurularak sıvı akış hızları 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 lt/dk aralığında, gaz akış hızları da 30; 40;

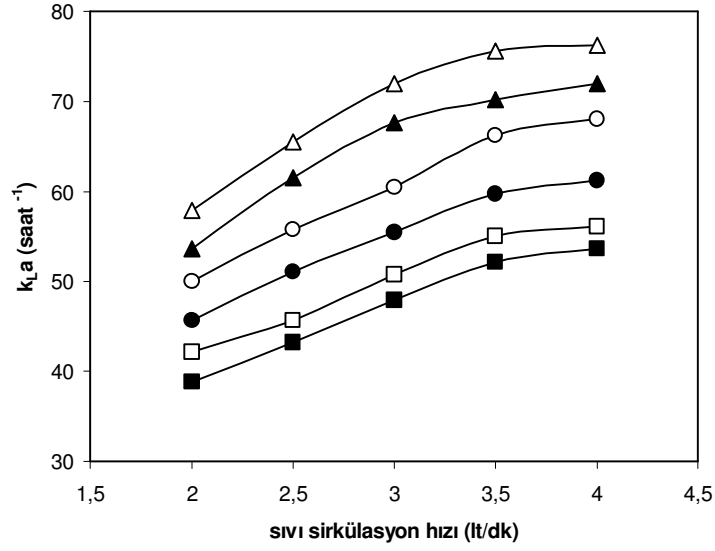
50; 60; 70; 80 cm³/dk aralığında çalışıldı. Bu akış hızlarında ki çözünmüş oksijen derişimleri ölçölüp eşitlik (4.24)'de yerine konarak k_La değerleri bulundu ve bu değerlerin sıvı sirkülasyon hızı ile değişimi Şekil 8.20, 8.21 ve 8.22'de verilmiştir. Bu işlemler 2, 3 ve 4 mm'lik orifisler için aynen tekrar edildi. Şekillerden görüldüğü gibi katyonik surfaktan çözeltisi içinde her üç orifisin varlığında sıvı akış hızı artışıyla k_La değerleri artarken yüksek sıvı akış hızlarında



Şekil 8.20. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-non iyonik surfaktan ve 2 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)



Şekil 8.21. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-non iyonik surfaktan ve 3 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)



Şekil 8.22. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-non iyonik surfaktan ve 4 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)

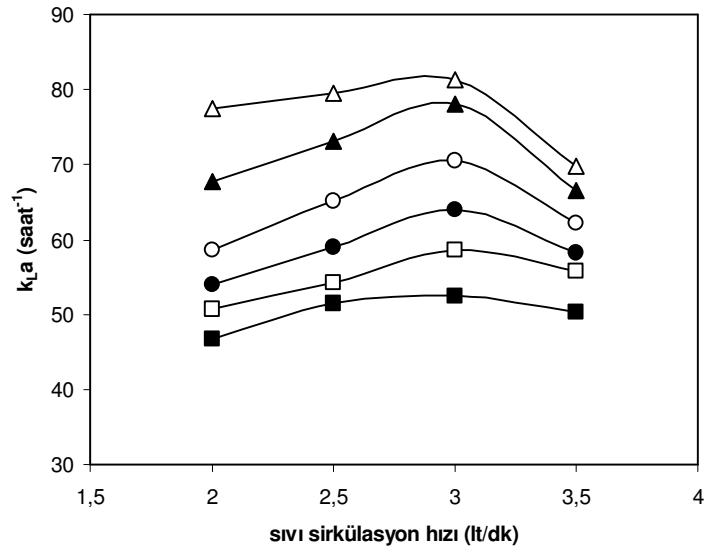
ise 4 mm'lik orifis hariç, gaz-sıvı temas süresi azaldığından k_{La} değerleri azalmaya başlamıştır. Yüzey gerilimindeki azalmadan dolayı kabarcıkların birleşme eğilimi daha azdır ve hava-su sistemine göre daha küçük k_{La} değerleri elde edilmiştir.

8.2.6. Hava-Fermantasyon Sıvısı Sistemi

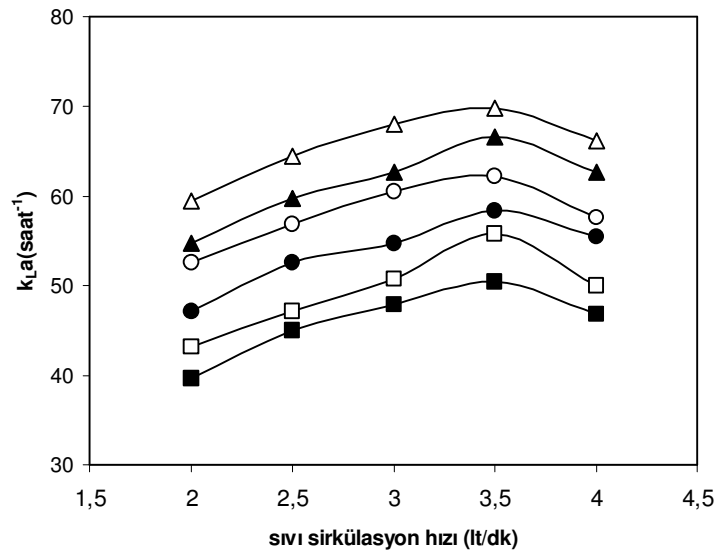
Hacimsel kütle transfer katsayısının belirlendiği deneylerin altıncı aşamasında ise sıvı faz olarak fermantasyon sıvısı kullanıldı. CDCR, hazırlanan çözelti ile doldurularak, sıvı akış hızları 2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.0 lt/dk aralığında, gaz akış hızlarında 30; 40; 50; 60; 70; 80 cm³/dk aralığında çalışıldı. Bu akış hızlarındaki çözünmüş oksijen derişimleri ölçülüp eşitlik (4.24)'de yerine konarak k_{La} değerleri bulundu ve bu değerlerin sıvı sirkülasyon hızı ile değişimi Şekil 8.23, 8.24 ve 8.25'de verilmiştir. Bu işlemler 2, 3 ve 4 mm'lik orifisler için aynen tekrar edildi. Şekillerden görüldüğü gibi fermantasyon sıvısı içinde her üç orifisin varlığında sıvı akış hızı artışıyla k_{La} değerleri bir artış göstermekte olup yüksek sıvı akış hızlarında ise 4 mm'lik orifis hariç, gaz-sıvı temas süresi azaldığından k_{La} değerleri azalmaya başlamıştır. Yüzey gerilimindeki azalmadan dolayı kabarcıkların birleşme eğilimi daha azdır ve hava-su sistemine göre daha küçük k_{La} değerleri elde edilmiştir.

Surfaktanlar hidrofobik uzun kuyruk ve hidrofilik çıkıntılı dairesel kısım olmak üzere iki kısımdan oluşur. Bunlar gaz-sıvı ara yüzeyinde birikirler ve ara yüzey gerilimine karşı büyük

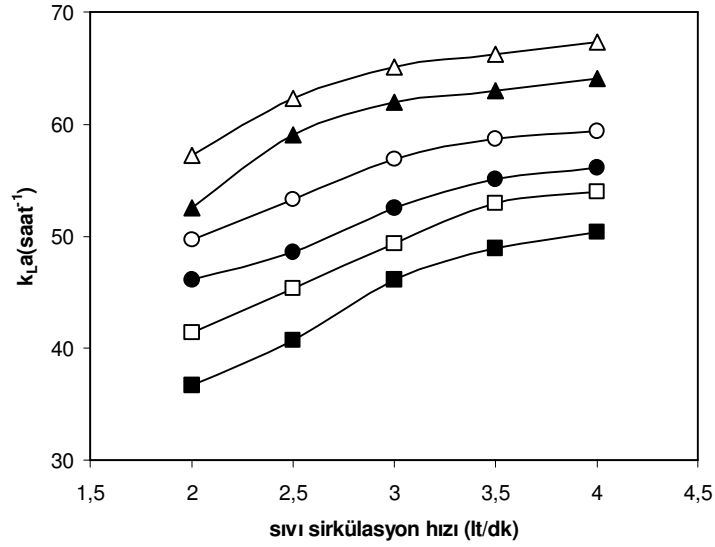
genleşme kuvveti sağlayarak daha düşük ara yüzey gerilimine sebep olurlar (Schramm,1994). Surfaktan ilavesiyle temiz sıvıdaki kabarcığın bütün yüzeyi hareketli olduğundan dolayı daha hızlı yükselirken surfaktan bulunan sıvıda durum çok farklıdır. Surfaktan molekülleri kabarcığa doğru yayılarak orada ara yüzeyde birikir ve aşağı doğru sıkışarak akış sağlanır bu durum



Şekil 8.23. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-fermantasyon sıvısı ve 2 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)



Şekil 8.24. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-fermantasyon sıvısı ve 3 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)

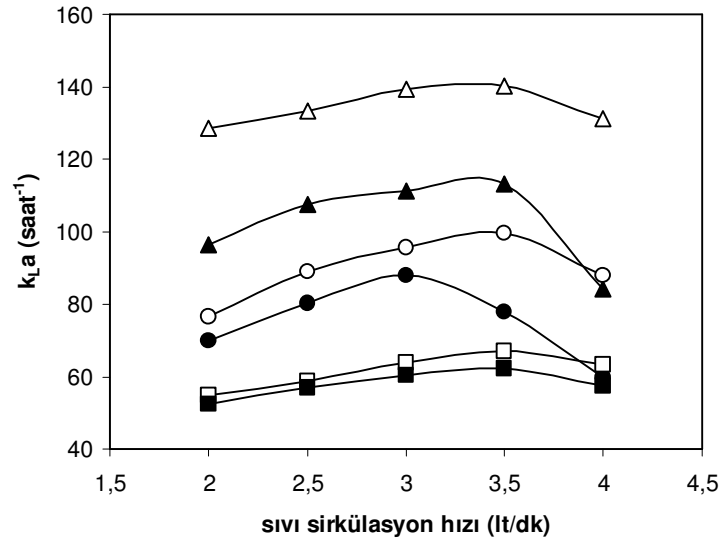


Şekil 8.25. Sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi: Hava-fermantasyon sıvısı ve 4 mm'lik orifis (Gaz akış hızı, cm³/dk : ■: 30, □: 40, ●: 50, ○: 60, ▲: 70, △: 80)

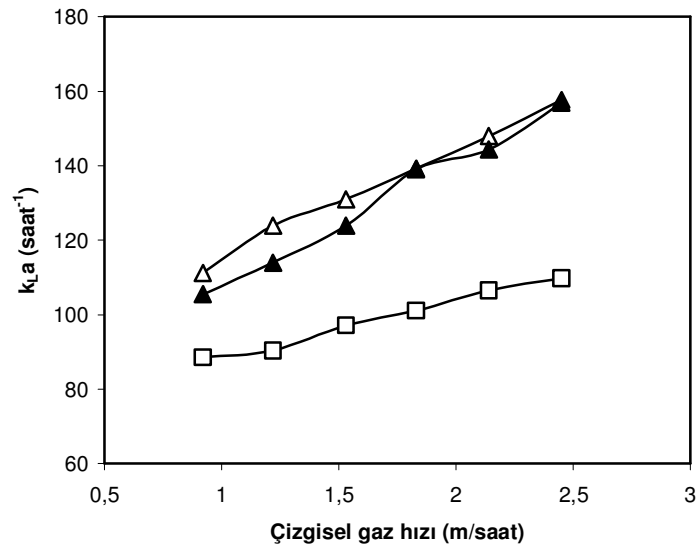
yükselme hızının düşük olmasını sağlar. Oluşan kabarcıklar küçük olduğundan (hava-su için $d_B = 3.840$ mm, hava-butanol için $d_B = 2.467$ mm, hava-anyonik surfaktan için $d_B = 2.055$ mm, hava-katyonik surfaktan için $d_B = 1.543$ mm, hava-non yonik surfaktan için $d_B = 1.322$ mm, hava-fermantasyon sıvısı için $d_B = 1.284$ mm), küçük kabarcıklar için hacimsel kütle transfer katsayısı (k_La), k_L ve a şeklinde düşünüldüğünde, ara yüzey alanı a 'ya göre k_L değerleri penetrasyon veya film teorisine göre küçük olduğundan büyük kabarcıkların kütle transferine katkısı küçük kabarcıklara göre daha büyüktür (Deckwer, 1985). Butanol, surfaktan maddeler ve fermentasyon sıvısı ortamının yoğunluk ve viskozite değerlerinde fazla değişiklik olmamasına rağmen yüzey gerilimindeki azalmadan, oluşan kabarcık boyutunu azalttığından k_La değerleri hava-su sistemine göre daha küçük bulunmuştur. Tüm bu sıvılar için k_La değerlerinin sıvı sirkülasyon hızı ile değişimi Şekil 8.26'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi su için elde edilen k_La değerlerinin hem butanol çözeltisi ve surfaktan maddeler hem de fermentasyon sıvısı için elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Sisteme beslenen gaz hızı ile k_La değerlerinin değişimini görmek amacıyla su, butanol, surfaktan maddeler ve fermentasyon sıvısı için elde edilen değerler Şekil 8.27, 8.28, 8.29, 8.30, 8.31 ve 8.32'de verilmiştir. Gaz hızlarının artışı ile tutulan gaz miktarı arttığından hacimsel kütle transfer katsayıları da artmaktadır. 2 mm'lik orifisde tutulan gaz miktarı fazla olduğundan bu orifis için k_La değerleri daha fazla olup, orifis çapı arttıkça tutulan gaz miktarı azalmakta ve k_La değerleri de bu yönde bir azalma göstermektedir. Hava-su sisteminde olduğu gibi saf

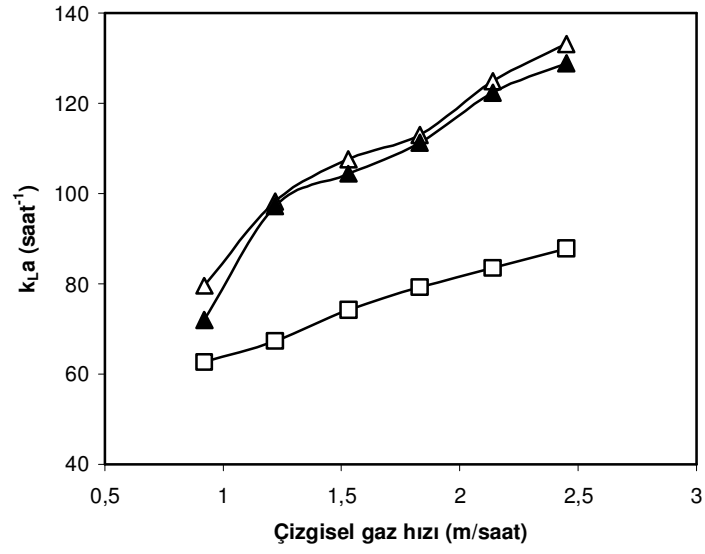
ligandlarda birleşme eğilimi fazla olduğundan, butanol, surfaktan maddeler ve özellikle yüzey gerilimi diğer sıvılara göre daha düşük olan fermantasyon sıvısı gibi sıvılarda ise kabarcıkların birleşme eğilimi azaldığından ve büyük kabarcıkların kütle transferine katkısı, küçük kabarcıklara göre daha yüksek olduğundan hava-su sistemi için k_La değerleri, diğer çözeltilere göre daha büyüktür.



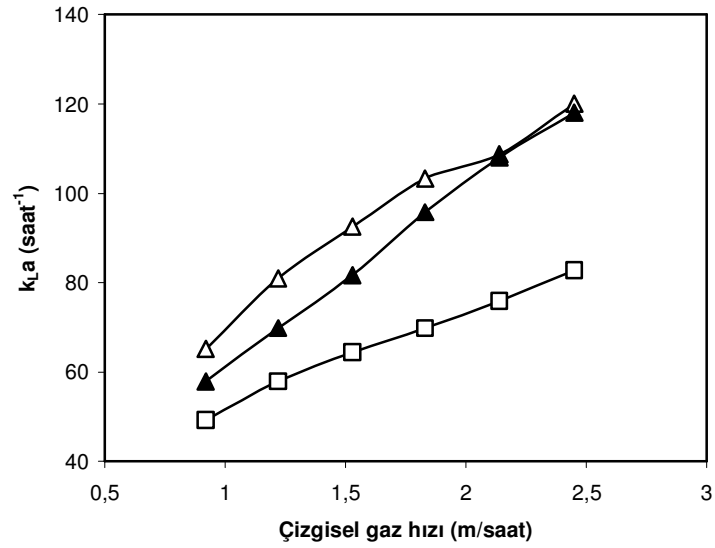
Şekil 8.26. Kullanılan tüm sıvılar için sıvı sirkülasyon hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi : 3 mm'lik orifis ve gaz akış hızı 60 cm³/dk (Δ: su, ▲: butanol, ○: anyonik, ●: katyonik, □: non iyonik, ■: fermantasyon sıvısı)



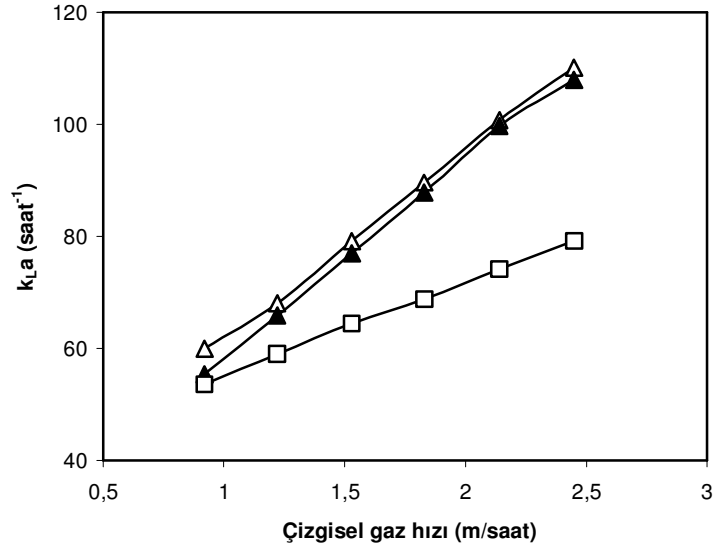
Şekil 8.27. Hava-su sisteminde çizgisel gaz hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi : sıvı akış hızı 3,0 lt/dk (Δ: 2 mm'lik orifis, ▲: 3 mm'lik orifis, □: 4 mm'lik orifis)



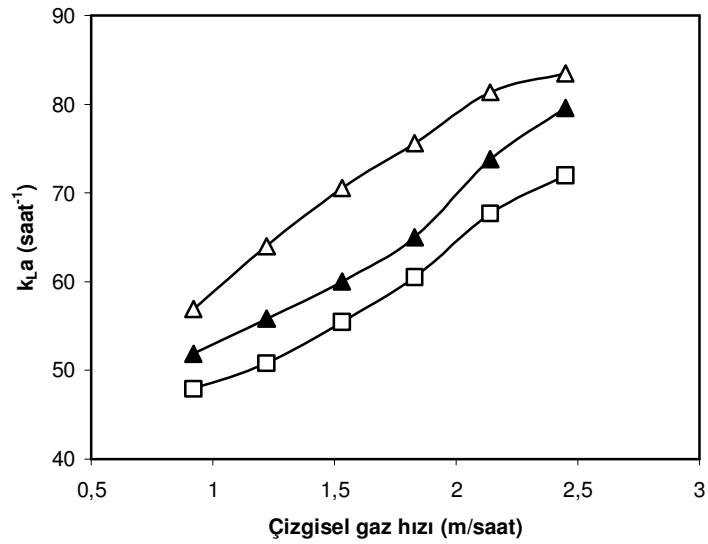
Şekil 8.28. Hava-butanol sisteminde çizgisel gaz hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi : sıvı akış hızı 3.0 lt/dk (Δ: 2 mm'lik orifis, ▲: 3 mm'lik orifis, □: 4 mm'lik orifis)



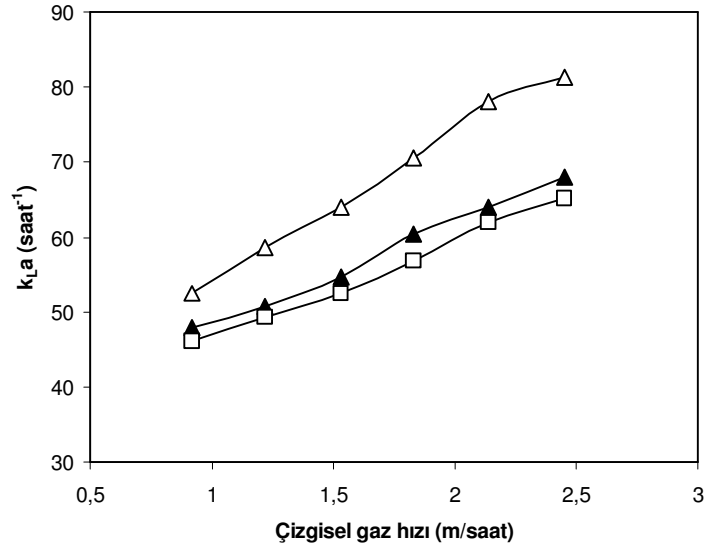
Şekil 8.29. Hava-anyonik surfaktan sisteminde çizgisel gaz hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi : sıvı akış hızı 3.0 lt/dk (Δ: 2 mm'lik orifis, ▲: 3 mm'lik orifis, □: 4 mm'lik orifis)



Şekil 8.30. Hava-katyonik surfaktan sisteminde çizgisel gaz hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi : sıvı akış hızı 3.0 lt/dk (Δ : 2 mm'lik orifis, $\blacktriangle$: 3 mm'lik orifis, $\square$: 4 mm'lik orifis)



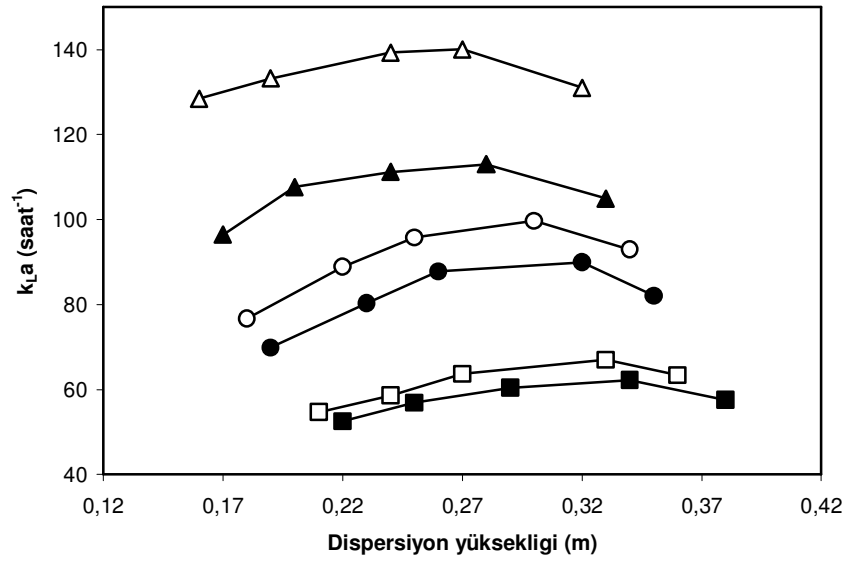
Şekil 8.31. Hava-non iyonik surfaktan sisteminde çizgisel gaz hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi : sıvı akış hızı 3.0 lt/dk (Δ : 2 mm'lik orifis, $\blacktriangle$: 3 mm'lik orifis, $\square$: 4 mm'lik orifis)



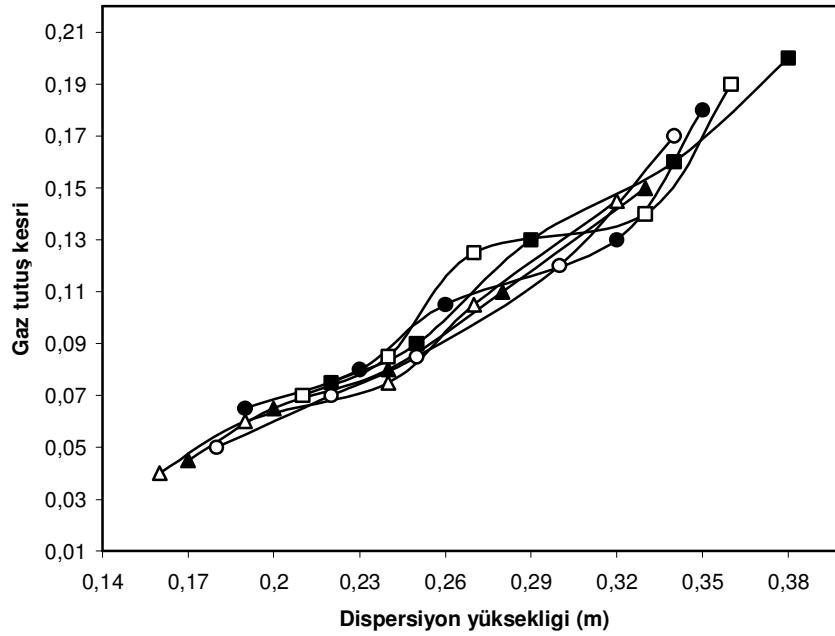
Şekil 8.32. Hava-fermantasyon sıvısı sisteminde çizgisel gaz hızının kütle transfer katsayısı üzerine etkisi : sıvı akış hızı 3.0 lt/dk (Δ : 2 mm'lik orifis, $\blacktriangle$: 3 mm'lik orifis, $\square$: 4 mm'lik orifis)

8.3. Dispersiyon Yüksekliği

Dinamik oksijen absorpsiyon tekniğiyle bulunan k_{La} değerleri, genel olarak dispersiyon yüksekliğinin artmasıyla artmaktadır yani kolonun yüksekliği boyunca dispersiyon yüksekliği 0.16 m için k_{La} değeri, hava-su sisteminde ve 3 mm'lik orifis kullanıldığı durumda 129 saat⁻¹ iken bu değer aynı sistemde dispersiyon yüksekliği 0.27 m için 140 saat⁻¹'dir. Dispersiyon yüksekliğinin kütle transfer katsayısı üzerine etkisi Şekil 8.33'de verilmiştir. Ancak bu artış dispersiyon yüksekliğinin belirli bir değerine kadar devam etmektedir, daha sonra dispersiyon yüksekliğindeki artışla kolonun tamamen kabarcıkla doluşması sonucunda küçük kabarcıkların sürüklenerek sistemi terk etmesi ve kabarcıkların sıvıya temas süresi ve alanı azaldığından k_{La} değerleri düşmeye başlamıştır. Bu düşüş 2 ve 3 mm'lik orifis için aşırı bir jet akış sağladığından 3.5 lt/dk'lık sıvı akış hızından sonra başlamıştır. 4 mm'lik orifis için ise kabarcık çapı büyüdüğünden ve aşırı bir dispersiyon olmamasından dolayı k_{La} değerlerinde fazla azalma olmamıştır. Su için dispersiyon yüksekliklerine karşı elde edilen k_{La} değerleri butanol, surfaktan maddeler ve fermentasyon sıvısı için elde edilen değerlerden daha yüksektir. Yani çözeltilerin yüzey gerilimleri azaldıkça k_{La} değerlerinde bir azalma meydana gelmektedir. Dispersiyon yüksekliğinin gaz tutuş kesrine göre değişimi Şekil 8.34'de verilmiştir. Dispersiyon yüksekliğinin artışıyla gaz tutuş kesrinin çok belirgin bir şekilde arttığı grafikten de görülmektedir.



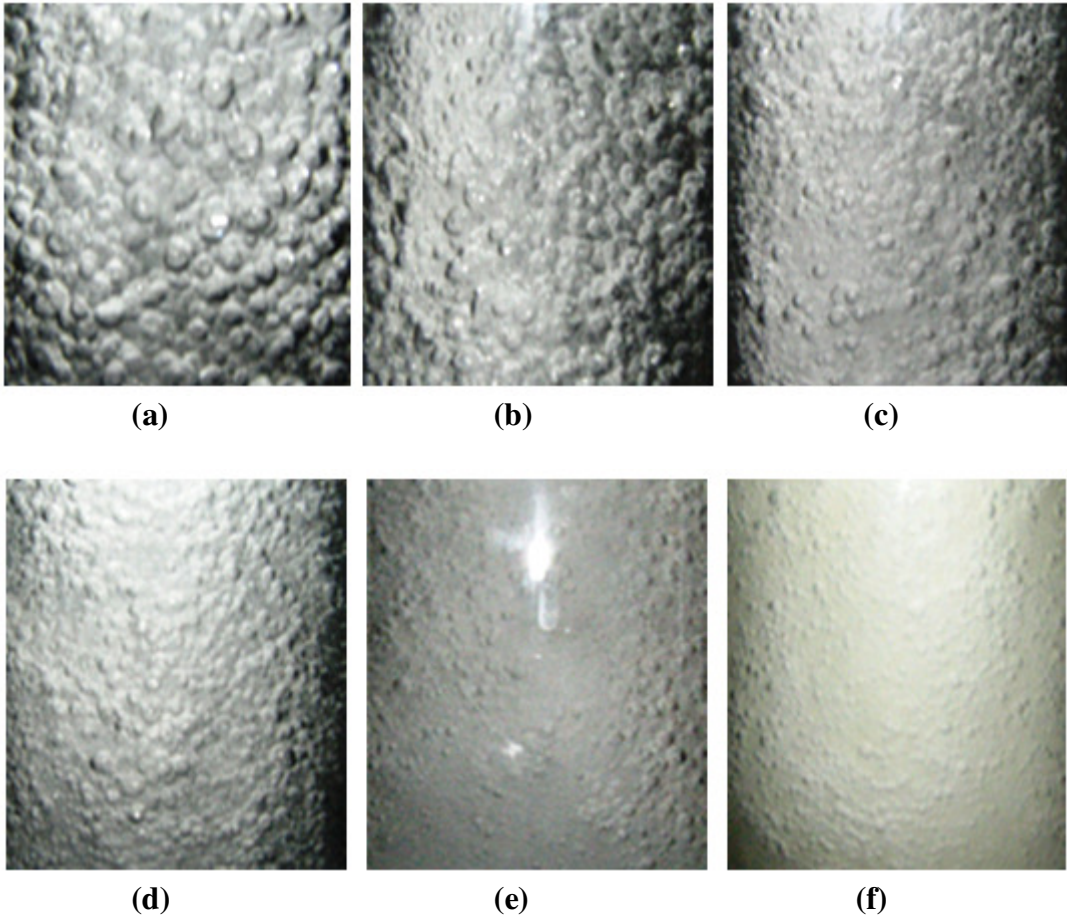
Şekil 8.33. Kullanılan tüm sıvılar için dispersiyon yüksekliğinin kütle transfer katsayısı üzerine etkisi (Δ: su, ▲: butanol, ○: anyonik, ●: katyonik, □: non iyonik, ■: fermantasyon sıvısı)



Şekil 8.34. Kullanılan tüm sıvılar için dispersiyon yüksekliğinin gaz tutuş kesri üzerine etkisi (Δ: su, ▲: butanol, ○: anyonik, ●: katyonik, □: non iyonik, ■: fermantasyon sıvısı)

8.4. Ara Yüzey Alanı (a)

Sıvı hacminin yardımıyla ara yüzey alanı (a), $a = 6\varepsilon_G / d_B$ bağıntısıyla bulundu. Bağıntıdan görüldüğü gibi a , gaz tutuş kesri ε_G ve ortalama kabarcık çapı d_B 'e bağlı olarak değişmektedir. Kabarcık çapı yüzey gerilimi, viskozite, yoğunluk, iyonik güç gibi sıvı özelliklerine bağlıdır. Deneylerde kullandığımız sıvıların fermantasyon sıvısı hariç diğer sıvıların viskozite ve yoğunluk değerleri çok küçük bir değişim göstermekte iken yüzey gerilim değerleri daha fazla değişmektedir. Dolayısı ile kabarcık çapı oluşumunda yüzey geriliminin daha çok etkili olduğu görülmektedir. Bu işlem için önce deneylerde kullandığımız çözeltilerin 3 mm'lik orifis kullanılarak hava akış hızının 60 cm³/dk ve sıvı akış hızının 3.5 lt/dk olduğu durumdaki kabarcık görüntülerinin dijital fotoğraf makinasıyla fotoğrafları çekildi (Şekil 8.35).



Şekil 8.35. CDCR'da kabarcıkların görüntüsü: (a) Hava-su sistemi, (b) Hava-butanol sistemi, (c) Hava-amonyum lauril sülfat sistemi, (d) Hava-alkil benzil dimetil amonyum klorür sistemi, (e) Hava-triton X-100 sistemi, (f) Hava-fermantasyon sıvısı sistemi

Çekilen bu kabarcık görüntüsünden 2 cm²'lik kesit alınarak bu alana düşen kabarcıkların çapları ölçülüp ortalaması alınarak ortalama kabarcık çapı d_B bulundu. Daha sonra hem bu değerler hem de hava ve sıvı akış hızındaki gaz tutuş kesri değerleri kullanılarak $a = 6\epsilon_G / d_B$ bağıntısından ara yüzey alanı a bulundu. Bulunan d_B değerlerinden de görüldüğü gibi kullanılan sıvının yüzey gerilimi azaldıkça oluşan kabarcıkların çapı da azalmaktadır ve özellikle en düşük yüzey gerilimine sahip olan fermantasyon sıvısında oluşan kabarcıklar en düşük değere sahiptir. Kabarcık çapındaki azalmadan dolayı ara yüzey alanı a 'da bir artış göstermektedir. Kullandığımız çözeltiler için, CDCR'da kabarcık çapları (d_B) ve a değerleri Tablo 8.2'de verilmektedir.

Tablodan da görüldüğü gibi kabarcık çapı küçüldükçe ara yüzey alanı a artmaktadır. Büyük kabarcıklar durumunda a 'nın küçük olması, sıvı fazın kütle transfer katsayısı k_L 'nin de büyük olması demektir böylece $k_L a$ değeri de büyüktür denir. Çok küçük kabarcıklar durumunda ise a 'nın değeri artmakta ve k_L değeri küçük olduğundan $k_L a$ değeri de küçüktür ayrıca küçük kabarcıklar katı partikül gibi davrandığından dolayı kütle transferine katkısı da azdır.

Sardeing ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada kabarcık kolonda kütle transfer parametreleri üzerine surfaktanların etkisi üzerine yaptıkları çalışmada kullanılan sıvılar için kabarcık çapı değişimini d_B musluk suyu > d_B anyonik > d_B katyonik > d_B non iyonik olarak buldular.

Painmanakul ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada küçük ölçekli kabarcık kolonda, kabarcık oluşumu, ara yüzey alanı ve kütle transfer parametrelerine ($k_L a$ ve k_L) surfaktanların etkisini incelediler ve düşük gaz akış hızlarında anyonik ve katyonik surfaktan çözeltilerinde elde edilen kabarcık çapı musluk suyu kullanılarak elde edilen kabarcıklardan daha küçük, ara

Tablo 8.2 Kullanılan sistemlerin d_B ve a değerleri (3 mm'lik orifis ve hava akış hızı 60 cm³/dk, sıvı akış hızı 3.5 lt/dk)

Sistem	$d_B(\text{mm})$	$a(\text{m}^2/\text{m}^3)$
Hava-su	3.840	182
Hava- butanol	2.467	280
Hava- anyonik surfaktan	2.055	380
Hava- katyonik surfaktan	1.543	525
Hava- non iyonik surfaktan	1.322	635
Hava- fermantasyon sıvısı	1.284	678

yüzey alanı gaz akış hızı ile lineer olarak artarken surfaktan kullanıldığında elde edilen ara yüzey alanının su için elde edilen değerden daha büyük, k_La değerlerinin gaz akış hızıyla artarken surfaktan çözeltisi kullanıldığında elde edilen k_La değerlerinin ise su için elde edilen değerlerden daha küçük olduğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmalar ve deneysel olarak bulduğumuz değerler uyum içindedir.

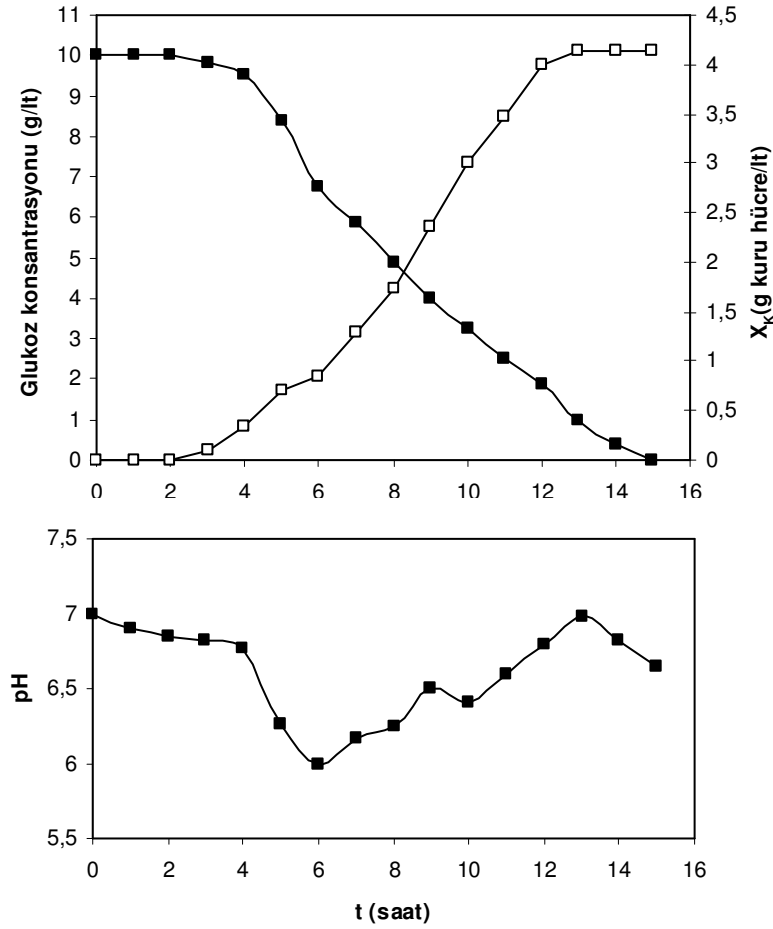
8.5. Bakteri Üretim Deneyleri

B.amyloliquefaciens mikroorganizmasının üretilmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda sisteme 10 g/lt glukoz, 1 g/lt bakteriyolojik pepton, 1 g/lt yeast ekstrakt, 1 g/lt KH_2PO_4 , 0.5 g/lt $MgSO_4.7H_2O$, 0.114 g/lt $CaCl_2.2H_2O$ ve 0.5 ml/lt köpük giderici içeren fermentasyon ortamı (FO) sıvı olarak kullanıldı. Aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktörü buharla sterillendikten sonra önceden sterillenmiş fermentasyon sıvısı aseptik koşullardaki aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktörünün besleme tankına ilave edildi. Sistemden örnek alma ve analiz işlemleri aseptik koşulları bozmayacak şekilde gerçekleştirildi.

8.5.1. *Bacillus amyloliquefaciens*'in Üretilmesi Çalışmaları

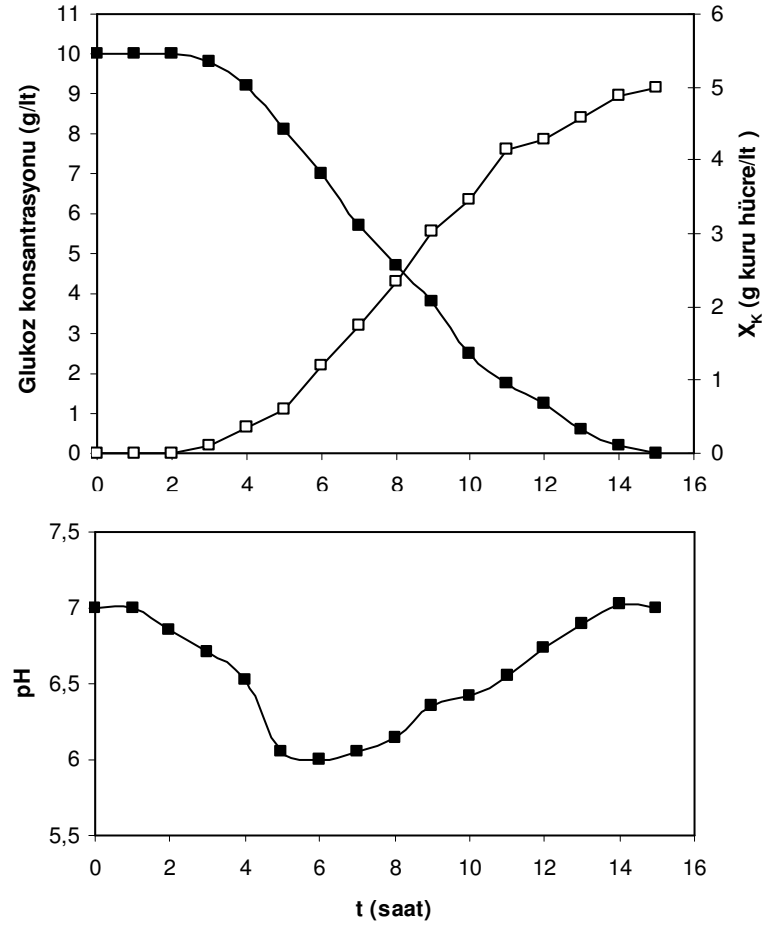
α -Amilaz üretiminde kullanılan *B. amyloliquefaciens* bakterisinin CDCR'da üretimi çalışmalarında fermentasyon ortamı steril koşullarda ilave edildikten sonra fermentasyon ortamının sistem içerisinde sirkülasyonu sırasında gaz çıkışı sağlanarak kolon tamamen FO ile dolduruldu ve ortam sıcaklığı soğutma ceketi kullanılarak 37°C'ye ayarlandıktan sonra tank %10 (v/v) oranında aşı bakteri ile aşılandıktan sonra gaz ve sıvı akış hızları ayarlandı (2.5 lt/dk sıvı akış hızı ve 200 ml/dk gaz akış hızı). Filtreden geçirilen steril hava ve mikroorganizma hücrelerini içeren FO, 2.0 mm çapında kolonun tepesindeki orifisten aynı anda kolona beslendi. Farklı zaman aralıklarında ortamdaki çözünmüş oksijen derişimleri kaydedilerek; pH, mikroorganizma ve glukoz derişimleri tayini için örnekler alındı. Daha sonra aynı işlemler 3, 4 mm'lik orifisler ve 3 mm'lik orifiste farklı glukoz miktarları kullanılarak yapılan çalışmalarda tekrar edildi.

B. amyloliquefaciens'in 2 mm orifis kullanılarak 10 g glukoz derişiminde, 37°C sabit sıcaklık, 2.5 lt/dk sıvı ve 200 cm³/dk hava akış hızlarındaki deneysel çalışmalarda glukoz konsantrasyonu, biokütle ve pH değerinin zamanla değişimi Şekil 8.36'da verilmiştir. Bakteri hücreleri 4 saatlik adaptasyon (lag) süresi sonunda ortama uyum sağlamış; logaritmik (üssel) üreme evresinin sonunda (13 saat) mikroorganizma derişimi 4.142 g kuru hücre/lt'ye



Şekil 8.36. 2 mm'lik orifis kullanılarak yapılan fermentasyon esnasında glukoz konsantrasyonu, biokütle ve pH'ın zamanla değişimi. (beyaz işaretler ikinci eksene aittir).

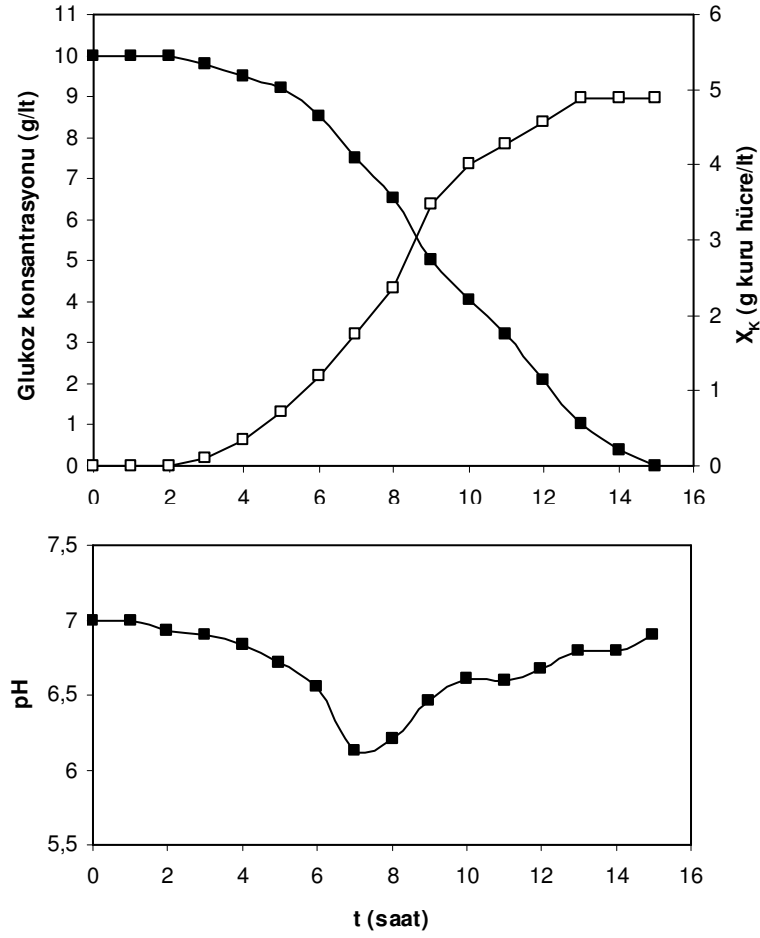
ulaşmıştır. Ayrıca ortamda bulunan glukoz miktarı 14-15 saatte hücreler tarafından tamamen tüketilmiştir. Glukoz tüketim hızı 0.414 g kuru hücre/g glukoz olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde 3 ve 4 mm'lik orifis kullanılarak *B. amyloliquefaciens*'in 10 g glukoz derişiminde, 37°C sabit sıcaklık, 2.5 lt/dk sıvı ve 200 cm³/dk hava akış hızlarındaki deneysel çalışmalarda glukoz konsantrasyonu, biokütle ve pH değerinin zamanla değişimi Şekil 8.37 ve Şekil 8.38'de verilmiştir. 3 mm'lik orifisde logaritmik (üssel) üreme evresinin sonunda (13 saat) mikroorganizma derişimi 5.00 g kuru hücre/lt, 4 mm'lik orifisde ise, (13 saat) 4.873 g kuru hücre/lt olarak elde edilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi maksimum kuru hücre miktarı 3 mm'lik orifis kullanılarak elde edildiği için 3 mm'lik orifisin 2 ve 4 mm'lik orifise göre kullanımının daha avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır. 3 mm orifis kullanılarak farklı glukoz derişimlerinde biokütle, glukoz ve pH'ın zamanla değişimi Şekil 8.39'da verilmiştir.



Şekil 8.37. 3 mm'lik orifis kullanılarak yapılan fermentasyon esnasında glukoz konsantrasyonu, biokütle ve pH'ın zamanla değişimi (beyaz işaretler ikinci eksene aittir).

Glukoz miktarının etkisini incelemek amacıyla, 7.5, 10, 12.5 g glukoz kullanılarak yapılan deneylerde en fazla kuru hücre 12.5 g glukoz kullanılarak elde edilmesine rağmen, süre bakımından en uygun miktar 10 g glukoz kullanılarak elde edildiği için yani 10 g glukoz kullanılarak tüketilen glukoz konsantrasyonunun, 12.5 g glukoz miktarına göre daha az sürede olması, karbon kaynağı olarak 10 g/lt glukoz kullanılmasının daha uygun olduğunu göstermiştir.

Tanyıldızı (2005) çeşitli bakteri türleri ile farklı ortam ve çalışma şartlarında α -amilaz üretimi için *B. amyloliquefaciens* bakterisini ve karbon kaynağı olarak da glukozu kullanarak yaptığı deneysel çalışmasında, ortama ilave edilen glukozun artmasıyla biokütle konsantrasyonunun arttığını ancak yüksek (15 g/lt) glukoz konsantrasyonunda enzim



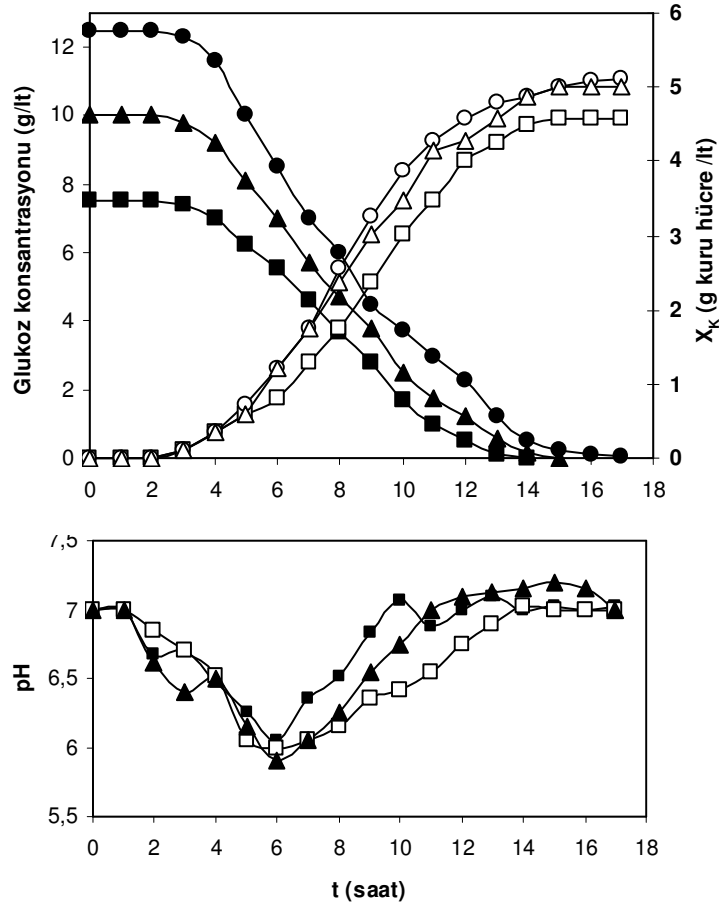
Şekil 8.38. 4 mm'lik orifis kullanılarak yapılan fermentasyon esnasında glukoz konsantrasyonu, biokütle ve pH'ın zamanla değişimi. (beyaz işaretler ikinci eksene aittir).

üretiminin azaldığını ve en uygun enzim aktivitesinin 10 g/L glukoz konsantrasyonunda elde edildiğini yaptığı çalışmada bulmuştur.

Mikroorganizmanın üreme hızının mikroorganizma derişimi ile değişiminin doğrusallaştırılmış şekli; eğimi μ ve kayması $\ln x_0$ olan bir doğru denklemdir. 3 mm orifis ve 10 g glukoz kullanılıp, zamana bağlı olarak üretilen *B. amyloliquefaciens*'in üreme eğrisinin, logaritmik faza ait olan kısımdan özgül üreme hızı (μ) 0.310 saat⁻¹, x_0 ise 0.151 g/L olarak bulunmuştur.

pH ise üç farklı glukoz miktarında da 6 ile 7 arasında sabit bir aralıkta değişim göstermiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ortam pH'sı belli bir değere düşüp sonra yükselmiş ve pH 6-7 aralığında sabit kalmıştır.

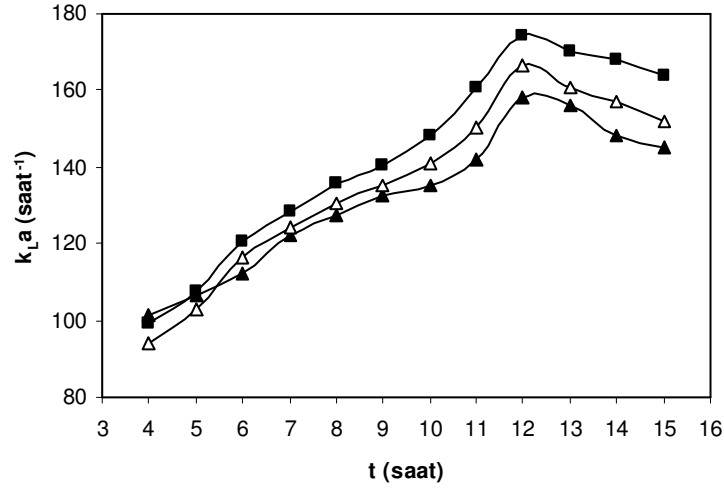
Aerobik proseslerde oksijen transferi, ürün verimi ve seçimliliğini etkileyen önemli bir parametredir. Bir biyoproseste oksijen gereksinimi ve transfer hızı, mikroorganizma türüyle, biyodönüşüm ortamının fiziksel özelliği ve kullanılan reaktörün konfigürasyonu ile ilgilidir.



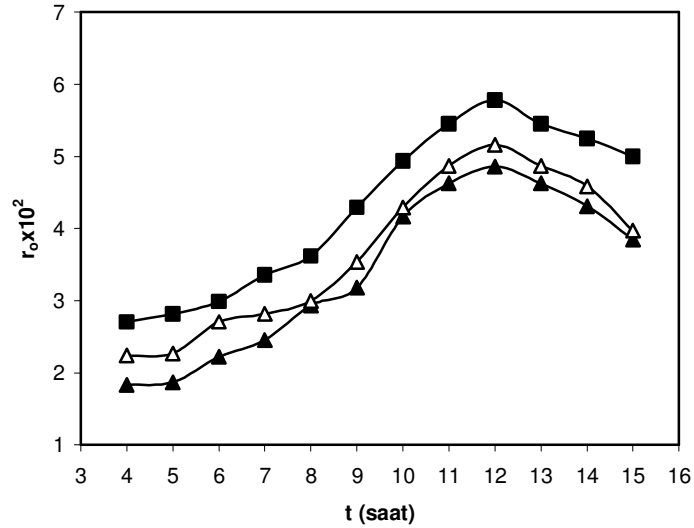
Şekil 8.39. 3 mm'lik orifis kullanılarak yapılan fermantasyon esnasında 3 farklı glukoz konsantrasyonu, biokütle ve pH'ın zamanla değişimi. (■: 7.5 g/Lt, ▲: 10 g/Lt, ●: 12.5 g/Lt, beyaz işaretler ikinci eksene aittir).

Reaktöre beslenen oksijen/hava hızı ve sıvı akış hızı önemli işlem parametreleridir. Ayrıca CDCR'da kullanılan orifis metre ve bunların çapları, hem oksijen transferinde hem de jet akış ile meydana gelen kabarcık dispersiyonunun fermantasyon ortamında yeterli karıştırmayı sağlaması açısından da önemi vardır.

Oksijen transfer parametreleri; sıvı hacim kütle transfer katsayısı k_La ve mikroorganizma oksijen tüketim hızı r_o mikroorganizma üretim prosesinin farklı zamanlarında bulunmuştur. Sıvı hacim kütle transfer katsayısı k_La ve mikroorganizma oksijen tüketim hızı r_o 'ın değişimleri Şekil 8.40 ve 8.41'de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi hem sıvı hacim kütle transfer katsayısı k_La hem de mikroorganizma oksijen tüketim hızı r_o değerlerinde genel olarak artış görülmektedir. k_La ve r_o değerleri mikroorganizmanın üstel büyüme fazında en yüksek değere ulaşmış 12. saatten sonra azaldığı görülmüştür. Mikroorganizma konsantrasyonundaki artışla oksijen tüketim hızı artmış, aktif üremenin azaldığı zamandan



Şekil 8.40. Üç farklı orifis için mikroorganizma üremesi sırasında hacimsel kütle transfer katsayısı k_{La} 'nın zamanla değişimi (Sıvı akış hızı: 2.5 lt/dk, gaz akış hızı :200 cm³/dk ; ▲: 2 mm, ■: 3 mm, △: 4 mm)



Şekil 8.41. Üç farklı orifis için mikroorganizma üremesi sırasında oksijen tüketim hızı r_o 'ın zamanla değişimi (Sıvı akış hızı: 2.5 lt/dk, gaz akış hızı :200 cm³/dk ; ▲: 2 mm, ■: 3 mm, △: 4 mm)

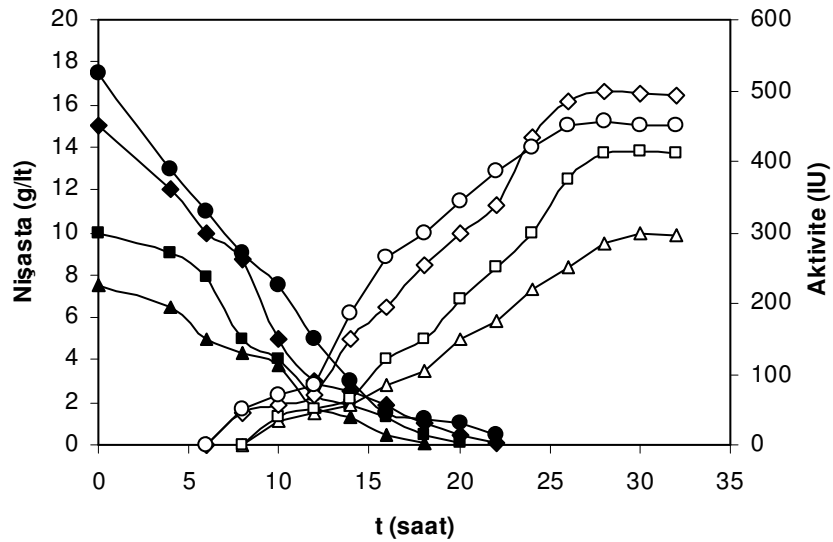
(sabit evre) sonra azalma gözlenmiştir. Fermantasyon ortamındaki oksijenin bir kısmı mikroorganizma hücreleri tarafından tüketildiğinden ortamdaki çözünmüş oksijen derişimi için sürücü güç artmakta dolayısıyla aktif üreme bölgesinde k_{La} değerleri artmaktadır. Sabit evrede aktif haldeki mikroorganizma derişimi azaldığından tüketilen oksijenin azalması sonucu k_{La} ve r_o değerleri azalma göstermektedir.

8.6. α -Amilaz Üretim Deneyleri

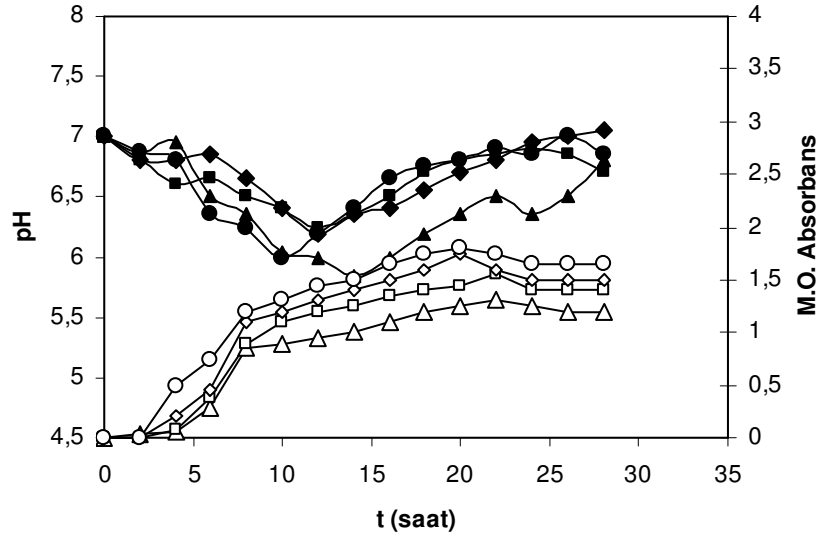
Deneylerin bu bölümünde ise *B. amyloliquefaciens* bakterisi kullanılarak aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktöründe α -amilaz üretimi çalışılmıştır. Çalışmalarda karbon kaynağı olarak nişasta içeren 15 g/lt nişasta, 2.5 g/lt pepton, 1 g/lt yeast ekstrakt, 1 g/lt KH_2PO_4 , 0.5 g/lt $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 0.114 g/lt $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fermantasyon ortamı kullanıldı. Ortam bileşimi enzim üretimini etkileyen önemli faktörlerdendir. Ortam bileşenleri içerisinde karbon kaynağı ortam maliyetinin yaklaşık %60-80'ni oluşturmaktadır (Rehm, 1987).

Nişastanın bakteri üremesi ve α -amilaz üretimi için çok önemli olduğu ve belli nişasta konsantrasyonu ile hem bakteri büyümesinin hem de enzim üretiminin artırılacağı belirtilmektedir. Bu konsantrasyonun üzerine çıkıldığında bakteri gelişimi ve enzim üretiminin inhibisyona uğrayacağı belirtilmektedir (Srivastana, 1987).

Farklı konsantrasyonlarda (7.5, 10, 15 ve 17.5 g/lt) nişasta kullanılarak deneyler yapılmış ve sonuçlar Şekil 8.42 ve 8.43'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi düşük nişasta konsantrasyonlarında ortamda bulunan karbon kaynağı yetersiz kalmakta, sonuç olarak ta biyokütle ve enzim üretimi düşük olmaktadır. Maksimum enzim üretimi (500 IU) 15 g/lt nişasta kullanılan fermantasyon ortamında elde edilmiştir. Daha yüksek nişasta konsantrasyonu içeren ortamda ise maksimum enzim üretiminde önemli bir değişim olmazken, biyokütle konsantrasyonunun arttığı belirlenmiştir.



Şekil 8.42. Farklı nişasta konsantrasyonlarında enzim aktivitesi ve nişasta konsantrasyonunun zamanla değişimi. (▲: 7.5 g/lt, ■: 10 g/lt, ◆: 15 g/lt, ●: 17.5 g/lt nişasta, beyaz işaretler 2. eksene aittir).



Şekil 8.43. Farklı nişasta konsantrasyonlarında pH ve bakteri büyümesinin zamanla değişimi . (▲: 7.5 g/Lt, ■: 10 g/Lt, ♦: 15 g/Lt, ●: 17.5 g/Lt nişasta, beyaz işaretler 2. eksene aittir).

Nişasta konsantrasyonunun fermentasyon süresince düşmesi, fermentasyonun ilk aşamasında itibaren α -Amilaz üretiminin olduğunu göstermektedir. Ancak aktivitenin ölçüldüğü yöntem göz önüne alınınca, fermentasyon ortamında yüksek konsantrasyonda nişasta içeren ortamlarda düşük enzim aktiviteleri belirlenmemektedir. Nişasta tamamen tükendikten sonra enzim üretimindeki artış dikkati çekmektedir. Burada, nişasta mikroorganizma tarafından salgılanan α -amilaz ile hidrolizlenerek daha düşük moleküllere dönüştürülmüştür. Bu aşamayı takip eden analizde (20-25. saatlerde) enzim üretimindeki artış, oluşan bu ürünlerin enzim oluşumunda indüktör olarak davranmasıyla açıklanabilir (Sarıkaya, 1995). Durağan evrede maksimuma ulaşan enzim üretiminin bu noktadan sonra sabit kaldığı görülmüştür. Yüksek nişasta konsantrasyonlarında (15, 17.5 g/Lt) yapılan ilk analizde nişasta konsantrasyonlarında gözlenen hızlı düşüşe ise nişastanın fermentasyon ortamında tamamen çözünmemesi ve sterilizasyon sonrası oluşan sıcaklık farkından dolayı çökmesiyle açıklanabilir.

Sarıkaya (1988) ve Yıldız (1993) yapmış oldukları çalışmada maksimum enzim üretiminin logaritmik evrenin sonlarında ve durağan evrenin başlarında olduğunu belirtmişlerdir. Karbon kaynağı olarak nişastanın kullanıldığı ortamlarda maksimum enzim üretimine, durağan evrenin sonlarında ulaşılmaktadır. Bu sonuç kullanılan ortamın farklılığından kaynaklanabilir.

9. DENEY SONUÇLARI KULLANILARAK YENİ KORELASYON ELDESİ

Gaz-sıvı temas sistemleri için gaz tutuş kesri ve sıvı tarafın hacimsel kütle transfer katsayısını tahmin etmek için bir seri deneysel ve yarı deneysel korelasyonlar ileri sürülmüştür. Bununla ilgili çalışmalarda Öztürk vd (1987) ve Sotelo vd. (1994) tarafından yapılan çalışmalarda; bu korelasyonlar arasında sıvıların fiziksel özellikleri kadar gaz ve sıvı fazın hızı, gaz dağıtıcının tipi ve geometrik boyutunun çeşitliliğinden dolayı önemli ölçüde farklar görülmüştür. Birlikte ve ters, gaz-sıvı akış kolonları için bazı korelasyonlar önerilmesine rağmen aşağı doğru birlikte akışlı kolonda gaz tutuş kesri ve kütle transfer katsayısı için farklı gaz ve sıvı besleme hızı kullanıldığından dolayı uygun eşitlikler yok denecek kadar azdır. Bu sebepten böyle bir sistemden elde edilen deneysel verileri kullanarak, CDCR için korelasyonlar türetmek anlamlı olacaktır.

Sıvı fazın tekrar beslendiği kabarcık kolonlarda gaz tutuş kesri ve hacimsel kütle transfer katsayısı için çizgisel gaz hızının, kullanılan gaz ve sıvı özelliklerinin bir fonksiyonu olarak aralarında bir ilişki kurulabilir. Kara vd. (1982) gaz tutuş kesri ile gaz ve sıvının Reynold sayısındaki çizgisel hızlar arasında ilişki kurarlarken Wang ve Fan (1979), Chen vd. (1996) ve Huynh vd. (1991) gaz ve sıvı çizgisel hızları ile gaz tutuş kesri arasında ilişki kurmuşlardır.

Deckwer vd. (1983) kısmen düşük sıvı hızlarında ($U_L \leq 0.03$ m/s) çizgisel gaz hızı ile hacimsel kütle transfer katsayısı arasında bir ilişki kurmuştur. Aynı sıvı hızlarında Akita ve Yoshida (1973), ve Koide vd. (1984) hacimsel kütle transfer katsayısı ile gaz tutuş kesri ve sıvının fiziksel özellikleri arasında ilişki kurmuşlardır.

Bazı araştırmacılar, gaz tutuş kesri ve hacimsel kütle transfer katsayısı için sıvı yüzey geriliminin ve çalışma şartlarının fonksiyonu olarak eşitlik önermişlerdir. Fakat CDC için genel eşitlik bulunmamasına rağmen birkaç farklı çözümler için korelasyonlar elde edilmiştir.

Yüzey gerilimi, viskozite ve kabarcıkların birleşme derecesini içeren sıvı özellikleri ile gaz-sıvı temasını içeren endüstriyel proseslerde sıkça karşılaşıldığından, aşağı doğru birlikte akışlı temas kolonunda hidrodinamik ve kütle transfer özellikleri üzerine sıvı fiziksel özelliklerinin etkisini en iyi şekilde anlamak, böyle kolonların muhtemel uygulamalarını değerlendirmek için yararlı olmaktadır.

Bu amaçla yapılan korelasyon denemelerinde, sıvı fazın sirküle edildiği kabarcık kolonlarda gaz tutuş kesri ve hacimsel kütle transfer katsayısını içeren korelasyonlarında birim kolon hacmi başına güç girişi (P/V) kullanıldı. Dutta ve Raghavan (1987) ve Kazuaki vd. (2001) P/V ile hem gaz tutuş kesri hem de hacimsel kütle transfer katsayısı arasında ilişki kurarlarken, Weisweiler ve Rosh (1978) ve Wachsmann vd. (1984) P/V ile gaz tutuş kesri arasında bağlantı

kurmuşlardır. Ayrıca Laari vd. (1997) gaz tutuş kesri ve hacimsel kütle transfer katsayısı için buldukları eşitliklerde kritik güç girişini yaklaşık olarak 2000 W/m³ kullandılar.

Aşağı doğru birlikte akışlı kolonlarda gaz tutuş kesri ve hacimsel kütle transfer katsayısı için çizgisel gaz hızı ve orifis çapını içeren en uygun genel eşitlik aşağıdaki gibi bulunabilir.

$$\varepsilon_G = k(P/V)^1 U_G^m \quad (9.1)$$

$$k_L a = k(P/V)^1 U_G^m \quad (9.2)$$

Bu eşitliklerde gaz tutuş kesri ve hacimsel kütle transfer katsayısı direkt olarak sıvı akış hızı ve orifis çapı ile bağlantılı değildir ancak bu ifadeler güç terimi içerisinde bulunmaktadır.

Birim hacim başına güç girişi kabarcık kolondaki sıvı hacmi ve orifis'deki sıvı kinetik enerjisinden bulunabilir. Bu yüzden aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$P/V = \frac{P_{\text{kinetik}}}{V_{\text{karışım}}} = \frac{\frac{1}{2} \rho_L F_L U_o^2}{V_{\text{kolon}} (1 - \varepsilon_G)} \quad (9.3)$$

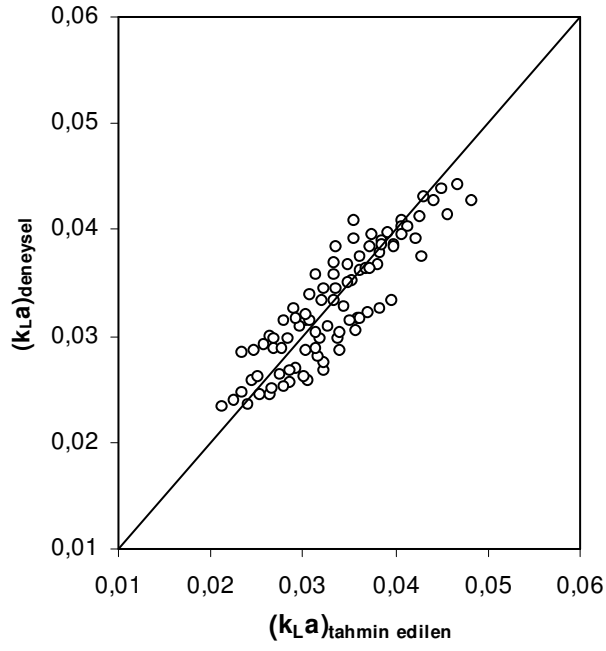
Bu çalışmada ki amaç sistem parametrelerinin geniş bir aralığında (çizgisel gaz hızı, sıvı akış hızı, orifis çapı v.s) hava-musluk suyu sisteminde elde edilen veriler kullanılarak gaz tutuş kesri ve hacimsel kütle transfer katsayısına sistem değişkenlerinin etkisini denemektir. CDCR'da elde edilen veriler temel alınarak, gaz tutuş kesri ve hacimsel kütle transfer katsayısı için bulunmuş korelasyonlardan faydalanılarak (Akosman vd., 2004), sistem değişkenleri ile bağlantılı bir eşitlik elde etmek için çalışma yapıldı.

ε_G ve $k_L a$ değerlerinin çizgisel gaz hızı ve güç girişi arasındaki ilişki çok değişkenli lineer olmayan regresyon analizi kullanılarak yapıldı ve hava-su sistemi için aşağıdaki eşitlikler elde edildi.

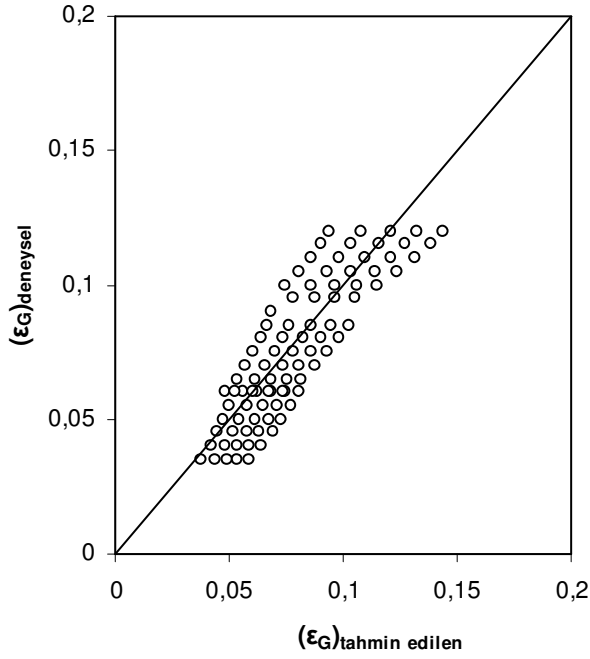
$$\varepsilon_G = 0,23(P/V)^{0,2} U_G^{0,32} \quad (9.4)$$

$$k_L a = 0,5(P/V)^{0,08} U_G^{0,43} \quad (9.5)$$

Eşitlik (9.4) ve (9.5)'deki R değeri sırasıyla 0.88 ve 0.87 olarak bulundu. Elde edilen üslerden gaz tutuş kesri ve hacimsel kütle transfer katsayısının hem enerjiye hem de çizgisel gaz akış hızına bağlı olduğunu söyleyebiliriz. Elde edilen eşitliğin uygunluğunu görmek için ε_G ve $k_L a$ 'nın deneysel ve tahmin edilen değerlerinin karşılaştırılması Şekil 9.1 ve 9.2'de görülmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi deneysel ve tahmin edilen değerler arasında % 15



Şekil 9.1 Hava-su sistemi için deneysel k_{La} ve tahmin edilen k_{La} 'nın karşılaştırılması



Şekil 9.2 Hava-su sistemi için deneysel ϵ_G ve tahmin edilen ϵ_G 'nin karşılaştırılması

maksimum hata olmakla beraber iyi bir uyum olduğu söylenebilir.

Aynı şekilde hava-surfaktan maddeler sisteminde elde edilen veriler kullanılarak gaz tutuş kesri ve hacimsel kütle transfer katsayısına sistem değişkenlerinin etkisini denemek amacıyla CDCC'de elde edilen veriler temel alınarak sistem değişkenleri ile bağlantılı bir eşitlik

elde etmek için çalışma yapıldı. Kabarcık kolonlarda yüzey gerilimi çok önemli bir rol oynadığından dolayı hava-surfaktanlı çözelti sisteminde, hava-su sistemi için düşünülen genel eşitliğe (Eşitlik 9.1 ve 9.2) yüzey gerilimi terimi ilave edilmiştir yani sıvının bağıl yüzey gerilimi (σ/σ_{su}) kullanılmıştır.

$$\varepsilon_G = k(P/V)^l U_G^m (\sigma / \sigma_w)^n \quad (9.6)$$

$$k_L a = k(P/V)^l U_G^m (\sigma / \sigma_w)^n \quad (9.7)$$

CDCR'da hava-anyonik surfaktanlı çözelti sistemi kullanılarak elde edilen ε_G ve $k_L a$ değerleri ile çizgisel gaz hızı, güç girişi ve bağıl yüzey gerilimi arasındaki ilişki çok değişkenli lineer olmayan regresyon analizi kullanılarak yapıldı ve aşağıdaki korelasyonlar elde edildi.

$$\varepsilon_G = 0,20(P/V)^{0,03} U_G^{0,37} (\sigma / \sigma_w)^{6,06} \quad (9.8)$$

$$k_L a = 1,39(P/V)^{0,12} U_G^{0,62} (\sigma / \sigma_w)^{1,88} \quad (9.9)$$

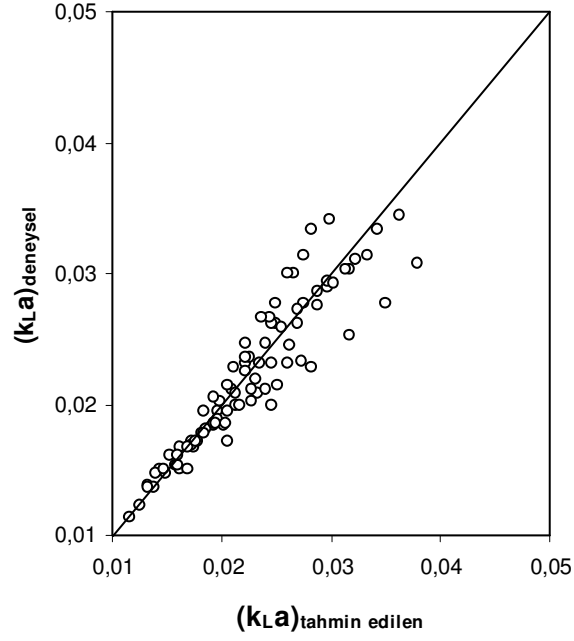
Eşitlik (9.8) ve (9.9) için R (çoklu korelasyon katsayısı) değeri sırasıyla 0.98 ve 0.95 olarak bulundu. Elde edilen eşitliğin uygunluğunu görmek için ε_G ve $k_L a$ 'nın deneysel ve tahmin edilen değerlerinin karşılaştırılması Şekil 9.3 ve 9.4'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi tahmin edilen değerler ile deneysel verilerin uyum içinde olduğu görülmektedir ayrıca bu değerler arasındaki maksimum hata ise %10'dur.

Hava-katyonik ve hava-non iyonik surfaktanlı çözelti sistemi içinde aynı şekilde çok değişkenli lineer olmayan regresyon analizi yapılarak ε_G ve $k_L a$ değerleri ile çizgisel gaz hızı, güç girişi ve bağıl yüzey gerilimi arasındaki ilişki kurulmuş ve Tablo 9.1'deki katsayılar elde edilmiştir.

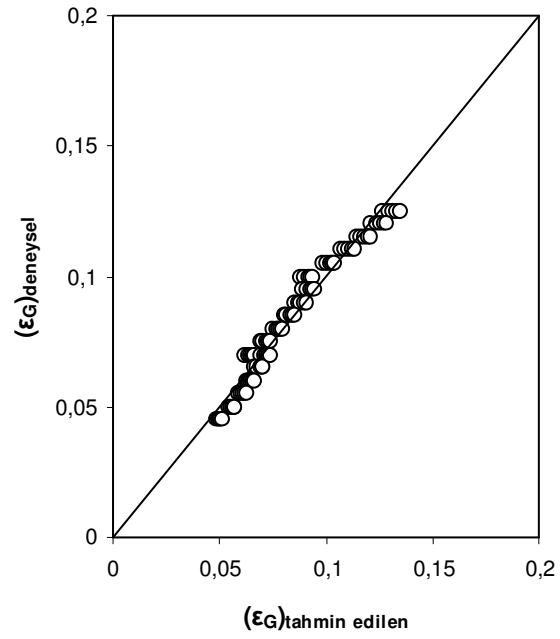
Tablo 9.1 Kullanılan sıvılar için elde edilen katsayılar

ε_G						$k_L a$					
	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>m</u>	<u>n</u>	<u>R değeri</u>		<u>k</u>	<u>l</u>	<u>m</u>	<u>n</u>	<u>R değeri</u>
1)	0,20	0,03	0,37	6,06	0,98	1)	1,39	0,12	0,62	1,88	0,95
2)	0,18	0,07	0,35	4,50	0,98	2)	1,45	0,08	0,57	4,20	0,94
3)	0,23	0,03	0,27	1,41	0,99	3)	1,43	0,09	0,43	9,23	0,96

1) Hava-anyonik surfaktanlı çözelti, 2) Hava-katyonik surfaktanlı çözelti, 3) Hava-non iyonik surfaktanlı çözelti



Şekil 9.3 Hava-anyonik surfaktan için deneysel k_{La} ve tahmin edilen k_{La} 'nın karşılaştırılması



Şekil 9.4 Hava-anyonik surfaktan için deneysel ϵ_G ve tahmin edilen ϵ_G 'nin karşılaştırılması

Elde edilen korelasyonlardaki üsler, diğer reaktörler (karıştırmalı tank reaktörü, birlikte ve ters akışlı kabarcık kolonlar vs.) için elde edilen korelasyonlardaki üslerden farklı olarak bulundu. Bu fark kullanılan reaktör tipi, farklı gaz dağıtıcı, farklı gaz-sıvı akış hızları ve farklı

Çalışma koşullarından kaynaklandığı dūřınılebilir. ϵ_G ve k_{La} için elde edilen korelasyondaki üs ifadeleri göz önünde tutularak, diğer gaz-sıvı temas reaktörleri ile kütle transfer performansı karşılaştırıldığında bizim mevcut çalışmamızda kullanılan hava besleme hızı çok dūřık olduğu için aynı ϵ_G ve k_{La} değerleri elde edilememiştir. Ancak CDCR’da verimli gaz kullanımından dolayı yüksek gaz tutuş kesri ve kütle transfer katsayısının dūřık çizgisel gaz hızı kullanılarak elde edilebileceğini eşitlik (9.8) ve (9.9)’daki U_g ’nin üssü göstermektedir.

Eřitliklerde bağıl yüzey gerilimlerinin üs değerlerinin oldukça yüksek olduğu görünmektedir. Çok azda olsa ortama ilave edilen surfaktan maddeler yüzey gerilimini dūřürmekte ve bunun sonucunda hem gaz tutuş kesri hem de hacimsel kütle transfer katsayısı değerlerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu sebepten, ϵ_G ve k_{La} için uygun korelasyonun elde edilmesinde üs değerleri yüksek olmak zorundadır. ϵ_G ve k_{La} ’nın yüzey gerilimine kuvvetli bir şekilde bağımlılığı literatürde belirtilmiştir.

10. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Aşağı Doğru Birlikte Akışlı Temas Reaktöründe farklı sıvı ortamları için hidrodinamik özelliklerin ve kütle transferinin incelendiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Gaz akış hızının artışıyla gaz tutuş kesrinin incelendiği deneylerde gaz hızı arttıkça tutulan gaz miktarının kullanılan orifis çapına bağlı olarak lineer bir artış gösterdiği özellikle 2 mm'lik orifisin kullanıldığı deneylerde aşırı bir dispersiyon yüksekliği oluşturduğundan tutulan gaz miktarının 3 ve 4 mm'lik orifisin kullanıldığı deneylerde elde edilen gaz tutuş kesirlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca suya çok az miktar ilave edilen alkol veya surfaktan madde küçük kabarcıkların birleşme eğilimini engellediğinden ve yüzey gerilimini düşürdüğünden hava-su sistemine göre daha küçük kabarcıklar oluşmakta ve bu küçük kabarcıklarda kolon içerisinde muhafaza edildiğinden gaz tutuş kesri değerleri hava-su sistemine göre daha yüksek olarak bulunmuştur.

Hacimsel kütle transfer katsayısının incelendiği deneylerde ise hava-su sistemi için 2 mm'lik orifis kullanılarak elde edilen k_La değerlerinin 3 ve 4 mm'lik orifis kullanılarak elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu ve sıvı akış hızının artışıyla arttığı bulunmuştur. Ancak aşırı dispersiyon ve gazın sıvıya temas süresi azaldığından ve kabarcıkların sürüklenerek kolonu terk etmesinden dolayı 4.0 lt/dk ve daha yüksek sıvı akış hızında ise bu değer düşmeye başladığı görülmüştür. Hava akış hızı 60 cm³/dk ve sıvı akış hızı 3.5 lt/dk için k_La değeri 145 saat⁻¹ iken aynı hava akış hızında 4.0 lt/dk sıvı akış hızı için bu değer 135 saat⁻¹ olarak elde edilmiştir.

Hava-su sistemi için 3 mm'lik orifis kullanıldığı zaman dispersiyon yüksekliğindeki ve gaz tutuş kesrindeki azalmadan dolayı k_La değerleri 2 mm'lik orifise göre elde edilen değerlerden daha düşük olduğu bulunmuştur. Ancak 3 mm'lik orifis de kabarcıkların büyüklükleri 2 mm'lik orifise göre göreceli olarak daha büyük olması ve sürüklenerek kolonu terk etmesi daha az olduğundan, sıvı akış hızının artışıyla k_La değerlerindeki artış 3.5 lt/dk sıvı akış hızına kadar devam etmiştir. 4.0 lt/dk sıvı akış hızı için ise bu değer düşmeye başlamıştır. Hava akış hızı 60 cm³/dk ve sıvı akış hızı 3.5 lt/dk için k_La değeri 140 saat⁻¹ iken aynı hava akış hızında 4.0 lt/dk sıvı akış hızı için 131 saat⁻¹ olarak bulunmuştur.

Hava-su sisteminde 4 mm'lik orifis kullanılarak yapılan deneylerde ise diğer iki orifise göre daha düşük k_La değerleri elde edilmiştir. Bu orifis içinde elde edilen k_La değerlerinin sıvı akış hızının artışıyla arttığı bulunmuştur fakat orifis çapının artışıyla daha az bir dispersiyon ve

gaz tutuş kesri elde edildiğinden ve gazın sıvıyla temas alanı azaldığından diğer iki orifise göre 4 lt/dk'lık sıvı akış hızında k_{La} değerlerinde fazla bir düşüş olmamakla beraber çok az bir artış olmuştur. Hava akış hızı 60 cm³/dk ve sıvı akış hızı 3.5 lt/dk için k_{La} değeri 109 saat⁻¹ iken aynı hava akış hızında 4.0 lt/dk sıvı akış hızı için bu değer 111 saat⁻¹ olarak bulunmuştur.

Yüzey gerilimi, viskozite, yoğunluk ve gaz-sıvı akış hızı gibi hidrodinamik şartlar kabarcık boyutunu ve küçük kabarcıkların birleşme eğilimini etkilemektedir. Bu amaçla yüzey gerilimi sudan biraz daha az olan butanol çözeltisi için elde edilen k_{La} değerlerinin hava-su sisteminde elde edilenlere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca 2, 3 ve 4 mm'lik orifisler kullanılarak yapılan deney sonuçlarından elde edilen k_{La} değerlerindeki artma ve azalma da hava-su sistemindeki ile yaklaşık olarak aynı değişimleri göstermiştir. 2 mm'lik orifis için hava akış hızı 60 cm³/dk ve sıvı akış hızı 3.0 lt/dk için k_{La} değeri 113 saat⁻¹ iken aynı hava ve sıvı akış hızında 3 ve 4 mm'lik orifisler için bu değerler sırasıyla 111 ve 79 saat⁻¹ olarak bulunmuştur.

Sıvı yüzey gerilimindeki ve viskozitesindeki azalma ile k_{La} değerlerindeki değişimi görmek amacıyla kullanılan anyonik, katyonik ve non iyonik surfaktanlar için elde edilen k_{La} değerlerinin hem hava-su sistemi hem de hava-butanol sisteminde elde edilen değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Benzer değişimler burada da gözlenmekle birlikte 2 mm'lik orifis kullanılarak anyonik, katyonik ve non iyonik surfaktanların, 60 cm³/dk hava akış hızı ve 3.0 lt/dk sıvı akış hızında elde edilen k_{La} değerleri sırasıyla 103, 90 ve 76 saat⁻¹ iken aynı hava ve sıvı akış hızında 3 ve 4 mm'lik orifisler için elde edilen değerler sırasıyla 96, 88, 64 ve 70, 69 ve 60 saat⁻¹ olarak bulunmuştur. Buradan yüzey gerilimi ve viskozite azalmasıyla k_{La} değerlerinin azaldığı sonucuna varılmıştır.

Kullanılan surfaktanların k_{La} üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde ise hacimsel kütle transfer katsayıları arasında aşağıdaki gibi bir değişim görülmüştür;

$$k_{La} \text{ musluk suyu} > k_{La} \text{ anyonik} > k_{La} \text{ katyonik} > k_{La} \text{ non iyonik}$$

Su-hava sisteminde olduğu gibi saf ligandlarda birleşme eğilimi yüksek olduğundan hem kabarcık çapı büyük hem de k_{La} değerleri büyük iken fermantasyon sıvısı gibi karışık sıvılarda ise kabarcıkların birleşme eğilimi azaldığından hem çok küçük kabarcıklar hem de daha küçük k_{La} değerleri elde edilmiştir.

Gaz akış hızının artışıyla k_{La} değerlerinin, kullanılan tüm sıvı ve farklı üç orifis için lineer olarak arttığı görülmüştür.

Dispersiyon yüksekliği artışı (0.3 m) ile hacimsel kütle transfer katsayısı k_{La} değerlerinin arttığı daha yüksek dispersiyon yüksekliklerinden ise etkilenmediği, tutulan gaz miktarının ise dispersiyon yüksekliğindeki artışla orantılı olduğu yani düşük dispersiyon yüksekliğinde tutulan gaz miktarının daha az olduğu, yüksek dispersiyon değerlerinde ise daha fazla olduğu görölmüştür.

Fermantasyon sıvısı hariç, kullanılan tüm sıvıların viskozite ve yoğunluk değerleri çok küçük bir değişim göstermekte iken yüzey gerilim değerleri daha fazla değişmekte ve dolayısı ile kabarcık çapı oluşumunda yüzey geriliminin daha çok etkili olduğunu buna bağlı olarak yüzey gerilimi azaldıkça oluşan kabarcık çaplarının azaldığını söyleyebiliriz. Hava-su sisteminde 3.840 mm çapında kabarcıklar oluşurken butanol, anyonik, katyonik, non iyonik surfaktan ve fermantasyon sıvısı için sırasıyla 2.467, 2.055, 1.543, 1.322, 1.284 mm çapında kabarcıklar oluştuğu buna bağlı olarak büyük kabarcıkların kütle transferine katkısının küçük kabarcıklara göre daha fazla olduğu bulunmuştur.

B. amyloliquefaciens'in Aşağı Doğru Birlikte Akışlı Temas Reaktöründe üretilmesi çalışmalarında 2, 3 ve 4 mm'lik orifis kullanılarak 10 g glukoz konsantrasyonunda, her üç orifis içinde 13 saatlik sürenin sonunda sırası ile 4.142, 5.000 ve 4.873 g kuru hücre/Lt derişiminde mikroorganizma elde edilmiş ve kullanılan glukoz miktarının ise 14-15 saatlik sürenin sonunda hücreler tarafından tamamen tüketildiği ve en yüksek kuru hücre miktarı 3 mm'lik orifis kullanılarak elde edildiği için 3 mm'lik orifisin 2 ve 4 mm'lik orifise göre kullanımının daha avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır.

3 mm'lik orifis kullanılarak *B. amyloliquefaciens*'nin üretilmesi için yapılan çalışmalarda ise, 10 g/Lt glukozlu ortamda bakterinin Özgöl üreme hızı 0.310 saat⁻¹, glukoz tüketim hızı 0.500 g hücre/g glukoz olarak bulundu, k_{La} ve r_o değerlerinin ise aktif üreme evresinde arttığı daha sonra aktif hücrelerin azalması ile azaldığı gözlemlendi.

Glukoz miktarının etkisini incelemek amacıyla, 7.5, 10, 12.5 g glukoz kullanılarak yapılan deneylerde ise süre bakımından en uygun miktar 10 g glukoz kullanılarak elde edildiği yani 10 g glukoz kullanılarak tüketilen glukoz konsantrasyonu, 12.5 g glukoz miktarına göre daha az sürede tüketilmesi karbon kaynağı olarak 10 g/Lt glukoz kullanılmasının daha uygun olduğunu göstermiştir.

pH ise mikroorganizmanın üretilmesi için yapılan tüm deneylerde 6 ile 7 arasında sabit bir aralıkta değişim göstermiştir.

B. amyloliquefaciens mikroorganizması kullanılarak aşağı doğru birlikte akışlı temas reaktöründe α -Amilaz üretimi için karbon kaynağı olarak farklı konsantrasyonlarda (7.5, 10, 15 ve 17.5 g/lt) nişasta kullanılarak yapılan deneylerde maksimum enzim üretimi (500 IU) 15 g/lt nişasta kullanılan fermantasyon ortamında elde edilmiş olup daha yüksek nişasta konsantrasyonunda (17.5 g/lt) maksimum enzim üretiminde önemli bir değişim olmadığı, biokütle konsantrasyonunun ise arttığı belirlenmiştir.

Gaz tutuş kesri ve hacimsel kütle transfer katsayısı için yeni eşitlikler, deneysel veriler analiz edilerek elde edildi ve bu eşitliklerden gaz tutuş kesri ve k_La 'nın kolondaki sıvı hacmi başına sıvının kinetik enerjisine, çizgisel gaz hızına ve relatif yüzey gerilimine bağlı olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak CDCR'ın performansının gaz ve sıvı akış hızları ile yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluk gibi sıvının fiziksel özelliklerine, özellikle yüzey aktif maddeler için ise sıvının yüzey gerilimine bağlı olarak oluşan kabarcık gelişimine ve boyutuna bağlı olduğu düşük gaz ve sıvı akış hızlarında hacimsel kütle transfer katsayılarının küçük, gaz ve sıvı akış hızlarının artışı ile k_La değerlerinin arttığı, kullanılan farklı üç orifis çapı (2,3 ve 4 mm) için en yüksek k_La değerlerinin 2 mm'lik orifis kullanılarak elde edildiği ve kütle aktarım olaylarının hızı sınırladığı gaz-sıvı ve gaz-sıvı-katı sistemler için kullanılabilir olduğu söylenebilir.

Bir sonraki çalışmalarda CDCR'da farklı çapta ve boyutta cam kolon kullanılarak kütle transfer çalışması yapılabilir, 2 mm'lik orifiste aşırı dispersiyon olduğu için yüksek sıvı ve gaz akış hızlarında k_La değerleri olumsuz etkilendiğinden daha büyük ölçeklerde cam kolonda deneyler tekrarlanabilir.

CDCR'da *B. amyloliquefaciens* mikroorganizmasını kullanarak enzim üretimi deneyleri, farklı hava ve sıvı akış hızlarında ve daha büyük cam kolonda tekrar edilebilir.

CDC reaktörü, sürekli karıştırmalı reaktörlere göre mekanik karıştırma ünitesi olmadığından ve mikroorganizmaların bozulmasına olumsuz etki yapmadığından karıştırmalı reaktörlere göre daha avantajlı olması nedeniyle daha sonraki çalışmalarda farklı mikroorganizmalar kullanılarak biyolojik ürün üretimi yapılabilir.

KAYNAKLAR

Aiba, S.S., Humphrey, A.E., Milles, N.F., 1973, Biochemical Engineering, Academic Press Inc. New York.

Akita, K., and Yoshida, F., 1973, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 12, 76.

Akosman, C.,Orhan, R., Dursun, G., 2004, Effects of liquid property on gas holdup and mass transfer in co-current downflow contacting column, Chemical Engineering and Processing, 43, 503-509.

Andersson, E., Hahn-Hagerdal, B., 1988, High concentration of PEG as a possible uncoupler of the proton motive force a-amylase production with *Bacillus amyloliquefaciens* in aqueous two-phase systems and PEG solution, Appl. Microb. And Biotech., 29,329-336.

Arslan, N., 1999, Gıda Kimyasına Giriş, Çağ Ofset , Elazığ.

Bach, H. F. and Pilhofer. Th., 1978, How the gas content of glycerol mixtures falls with increasing viscosity, Ger. Chem. Eng., 1, 270.

Beinhauer, R., 1971, Dynamic measurements of the relative gas content in bubble columns by means of adsorption of X-ray radiation, Thesis, Technical Univ., Berlin.

Bernfeld P., 1951, Enzymes of Starch Degradation and Synthesis, Adv. In Enzymology, 12, 379-428.

Borgia, P. T., and Campell, L.,L., 1978, Alpha amylase from five starins of *Bacillus amyloliquefaciens* evidence for identical primary structure, J. Bacteriology, 113, 526-528.

Boyes, A.P., and Ellis, S.R.M., 1976, Gas-Liquid Contacting, U.K. Patent, 1596738.

Boyes, A.P., Lu, X.X., Raymahasay, S. And Winterbottom, J.M., 1989, Hydrogenation studies with a cocurrent downflow contactor (CDC) reactor. In chempor '89 Proc. September 18-20, Lisbon, 2R1-2R7.

Boyes, A.P., Chughtai, A., Lu, X.X., Raymahasay, S.N., Sarmento, S., Tilston, M.W. and Winterbottom, J.M., 1992, The Cocurrent Downflow Contactor (CDC) Reactor: Chemically Enhanced Mass Transfer and Reaction Studies for Slurry and Fixed Bed Catalytic Hydrogenation, *Chem. Eng. Science*, 47(13/14), 3729-3736.

Branco, R.F., Santos, J.C., Murakami, L.Y., Mussatto, S.I., Dragone, G., Silva, S.S., 2007, Xylitol production in a bubble column bioreactor: Influence of the aeration rate and immobilized system concentration, *Process Biochem.*, 42, 258-262.

Calderbank, P.H., 1976, A Series of correlations to describe the Sauter diameter in agitated systems. *The Chem. Engr.*, 45, CE 209.

Calderbank, P.H., Moo-Young, M.B., 1961, Research on mass transfer coefficient k_L as a function of bubble diameter in stirred tank reactors and bubble layers. *Chem. Eng. Sci.*, 16, 39.

Chaumat, H., Bilet, A.M., Delmas, H., 2007, Hydrodynamics and mass transfer in bubble column: Influence of liquid phase surface tension, *Chem. Eng. Sci.*, 62, 7378-7390.

Chen, B.H., Yang, N.S. and Mc Millian A.F., 1986, Gas hold up and pressure drop for air–water flow through plate bubble columns, *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 387–399.

Dargar, P., Macchi, A., 2006, Effect of surface-active agents on the phase holdups of three-phase fluidized beds, *Chemical Engineering and Processing*, 45, 764-772.

Deckwer, W.D., Burckhart, R., and Zoll, G., 1974, Mixing and mass transfer in tall bubble Columns, *Chem. Eng. Sci.*, 29, 2177.

Deckwer, W.D., Nguyen-Tien, K., Kelkar, G.B., and Shah, Y.T., 1983, Applicability of axial dispersion model to analyze mass transfer measurements in bubble columns, *AIChE J.*, 29, 915.

Deckwer, W.D., 1985, Bubble column reactors. Otto Sale Verlag GmbH & Co., 1st Edition , Switzerland, 157-158.

Deckwer, W.D., 1992, Bubble column reactors. John Wiley and Sons Ltd. Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO19 1UD, England, 1-12, 47-51, 157-160, 191-192.

Dursun, G., Özer, A., Elibol, M. and Özer, D., 1999, Mass transfer characteristics of a fermentation broth in a reactor: Cocurrent downflow contacting reactor, *Process Biochemistry*, 34,133-137.

Dutta, NN., Raghavan, KV., 1987, Mass transfer and hydrodynamic characteristics of loop reactors with downflow liquid jet ejector, *Chem. Eng. Journal*, 24, 85-97.

Ece, M., 2005, Yüzey aktif maddelerin kimyasal oksidasyon sürecinde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 5s.

Eckenfelder, W.W. and Barnhart, E.L., 1961, The effect of organic substances on the transfer of oxygen from air bubbles in water. *A.I.Ch.E. J.*, 7:631–634.

Eissa, S. H. and Shügerl, K., 1975, Holdup and backmixing investigations in cocurrent and countercurrent bubble columns, *Chem. Eng. Sci.*,30, 1251-1256.

Fogarty, W., M., 1983, *Microbial Enzymes and Biotechnology*, Aplied Science, 2-72.

Friedel, L., Herbrechtsmeier, P. and Steiner, R., 1980, Mean gas holdup in downflow bubble columns, *Ger. Chem. Engng.*, 3, 342-346.

Fu, C., Wu, W., Lu, S., 2003, Performance of airlift bioreactors with net draft tube, *Enzyme and Microbial Technology*, 33, 332-342.

Fujie, K., Takaine, M., Kubota, H. and Miyaji, Y., 1980, Flow and oxygen transfer in cocurrent gas-liquid downflow , *J. Chem. Engng. Japan*, 13, 188-193.

Galindez-Mayer, J., Ramon-Gallegos, J., Ruiz-Ordaz, N., Juarez-Ramirez, C., Salmeron-Alcocer, A., Poggi-Varaldo, H.M., 2008, Phenol and 4-chlorophenol biodegradation by yeast *Candida tropicalis* in a fluidized bed reactor, *Biochemical Engineering Journal*, 38, 147-157.

Ghadge, R.S., Ekambara, K., Joshi, J.B., 2005, Role of hydrodynamic flow parameters in lipase deactivation in bubble column reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 6320-6335.

Giribabu, K., Ghosh, P., 2007, Adsorption of nonionic surfactants at fluid-fluid interfaces: Importance in the coalescence of bubbles and drops, Chem. Eng. Sci., 62, 3057-3067.

Gomez-Diaz, D., Navaza, J.M., Sanjurjo, B., 2008, Interfacial area evaluation in a bubble column in the presence of a surface-active substance comparison of methods, Chemical Engineering Journal, 144, 379-385.

Gözükara, E.,M., 1997, Biyokimya, Nobel Tıp Kitapevleri, İstanbul.

Grund, G., Schumpe, A., and Deckwer, W.D., 1992, Gas-liquid mass transfer in a bubble column with organic liquids, Chem. Eng. Sci., 47, 3509-3516.

Greenwood, C.,T., 1970, "Carbohydrates", Chemistry and Biochemistry, Vol II, second edition, Academic Pres, New York, 471-514.

Hsu, S.H., Lee, W.H., Yang, Y.M., Chang, C.H., Maa, J.R., 2000, Bubble formation at an orifice in surfactant solutions under constant-flow conditions, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 1473–1479.

Huynh, LX., Briens, CL., Large, CF., Catros, A., Bernard, JR and Bergougnou M., 1991, Hydrodynamics and mass transfer in an upward venturi/bubble column combination, Can. J. Chem. Eng., 69, 387–399.

Kaewpintong, K., Shotipruk, A., Powtongsook, S., Pavasant, P., 2007, Photoautotrophic high-density cultivation of vegetative cells of *Haematococcus pluvialis* in airlift bioreactor, Bioresource Technology, 98, 288-295.

Kara, S., Kelkar, BG., Shah, YT and Carr NL., 1982, Hydrodynamics and axial mixing in a three bubble column., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 21, 584–594.

Kazuaki, Y., Ito, A., Kato, Y., Yoshida, M and Ohkawa A., 2001, Effects of liquid property on air entrainment and oxygen transfer rates of a plunging jet reactor, J. Chem. Eng. Japan, 34, 506–512.

Koide, K., Horibe, K., Kitaguchi, H and Suzuki N., 1984, Contributions of annulus and draught tube to gas-liquid mass transfer in bubble columns with draught tube, J. Chem. Eng. Japan, 17, 547-549.

König, B., Buchholz, R., Lücke, J., Schügerl, K., 1978, Longitudinal Mixing of the Liquid Phase in Bubble Columns., Ger. Chem. Eng. 1, 199-205.

Laari, A., Kallas, J., Palossari, A., 1997, Gas-liquid mass transfer in bubble columns with a T-junction nozzle for gas dispersion, Chem. Eng. Technol., 20, 550-556.

Larabeke V., Eagler, G., Holster, M., 1974 "Nature", 252, 169-170.

Levich, V. G., 1962, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.

Liow, J.L., Gray, N.B., 1988, A model of bubble growth in wetting and non-wetting liquids, Chem. Eng. Sci., 43, 3129-3139.

Liu, Y., Tay, J., 2007, Cultivation of aerobic granules in a bubble column and an airlift reactor with divided draft tubes at low aeration rate, Biochemical Engineering Journal, 34, 1-7.

Loubiere, K., Hebrard, G., 2004, Influence of liquid surface tension (surfactants) on bubble formation at rigid and flexible orifices, Chemical Engineering and Processing, 43, 1361-1369.

Lu, X.X., Boyes, A.P. and Winterbottom, J.M., 1994, Operating and Hydrodynamic Characteristics of a Cocurrent Downflow Bubble Column Reactor, Chem. Eng. Science, 41, 5719-5733.

Maarel, M. J.E.C., Veen B., Uitdehaag J. C.M., Leemhuis, H., Dijkhuizen, L., 2002, Properties and applications of starch-converting enzymes of the α -amylase family, Review article, Journal of Biotechnology, 94, 137-155.

Mangartz, K.H., and Pilhofer, Th., 1980, Verfahrenstechnik, 14, 40.

Mehta, V. D. and Sharma, M. M., 1966, k_{Ga} values for bubble column, Chem. Eng. Sci., 21, 361.

Min, J.Y., Jung, H.Y., Kang, S.M., Kim, Y.D., Kang, Y.M., Park, D.J., Prasad, D.T., Choi, M.S., 2007, Production of tropane alkaloids by small-scale bubble column bioreactor cultures of *Scopolia parviflora* adventitious roots, *Bioresource Technology*, 98, 1748-1753.

Oels, U., Lücke, J., Buchholz, R., and Schügerl, K., 1978, The Effect of the type of gas distributor on gas holdup. *Ger. Chem. Eng.*, 1, 115.

Ogbonna, J.C., Mashima, H., Tanaka, H., 2001, Scale up of fuel ethanol production from sugar beet juice using loofa sponge immobilized bioreactor, *Bioresource Technology*, 76, 1-8.

Ohki, Y. and Inoue, H., 1970, The effect of hole diameter of distributor plates on gas holdup and the presence of the various hydrodynamic operating ranges. *Chem. Eng. Sci.*, 25, 1.

Oellrich, L., Schmidt-Traub, H. and Brauer, H., 1973, Theoretical calculation of the mass transfer in the vicinity of a single bubble, *Chem. Eng. Sci.*, 28, 711.

Ooijkaas, L., P., Weber, F., J., Buitelaar, R., M., Tramper, J., Rinzema, A., 2000, Defined media and inert supports: their potential as solid-state fermentation production systems, *Tibtech*, 18, 356-360.

Orhan, A., 2002, *Rhizopus arrhizus*'dan Katı Hal Fermantasyonu ile Lipaz Üretimi, Yüksek lisans tezi, Fırat üniversitesi, Elazığ.

Ouyang, J., Wang, X., Zhao, B., Wang, Y., 2005, Improved production of phenylethanoid glycosides by *Cistanche deserticola* cells cultured in an internal loop airlift bioreactor with sifter riser, *Enzyme and Microbial Technology*, 36, 982-988.

Özer, A., Dursun, G., Özer, D., Elibol, M., 2000, Yeast fermentation in a cocurrent downflow contacting reactor (CDCR), *Journal of Chem. Techn. and Biotechnol.*, 75, 1061-1065.

Öztürk, S.S., Schumpe, A., Deckwer, W.D., 1987, Organic liquids in bubble columns: holdups and mass transfer coefficients, *AIChE*, 33, 1473-1479.

Painmanakul, P., Loubiere, K., Hebrard, G., Mietton-Peuchot, M., Roustan, M., 2005, Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 6480-6491.

Pandey, A., Nigam, P., Soccol, C.R., Soccol, V.T., Singh, D., Mohan, R., 2000, Advances in microbial amylases, Biotechnol. Appl. Biochem. 31, 135–152.

Pekin, B., 1980, "Biyokimya Mühendisliği (Temel İlkeler)", E.Ü. Kimya Fak. Yayınları, No. 3, İzmir.

Pfueller S.L., Eliot W.H., 1969, "The extracellular α -Amylase of *Bacillus stearothermophilus*", J. Biological Chemistry, 244, 48-54.

Priest G.P., 1977, Extracellular Enzymes synthesis in the Genus *Bacillus*, J. Biological Reviews, 41, 711-753.

Radley, J.A., 1976, Production Of Microbial Amylolytic Enzymes: Starch Production Technology (L.A. Underkofler), 16, 295-309, Applied Science Publishers Ltd. Ripple Road, England.

Rainer, B.W., 1990, Determination methods of the volumetric oxygen transfer K_{La} in bioreactors, Chem. Biochem. Eng. Q., 4, 4, 185-186.

Rehm, J., Reed, G., Kennedy, J.F., 1987, Biotechnology, 7a, 5-100, Vch, New York.

Sağiroğlu, A.K., 1999, Bilim ve Teknik, No:383, 74-80.

Sardeing, R., Painmanakul, P., Hebrard, G., 2006, Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficients in gas-liquid systems : A first step to modelling, Chem. Eng. Sci., 61, 6249-6260.

Sarıkaya, E., 1995, Alfa Amilaz Üreten Bazı *Bacillus* Suşlarının Gelişme Parametreleri, Enzim Özellik ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu, Doktora Tezi, Ankara Üniv, Ankara.

Sarrafi, A., Jamialahmadi, M., Steinhagen, H. and Smith, J., 1999, Gas holdup in homogeneous and heterogeneous gas-liquid bubble column reactors, The Canadian J. of Chem. Eng., 77, 11-21.

Schumpe, A. and Lühring, P., 1990, Oxygen diffusivities in organic liquids at 293.2 K, J. Chem. Eng. Data, 35, 24-25.

Schügerl, K., Lücke, J. and Oels, U., 1977, The Effect of the type of gas distributor on gas holdup. Adv. Biochem. Eng., 7, 1.

Shah, Y.T., Kulkarni, A.A and Wieland, J.H., 1983, Gas holdup in two and three -phase downflow bubble columns. Chem. Eng. J., 26, 95-104.

Siemes, W. and Gunther, K., 1956, The Effect of hole diameter of distributor plates on gas holdup. Chem. Ing. Techn., 28, 389.

Srivastana R.A.K., Baruah J.N., 1986, “Culture Conditions for Production of Thermostable Amylase by *Bacillus stearothermophilus*”, Applied and Environmental Microbiology, 52,1,179-184.

Sotelo, J.L., Benitez, F.J., Heredia, J.B., Rodriguez, C., 1994, Gas holdup and mass transfer coefficients in bubble columns. 1. Porous glass-plate diffusers, Int. Chem. Engn., 34, 82-90.

Suresh, B., Thimmaraju, R., Bhagyalakshmi, N., Ravishankar, G.A., 2004, Polyamine and methyl jasmonate-influenced enhancement of betalaine production in hairy root cultures of *Beta vulgaris* grown in a bubble column reactor and studies on efflux of pigments, Process Biochem., 39, 2091-2096.

Syu M., Chen., Y.H, 1997, “A study on the α -amylase fermentation performed by *Bacillus amyloliquefaciens*” Chemical Engineering journal, 65, 237-247.

Tanyıldızı, M.Ş., 2005, Çeşitli Bakteri Türleriyle Farklı Ortam ve Çalışma Şartlarından α -amylase Üretiminin İncelenmesi, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.

Telefoncu, A., 1986, Temel Ve Uygulamalı Enzimoloji, Ege Üniv, İzmir.

Terasaka, K., Tsuge, H., 1993, Bubble formation under constant-flow conditions, Chem. Eng. Sci. 46, 3417–3422.

Tolan V. ,1997, “Endosülfanın *Bacillus subtilis*’te üreme, plazmit ve α -amilaz sekresyonu üzerine etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Ün., Diyarbakır.

Topal, S., 1985, “Enzimler, Mikrobiyolojik Yolla Enzim Üretimi Ve Bu Teknolojide Rennin’in Yeri”, Gıda, 10(1), 25-37.

Uysal B. Z., 1996, Kütle Transferi Esasları ve Uygulamaları, 103-111, Ankara.

Ülger, C., 1997, Production of *Bacillus subtilis* and *Bacillus amyloliquefaciens* alpha-amylase in aqueous two phase systems, Doktora Tezi, Hacettepe Ün. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Van’t Riet, K., 1983, Mass transfer in fermentation, Trends in Biotechnol., 1, 113-119.

Vasconcelos, J.M.T., Rodrigues, J.M.L., Orvalho, S.C.P., Alves, S.S., Mendes, R.L., Reis, A., 2003, Effect of contaminants on mass transfer coefficients in bubble column and airlift contactors, Chem. Eng. Sci., 58, 1431-1440.

Wachsmann, U., Rabiger, N and Vogelpohl, A., 1984, The compactor reactor-a newly developed loop reactor with a high mass transfer performance, Ger. Chem. Eng., 7, 39–44.

Wang, D.I.C., Cooney, C.L., Demain, A., Dunnill, P., Humphrey, A.E. ve Lilly, M.D., 1979, Fermentation and Enzyme Technology, J. Wiley & Sons.

Wiseman, A., 1987, “Handbook of Enzyme Biotechnology”, 3, The Application of Enzyme in Industry, 275-373.

Yadav, G. D. and Sharma, M. M., 1979, A General connection between the mass transfer coefficient k_G and the gas diffusion coefficient., Chem. Eng. Sci., 34, 1423.

Zahradnik, Z., Kuncova, G. and Fialova, M., 1999, The Effect of surface active additives on bubble coalescence and gas holdup in viscous aerated batches. Chem. Eng. Sci., 54, 2401-2408.

Zahradnik, J. and Kastanek, F., 1979, The Effect of hole diameter of distributor plates on gas holdup and the presence of the various hydrodynamic operating ranges. Chem. Eng. Commun., 3, 413.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ramazan ORHAN
Doğum Tarihi : 15.05.1972
Doğum Yeri : Elazığ
Uyruğu : T.C.
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu :

2002 – 2009 : **Fırat Üniversitesi (Elazığ)**
Müh. Fak. Kimya Müh. Doktora Eğitimi

1999 – 2001 : **Fırat Üniversitesi (Elazığ)**
Müh. Fak. Kimya Müh. Yüksek Lisans Eğitimi

1990 – 1993 : **Fırat Üniversitesi (Elazığ)**
Müh. Fak. Kimya Mühendisliği Lisans Eğitimi

1987 – 1989 : **Mehmet Akif Ersoy Lisesi (Elazığ)**
Lise Eğitimi

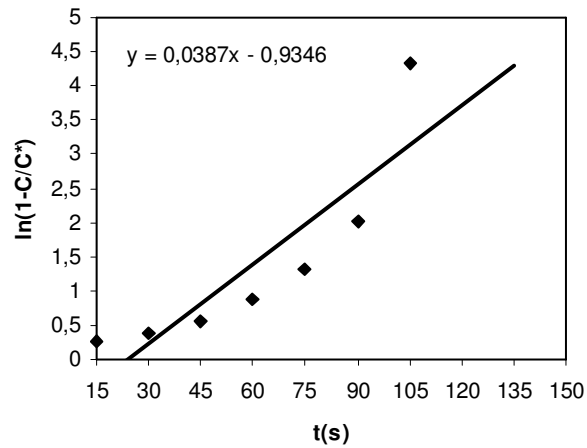
EKLER

Ek 1. $k_L a$ değerlerini elde etmek için örnek hesaplama.

Tablo E 1.1. T = 25°C ve 3 mm'lik orifis için hava-su sisteminde verilen gaz-sıvı akış hızlarında, zamanla çözünmüş oksijenin mg/l olarak derişim değerleri.

Süre(s)	$F_L = 3.0 \text{ lt/dk}$ $F_G = 30 \text{ cm}^3/\text{dk}$ için C(mg/l)	$F_L = 3.0 \text{ lt/dk}$ $F_G = 40 \text{ cm}^3/\text{dk}$ için C(mg/l)	$F_L = 3.0 \text{ lt/dk}$ $F_G = 50 \text{ cm}^3/\text{dk}$ için C(mg/l)	$F_L = 3.0 \text{ lt/dk}$ $F_G = 60 \text{ cm}^3/\text{dk}$ için C(mg/l)	$F_L = 3.0 \text{ lt/dk}$ $F_G = 70 \text{ cm}^3/\text{dk}$ için C(mg/l)	$F_L = 3.0 \text{ lt/dk}$ $F_G = 80 \text{ cm}^3/\text{dk}$ için C(mg/l)
0	2.06	1.71	1.73	1.68	1.77	1.83
15	2.61	2.28	2.34	2.31	2.53	2.73
30	3.31	3.03	3.18	3.15	3.47	3.95
45	4.04	3.81	3.92	4.41	4.65	5.25
60	4.81	4.62	4.75	5.45	5.75	6.45
75	5.51	5.37	5.52	6.49	6.77	7.31
90	6.21	6.12	6.25	7.36	7.36	
105	6.83	6.91	6.93			
120	7.41	7.42	7.43			
135						
150						

25°C için çözünmüş oksijenin doygunluk değeri $C^* = 7.48 \text{ mg/l}$ 'dir. Bu değerler, $\ln(1 - C/C^*) = -k_L a \cdot t$ eşitliğine göre t ile $-\ln(1 - C/C^*)$ arasında grafiğe geçirilir. Çizilen



grafikten elde edilen doğrunun eğiminden k_La hesaplanır. Örnek olarak sıvı akış hızı $F_L = 3.0$ lt/dk ve gaz akış hızı $F_G = 60$ cm³/dk için elde edilen doğrunun eğiminden, k_La ;

$$y = 0.0387x - 0.9346 \text{ ifadesinde,}$$

$$\text{eğim} = k_La = 0.0387 \text{ s}^{-1} \times 3600 = 139.32 \text{ saat}^{-1}$$

olarak bulunur. Üç farklı orifis için, tüm gaz ve sıvı akış hızlarında okunan $C(\text{mg/lt})$ değerlerinden k_La değerleri aynı şekilde bulunur.

Ek 2. Gas Holdup (Gaz tutuş kesri) (ϵ_G)

Hava-su sisteminde 3 mm’lik orifisin kullanıldığı durumda aşağıdaki gaz ve sıvı akış hızları için örnek gaz tutuş kesri hesabı,

$$F_G = 60 \text{ cm}^3/\text{dk}, \quad F_L = 3.0 \text{ lt/dk}, \quad L_B=100 \text{ cm} , \quad L_R= 92.5 \text{ cm},$$

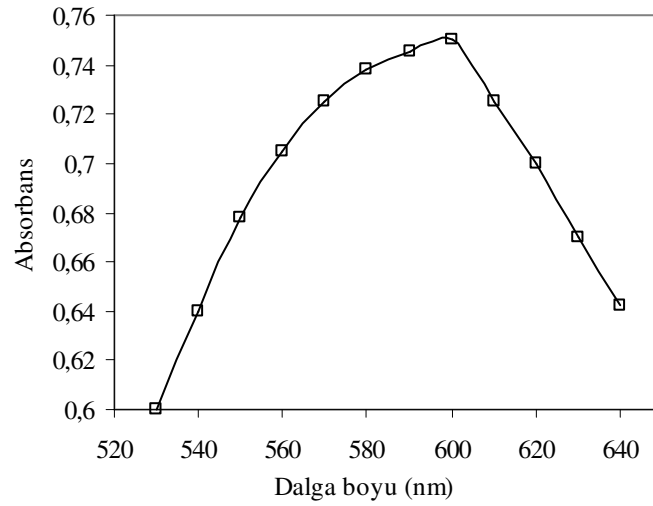
$$\epsilon_G = \frac{L_B - L_R}{L_B} \text{ eşitliğinden,}$$

$$\epsilon_G = \frac{L_B - L_R}{L_B} = \frac{100 - 92.5}{100} = 0.075 \text{ olarak bulunur.}$$

Ek.3.

Tablo E.3.1. %5'lik nişasta çözeltisinin dalga boyu taraması.

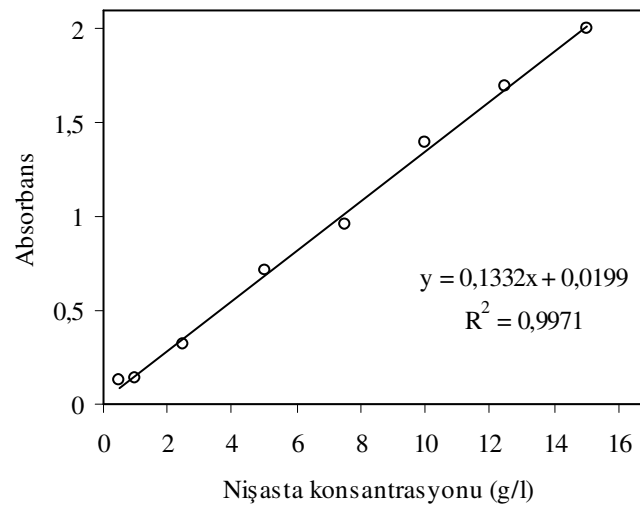
Dalga Boyu(nm)	530	540	550	560	570	580	590	600	610	620	630	640
Absorbans	0.6	0.64	0.68	0.70	0.72	0.74	0.74	0.75	0.72	0.7	0.67	0.64



Şekil.E3.1. Dalga boyunun değişmesiyle nişasta çözeltisinin absorbans değerleri.

Tablo E.3.2. Nişasta çözeltisinin kalibrasyon verileri

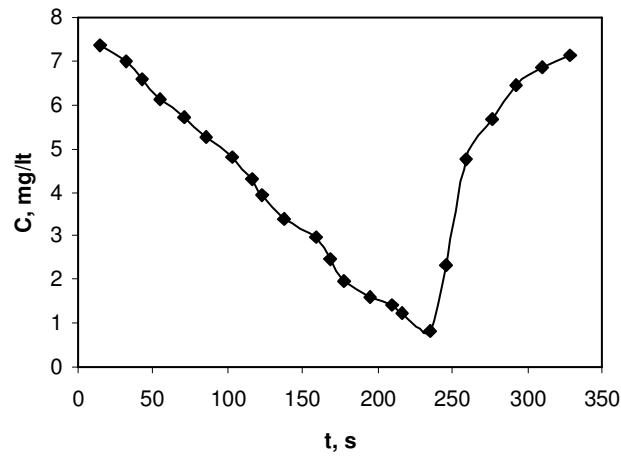
Nişasta (g/lt)	0.5	1	2.5	5	7.5	10	12.5	15
Abs. (600nm)	0.125	0.135	0.321	0.715	0.955	1.4	1.7	2



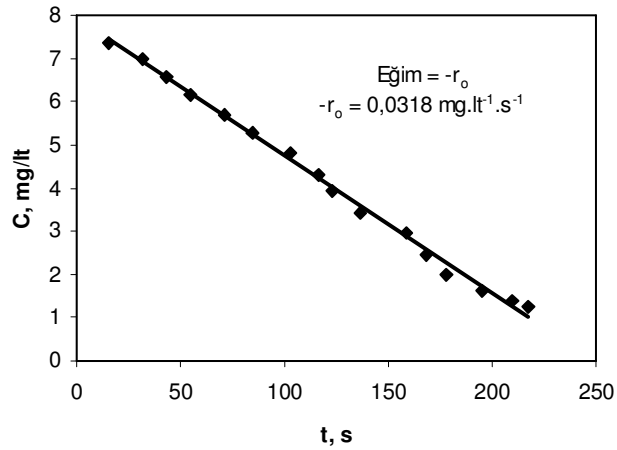
Şekil.E3.2. 600 nm'de nişasta kalibrasyon grafiği.

Ek 4. Dinamik Yöntem İle Sıvı Faz Kütle Aktarım Katsayısı ve Mikroorganizmanın Oksijen Tüketim Hızının Belirlenmesi

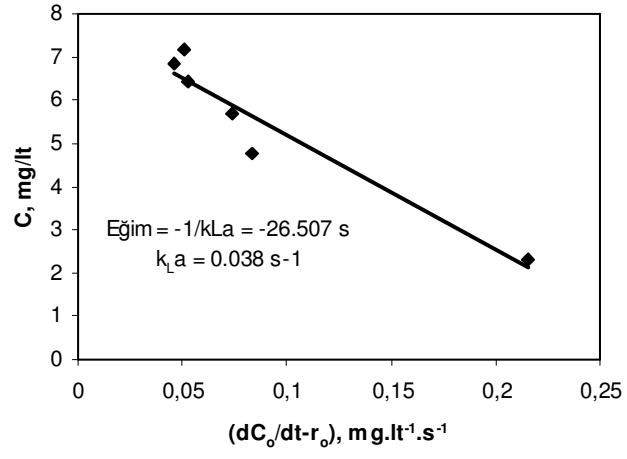
CDCR'a gönderilen havanın kısa süreli olarak kesilmesi sonucunda çözünmüş oksijen derişiminde azalmanın gözleendiği (t , C_o) grafiğinde, azalan doğrusal ilişkiden r_o değeri bulunmuştur. $\{(dC_o/dt-r_o); C_o\}$ grafiği çizilerek buradaki eğimden $-1/k_L a$ bulunmuş ve $k_L a$ değeri hesaplanmıştır. Aşağıda 3 mm'lik orifis kullanılarak, 200 cm³/dk hava giriş hızı ve 2.5 lt/dk sıvı akış hızı için $t = 8$ st'deki r_o ve $k_L a$ değerlerinin hesabı örnek olarak gösterilmiştir.



Şekil E4.1. Çözünmüş oksijen derişiminin kalma süresi ile değışimi.



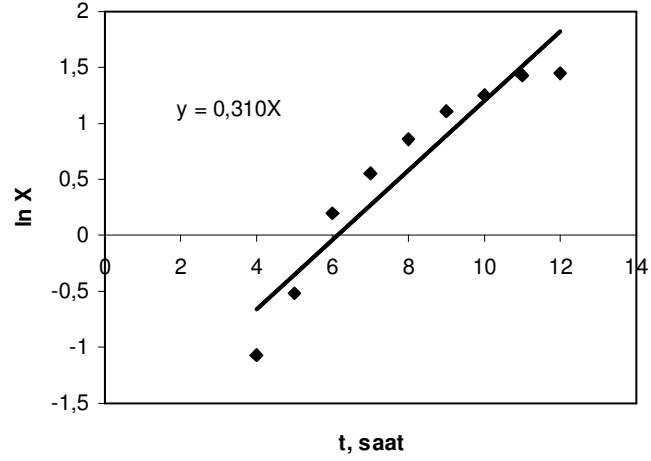
Şekil E4.2. Mikroorganizmanın Oksijen Tüketim Hızının Belirlenmesi.



Şekil E4.3. Hacimsel Kütle Transfer Katsayısı kLa 'nın Belirlenmesi

Ek 5. Özgöl Üreme Hızının (μ) Bulunması

Deneysel olarak elde edilen verilerin logaritmik faza ait olan kısmından yararlanılarak, özgöl üreme hızı μ 'nün hesap edilmesi için t 'ye karşı $\ln X$ 'in grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrusal ilişkinin eğiminden özgöl üreme hızı (μ) bulunur.



Şekil E5.1. 10 g/l başlangıç glikoz konsantrasyonuna ait özgöl üreme hızının (μ) belirlenmesi

$$\mu = 0.310 \text{ saat}^{-1}$$