

**BİTKİSEL YAĞLARDAN DEĞERLİ KİMYASALLAR  
VE BİYODİZEL ÜRETİMİ**

Ayşegül DANIŞMAN  
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Mart-2008

**Bu tez kapsamında hint yağı ile yapılan çalışmalar, 105M289 No'lu “Yenilenebilir Kaynaklardan Değerli Kimyasalların Eldesi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi” başlıklı TÜBİTAK araştırma projesi ile desteklenmiştir.**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayşegül Danışman'ın "Bitkisel Yağlardan Değerli Kimyasallar ve Biyodizel Üretimi" başlıklı **Kimya Mühendisliği Anabilim** Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 20.03.2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<b>Adı-Soyadı</b>	<b>İmza</b>
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard.Doç.Dr. NEZİHE AZCAN	.....
Üye	: Prof. Dr. M. RIZA ALTIOKKA	.....
Üye	: Prof. Dr. O. SERMET KABASAKAL	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BİTKİSEL YAĞLARDAN DEĞERLİ KİMYASALLAR VE BİYODİZEL ÜRETİMİ

Ayşegül DANIŞMAN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard.Doç.Dr. Nezihe AZCAN

2008, 85 sayfa

Deneysel çalışmalarda yenilenebilir kaynaklardan olan pamuk yağı (biyodizel üretiminde) ve hint yağı (değerli kimyasalların eldesinde) kullanılmıştır. Bu kapsamda pamuk yağının mikrodalga ısıtma ile transesterifikasyonu incelenip, uygun reaksiyon koşulları (katalizör oranı, sıcaklık, süre) belirlenmiştir. Hint yağından ise yüksek sıcaklık-yüksek basınç altında heptaldehit, ündesilenik asit ve 2-oktanon eldesinde parçalanma reaksiyon parametreleri (katalizör oranı, sıcaklık, basınç) tespit edilmiştir.

Pamuk yağının mikrodalga ısıtma ile %1,5 katalizör oranı, 60°C sıcaklık ve 7 dakika transesterifikasyonu sonucunda %92,4 biyodizel verimine ulaşılmıştır. Hint yağının 350°C sıcaklık, 60 bar basınç ve %1,0 katalizör kullanılarak parçalanması sonucunda %20,8 ündesilenik asit verimine ulaşılırken; 400°C sıcaklık, 90 bar basınç ve %1,0 katalizör ile %15,7 heptaldehit, %17,5 2-oktanon verimleri elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Pamuk Yağı, Hint Yağı, Transesterifikasyon, Mikrodalga, Parçalanma Reaksiyonu, Otoklav, Biyodizel

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **PRODUCTION OF VALUABLE CHEMICALS AND BIODIESEL FROM VEGETABLE OILS**

**Ayşegül DANIŞMAN**

**Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemical Engineering Program**

**Supervisor: Assist.Prof.Dr. Nezihe AZCAN**

**2008, 85 pages**

Cottonseed oil (for biodiesel production) and castor oil (in obtaining valuable chemicals) were used in experimental studies. For this purpose, microwave assisted transesterification of cottonseed oil was investigated and the suitable reaction conditions (catalyst-oil ratio, temperature, time) were specified. Castor oil was subjected to high temperature-high pressure cracking in order to obtain heptaldehyde, undecylenic acid and 2-octanone. Optimum reaction parameters (catalyst-oil ratio, temperature, pressure) were determined.

Microwave assisted transesterification of cottonseed oil under the conditions of 1.5% catalyst-oil ratio, 60°C temperature and 7 minutes reaction time, resulted in a biodiesel yield of 92.4%. Undecylenic acid (20.8%) was obtained from castor oil at 350°C temperature, 60 bar pressure and 1.0% catalyst-oil ratio where heptaldehyde (15.7%) and 2-octanone (17.5%) were obtained at 400°C temperature, 90 bar pressure and 1.0% catalyst-oil ratio.

**Keywords:** Cottonseed Oil, Castor Oil, Transesterification, Microwave, Cracking, Autoclave, Biodiesel

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince yakın ilgi, anlayış ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, desteğini her zaman yanımda hissedip cesaret aldığım danışmanım Yard. Doç. Dr. Nezihe Azcan'a,

Tez araştırmalarım boyunca bana destek olan arkadaşlarım Araş. Gör. Elif Demirel, Araş. Gör. E. Zafer Hoşgün'e ve Kimya Mühendisi Anıl Yaprakçı'ya,

105M289 no'lu "Yenilenebilir Kaynaklardan Değerli Kimyasalların Eldesi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi" başlıklı TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirdiğim tez çalışmalarım süresince burs desteğinden dolayı TÜBİTAK'a,

GC-MS analizlerini yapan Öğrenci İşçi Rüstem Keçili'ye,

Deneyisel çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen laboratuvar teknisyenleri Hediye Astüren ve Yasemin Özcan'a,

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bana manevi destek sağlayan eşim Can'a gösterdiği sabır ve anlayıştan dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayşegül DANIŞMAN

Mart 2008

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK TARAMASI</b> .....	<b>4</b>
2.1. Yağ Kimyası .....	4
2.1.1. Yenebilen yağlar .....	5
2.1.2. Endüstriyel yağlar .....	5
2.2. Yağ Asitleri .....	7
2.2.1. Düz zincirli yağ asitleri .....	7
2.2.1.1 Doymuş yağ asitleri.....	7
2.2.1.2 Doymamış yağ asitleri.....	8
2.2.2. Diğer yağ asitleri .....	9
2.3. Yağlara Uygulanan Analiz Yöntemleri.....	9
2.3.1. Bağıl yoğunluk tayini .....	10
2.3.2. Kırılma indisi tayini .....	10
2.3.3. Asitlik indisi tayini .....	10
2.3.4. İyot indisi tayini .....	10
2.3.5. Sabunlaşma indisi tayini .....	11
2.3.6. Hidroksil değeri tayini.....	12
2.4. Yağlara Uygulanan Kimyasal Reaksiyonlar .....	12
2.4.1. Hidroliz .....	12
2.4.2. Esterleştirme.....	13

2.4.3.	Sabunlaşma .....	13
2.4.4.	Hidrojenasyon .....	14
2.4.5.	Transesterifikasyon .....	14
2.4.6.	Dehidrasyon .....	15
2.4.7.	Piroliz .....	16
2.4.8.	Polimerizasyon .....	16
2.5.	Pamuk Bitkisi .....	16
2.5.1.	Pamuk yağı ve özellikleri.....	17
2.5.2.	Pamuk yağının Türkiye'deki ve dünyadaki yayılışı .....	18
2.6.	Hint Yağı Bitkisi .....	19
2.6.1.	Hint yağı ve özellikleri.....	19
2.6.2.	Hint yağının Türkiye'deki ve dünyadaki yayılışı.....	21
2.6.3.	Hint yağı ve türevlerinin kullanım alanları .....	22
2.7.	Parçalanma (Kraking) İşlemleri.....	24
2.7.1.	Isıl parçalanma (piroliz).....	24
2.7.2.	Katalitik parçalanma .....	27
2.8.	Hint Yağının Parçalanması .....	28
2.8.1.	Heptaldehit .....	31
2.8.2.	Ündesilenik Asit.....	31
2.8.3.	2-Oktanon.....	32
2.9.	Parçalanma Ürünlerinin Moleküler Distilasyon ile Saflaştırılması .....	33
2.10.	Parçalanma Ürünlerini Tanımlama Yöntemleri .....	35
2.10.1.	İnce tabaka kromatografisi (İTK).....	35
2.10.2.	Gaz kromatografisi (GC).....	37
2.10.3.	Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) .....	39
<b>3.</b>	<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>40</b>
3.1.	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Bitkisel Materyal, Kimyasal Maddeler ve Cihazlar .....	40
3.1.1.	Bitkisel Materyal.....	40
3.1.2.	Kimyasal Maddeler .....	40
3.1.3.	Cihazlar .....	41

3.2.	Deneysel Çalışmalar.....	42
3.2.1.	Hammaddelerin yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi .....	42
3.2.1.1	Bortriflorür ile esterleştirme.....	42
3.2.1.2	Gaz kromatografi analizi.....	43
3.2.2.	Hammaddelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi .....	43
3.2.2.1	Bağıl yoğunluk tayini .....	43
3.2.2.2	Kırılma indisi tayini .....	44
3.2.2.3	Asit değeri tayini .....	44
3.2.2.4	İyot indisi tayini .....	45
3.2.2.5	Sabunlaşma indisi tayini .....	45
3.2.2.6	Hidroksil değeri tayini.....	46
3.2.3.	Pamuk yağından transesterifikasyon ile biyodizel eldesi.....	46
3.2.3.1	Pamuk yağının mikrodalga ısıtma ile transesterifikasyonu ..	47
3.2.3.2	Pamuk yağının geleneksel ısıtma ile transesterifikasyonu....	49
3.2.3.3	Pamuk yağından elde edilen biyodizelin tanımlanması .....	50
3.2.4.	Hint yağından heptaldehit, ündesilenik asit ve 2-oktanon eldesi	51
3.2.4.1	Hint yağının yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktörü (otoklav) kullanılarak parçalanması.....	51
3.2.4.2	Hint yağının cam reaktör kullanılarak parçalanması .....	55
3.2.4.3	Ündesilenik asit, heptaldehit ve 2-oktanon'un reaksiyon karışımından ayrımı ve saflaştırılması .....	56
3.2.4.4	Ündesilenik asit, heptaldehit ve 2-oktanon'un farklı yöntemlerle tanımlanması .....	58
<b>4.</b>	<b>DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN BULGULAR .....</b>	<b>60</b>
4.1.	Hammaddelerin Yağ Asidi Kompozisyonu .....	60
4.2.	Hammaddelerin Fiziksel Özellikleri .....	60
4.3.	Pamuk Yağından Transesterifikasyon ile Biyodizel Eldesi .....	61
4.3.1.	Pamuk yağının mikrodalga ısıtma ile transesterifikasyonu .....	61
4.3.2.	Pamuk yağının geleneksel ısıtma ile transesterifikasyonu.....	63
4.3.3.	Pamuk yağından elde edilen biyodizelin tanımlanması.....	63



4.3.3.1	Gaz kromatografi analizi ile biyodizelin ester içeriğinin belirlenmesi .....	63
4.3.3.2	Biyodizelin bazı yakıt özelliklerinin belirlenmesi .....	64
4.4.	Hint Yağından Heptaldehit, Ündesilenik Asit ve 2-Oktanon Eldesi ...	64
4.4.1.	Hint yağının yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktöründe parçalanma reaksiyonu sonucu elde edilen veriler.....	65
4.4.1.1	Katalizör oranının parçalanma üzerine etkisi.....	65
4.4.1.2	Sıcaklığın parçalanma üzerine etkisi.....	66
4.4.1.3	Basıncın parçalanma üzerine etkisi.....	66
4.4.1.4	Reaksiyon süresinin parçalanma üzerine etkisi.....	67
4.4.2.	Hint yağının cam reaktörde parçalanma reaksiyonu sonucu elde edilen veriler.....	67
4.4.3.	Ündesilenik asit, heptaldehit ve 2-oktanon'un reaksiyon karışımından ayrılması ve ürün verimlerinin belirlenmesi .....	68
4.4.4.	Ündesilenik asit, heptaldehit ve 2-oktanon'un farklı yöntemlerle tanımlanması .....	68
4.4.4.1	İnce tabaka kromatografisi (İTK).....	69
4.4.4.2	Gaz kromatografisi (GC).....	70
4.4.4.3	Gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi (GC-MS) .....	71
<b>5.</b>	<b>TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>72</b>
5.1.	Pamuk Yağından Transesterifikasyon ile Biyodizel Eldesi .....	73
5.2.	Hint Yağından Heptaldehit, Ündesilenik Asit ve 2-Oktanon Eldesi ...	75
	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>81</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Trigliserit oluşum reaksiyonu .....	4
2.2. Yağların hidroliz reaksiyonu.....	13
2.3. Yağların esterleşme reaksiyonu .....	13
2.4. Yağların sabunlaşma reaksiyonu .....	14
2.5. Yağların transesterifikasyon reaksiyonu.....	15
2.6. Hint yağının dehidrasyon reaksiyonu .....	15
2.7. Pamuk bitkisi.....	16
2.8. Hint yağı bitkisi.....	19
2.9. Risinoleik asidin kimyasal yapısı.....	20
2.10. Hint yağı ve türevlerinin 1997-2006 yılları arasındaki ithalat ve ihracat değerleri.....	22
2.11. Trigliserit piroliz mekanizması .....	25
2.12. Trigliserit yapısının bozunması.....	26
2.13. (a) Hint yağının doğrudan pirolizi, (b) hint yağı metil esterinin pirolizi.....	28
2.14. Heptaldehitin kimyasal yapısı .....	31
2.15. Ündesilenik asidin kimyasal yapısı.....	31
2.16. 2-Oktanonun kimyasal yapısı.....	32
2.17. Moleküler distilasyon ünitesi kesiti .....	34
2.18. A ve B moleküllerinin, hareketli faz yardımıyla sabit faza tutunarak ayrılması .....	36
2.19. $R_f$ değerinin hesaplanması .....	37
2.20. Kromatografi teorisinin şematik gösterimi.....	38
3.1. Metilleme Reaksiyonu .....	42
3.2. Mikrodalga ünitesi .....	47
3.3. Deneysel çalışmalarda uygulanan mikrodalga sıcaklık programı .....	48
3.4. Biyodizel çalışmalarında kullanılan su banyosu düzeneği .....	49
3.5. Yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktörü (otoklav).....	51
3.6. Hint yağının yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktörü kullanılarak parçalanması .....	54

3.7. Hint yağının ısı parçalanmasında kullanılan cam reaktör sistemi .....	55
3.8. Hint yağının cam reaktör kullanılarak parçalanması .....	56
3.9. Moleküler distilasyon ünitesi.....	57
4.1. Mikrodalga ısıtma ünitesinde 60°C sıcaklıkta 7 dakika sonunda elde edilen biyodizelin GC kromatogramı, a) metil ester grubu, b) monogliseric, c) digliseric .....	64
4.2. Hint yağının cam reaktörde parçalanması sonucu elde edilen polimer yapı.....	67
4.3. Ündesilenik asidin İTK analizi, a) ündesilenik asit standardı $R_f=0,94$ , b) 350°C sıcaklık ve 60 bar basınçta elde edilen parçalanma ürünü, c) moleküler distilasyon ile 80°C’de elde edilen fraksiyon, d) moleküler distilasyon ile 180°C’de elde edilen fraksiyon, e) moleküler distilasyon ile 190°C’de elde edilen fraksiyon .....	69
4.4. Heptaldehitin İTK analizi, a) heptaldehit standardı $R_f=0,64$ , b) 350°C sıcaklık ve 60 bar basınçta elde edilen parçalanma ürünü.....	69
4.5. 2-Oktanon standardının İTK analizi, $R_f=0,7$ .....	70
4.6. Otoklav ünitesinde 350°C sıcaklık ve 60 bar basınçta elde edilen parçalanma ürününün GC/MS kromatogramı, a) 2-oktanon, b) ündesilenik asit, c) palmitik asit, d) oleik asit .....	70
4.7. Otoklav ünitesinde 350°C sıcaklık ve 60 bar basınçta elde edilen parçalanma ürününün GC/MS kromatogramı, a) 2-oktanon, b) ündesilenik asit, c) palmitik asit, d) stearik asit, e) oleik asit, f) linoleik asit, g) risinoleik asit.....	71
5.1. Katalizör oranının biyodizel saflığı üzerine etkisi.....	74
5.2. 350°C sıcaklık ve 60 bar basınç altında ürün verimlerinin katalizör oranı ile değişimi .....	76
5.3. 400°C sıcaklık ve 115 bar basınç altında ürün verimlerinin katalizör oranı ile değişimi .....	76
5.4. 90 bar basınç altında ürün verimlerinin sıcaklık ile değişimi.....	77
5.5. 350°C sıcaklıkta ürün verimlerinin basınç ile değişimi.....	77

## ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Bazı bitkisel yağların endüstride kullanım oranları.....	6
2.2. Doğada bulunan başlıca doymuş yağ asitleri.....	8
2.3. Doğada bulunan başlıca bir çift bağlı (monoenik) yağ asitleri.....	8
2.4. Doğada bulunan başlıca oksis yağ asitleri.....	9
2.5. Bazı bitkisel yağların iyot sayısına göre sınıflandırılması.....	11
2.6. Pamuk yağının yağ asidi kompozisyonu .....	17
2.7. Pamuk yağının fiziksel özellikleri .....	18
2.8. Hint yağının yağ asidi kompozisyonu .....	20
2.9. Hint yağının fiziksel özellikleri .....	21
2.10. Hint yağına uygulanan reaksiyonlar .....	23
2.11. Yağların pirolizi üzerine yayınlanmış çalışmalar .....	26
2.12. Yağların katalitik parçalanması üzerine yayınlanmış çalışmalar.....	28
2.13. Hint yağının parçalanma reaksiyonu ile ilgili yayınlanmış çalışmalar.....	30
2.14. Heptaldehitin bazı fiziksel özellikleri .....	31
2.15. Ündesilenik asidin bazı fiziksel özellikleri .....	32
2.16. 2-Oktanonun bazı fiziksel özellikleri.....	32
3.1. Gaz kromatografisi analiz koşulları.....	43
3.2. Biyodizel analizi için uygulanan gaz kromatografi koşulları.....	50
3.3. Katalizör oranının hint yağının parçalanması üzerine etkisi .....	52
3.4. Sıcaklığın hint yağının parçalanması üzerine etkisi .....	53
3.5. Basıncın hint yağının parçalanması üzerine etkisi.....	53
3.6. Reaksiyon süresinin hint yağının parçalanması üzerine etkisi .....	53
3.7. Moleküler distilasyon çalışma koşulları .....	57
3.8. İnce tabaka kromatografisi analiz koşulları .....	58
3.9. Gaz kromatografisi analiz koşulları.....	59
3.10. Gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi analiz koşulları .....	59
4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin yağ asidi kompozisyonu.....	60

4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	61
4.3. 60°C sıcaklıkta mikrodalga ısıtma kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon sonucu elde edilen biyodizel verim ve saflık değerleri.....	61
4.4. %1,5 KOH ve mikrodalga ısıtma kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon sonucu elde edilen biyodizel verim ve saflık değerleri.....	62
4.5. %1,5 KOH ve su banyosu kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon sonucu elde edilen biyodizel verim ve saflık değerleri.....	63
4.6. Elde edilen biyodizelin bazı yakıt özellikleri.....	64
4.7. Katalizör oranının parçalanma ürün verimleri üzerine etkisi.....	65
4.8. Sıcaklığın parçalanma ürün verimleri üzerine etkisi.....	66
4.9. Basıncın parçalanma ürün verimleri üzerine etkisi.....	66
4.10. Reaksiyon süresinin parçalanma ürün verimleri üzerine etkisi.....	67
4.11. 350°C sıcaklık, 60 bar basınç ve %1,0 katalizör ile elde edilen üründen moleküler distilasyon ile ayrılan kimyasalların verimleri.....	68
4.12. 400°C sıcaklık, 90 bar basınç ve %1,0 katalizör ile elde edilen üründen moleküler distilasyon ile ayrılan kimyasalların verimleri.....	68
5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan bitkisel yağların yağ asidi kompozisyonu.....	72
5.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan bitkisel yağların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	73
5.3. Hint yağının parçalanması sonucu elde edilen ürün verimlerinin literatür değerleri ile kıyaslanması.....	78

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

FID	: alev iyonlaştırıcı detektör
GC	: gaz kromatografi
GC/MS	: gaz kromatografi/kütle spektrometrisi
İTK	: ince tabaka kromatografi
MSTFA	: trimetilsililtrifloroasetamid
PID	: proportional-integral-derivative kontrol sistemi
SEM	: taramalı elektron mikroskopisi



*Ricinus communis* L.



*Gossypium barbadense* L.

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bitkisel yağlar temel besin maddesi olmalarının yanı sıra, son yıllarda farmasotik, gıda ve kimya endüstrilerinde kullanılan değerli kimyasalların eldesi için alternatif kaynak olarak dikkat çekmektedir. Bitkisel yağlar; piroliz, dehidrasyon, sülfonasyon, sabunlaşma, polimerizasyon gibi farklı kimyasal reaksiyonlar sonucu endüstride geniş kullanım alanları bulmaktadır.

Yağların yapıtaşını trigliserit denilen esterler oluşturmaktadır. Trigliserit moleküllerinde de reaktif grupları ağırlıklı olarak yağ asidi radikallerinin oluşturduğu ve bu nedenle de gliseritlerin, dolayısıyla yağların karakterlerini büyük ölçüde yağ asitlerinin etkiledikleri bilinmektedir (Kayahan, 2003).

Yanma sırasında gerçekleşen oksidasyon reaksiyonu haricinde yağlara uygulanan ilk kimyasal reaksiyon, sabun eldesi için gerçekleştirilen sabunlaşma reaksiyonu olmuştur. 1826 yılından itibaren yağlar endüstriyel ölçekte reaksiyonlanmaya başlamıştır. 1850 yılında Fransa sodyum hidroksit kullanarak yağlardan serbest asitlerin giderilmesini sağlamıştır. Yağ endüstrisinde en büyük devrim ise, 1900 yılında yağların hidrojenasyonu ile gerçekleşmiştir. Teknolojik ilerlemeler sonucunda günümüzde yağlar farklı endüstrilerde birçok değişik kimyasalların üretiminde kullanım alanı bulmaktadır (Austin, 1984).

Pamuk, sıcak iklimlerde, suyun bol bulunduğu alanlarda verimli bir şekilde yetişen bir yağlı tohum bitkisidir. Pamuğun anavatanı konusunda tam bir kesinlik bulunmamakla birlikte Asya, Amerika ve Afrika'nın sıcak bölgelerinden Dünyaya yayıldığı tahmin edilmektedir. Türkiye sahip olduğu uygun ekolojik koşullar nedeniyle önemli bir pamuk üreticisi ülkedir.

Botanikte *Gossypium hirsutum* olarak adlandırılan pamuk bitkisi %20-25 aralığında değişen bir yağ içeriğine sahiptir. Ülkemizde tekstil ve yağ sanayinin önemli bir hammaddesi olmasının yanında, harp sanayi için de önemli bir üründür. Tohumu (çiğit) bitkisel yağ üretiminde kullanıldıktan sonra, arta kalan küspesi yüksek protein içeriği dolayısıyla hayvan yemi olarak büyük önem taşımaktadır.

Hint yağı bitkisi, anavatanı Hindistan olan ve %45-50 arasında değişen yüksek yağ verimine sahip yenemeyen bir yağlı tohum bitkisidir. Tropikal



iklimlerde yetişen hint yağı bitkisi, botanikte *Ricinus Communis* olarak adlandırılır (Kirk-Othmer, 1979; Ogunniyi, 2006). Ülkemizde ise Güneydoğu Anadolu bölgesinde yabani olarak hint yağı bitkisinin yetiştirildiği bilinmektedir.

*Ricinus Communis* bitkisinin tohumlarından elde edilen hint yağının üretiminde Brezilya dünyada önde gelen ülkeler arasındadır. Ülkemizde endüstriyel olarak pamuk, ayçiçeği, zeytin, mısır, fındık, soya ve kolza bitkilerinden yağ üretimi gerçekleştirilirken, hint yağı üretimi bulunmamaktadır. Ancak ülkemizin iklim koşullarının elverişli olması ve son 5 yılda yağ ithalat değerlerindeki hızlı artış nedeniyle, hint yağı bitkisinin adaptasyon çalışmalarına başlanmıştır (T.U.İ.K., 2007).

Hint yağının %90'ını bir hidroksi yağ asidi olan risinoleik asit oluşturmaktadır. Yapısında bulunan hidroksil grubu, hint yağını diğer bitkisel yağlardan ayıran başlıca özelliktir. Hint yağının kimyasal içeriğindeki çifte bağlar, hidroksil grubu ve ester yapıları, birçok değerli kimyasalların eldesi için reaksiyon ortamı yaratmaktadır. Hint yağı ve türevleri; polimer, pestisid, boya, tekstil, yüzey kaplama gibi farklı sektörlerde kullanım alanı bulmaktadır (Kirk-Othmer, 1979; Naughton, 1973; Ogunniyi, 2006).

Kurumayan yağlar sınıfında olan hint yağının dehidrasyonu sonucu elde edilen dehidrate hint yağı, boya sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Hint yağının alkali füzyonu sonucu oluşan sebasik asit naylon 6,10 üretiminde kullanılırken, elde edilen 2-oktanol ise polimer endüstrisinde plastikleştirici olarak değerlendirilmektedir. Hint yağının pirolizi ile elde edilen ündesilenik asit ve heptaldehit ise polimer (nylon 11) ve parfümeri sektörlerinde kullanılmaktadır (Das ve ark., 1989; Kirk-Othmer, 1979; Naughton, 1973; Ogunniyi, 2006; Vasishta ve ark., 1990).

Bu çalışmanın amacı, bitkisel yağlardan değerli kimyasalların üretimi kapsamında ilk olarak pamuk yağından mikrodalga ısıtma kullanılarak biyodizel eldesinin incelenmesi, ikinci olarak ise yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktörü (otoklav) kullanılarak hint yağının ısıl parçalanmasını gerçekleştirmek, çalışma koşullarını (sıcaklık, basınç, katalizör oranı) belirlemek ve elde edilen ürün karışımından moleküler distilasyon ile heptaldehit ve ündesilenik asiti ayırmaktır. Ayrıca saflaştırılan ürünlerin ince tabaka kromatografisi (İTK), gaz

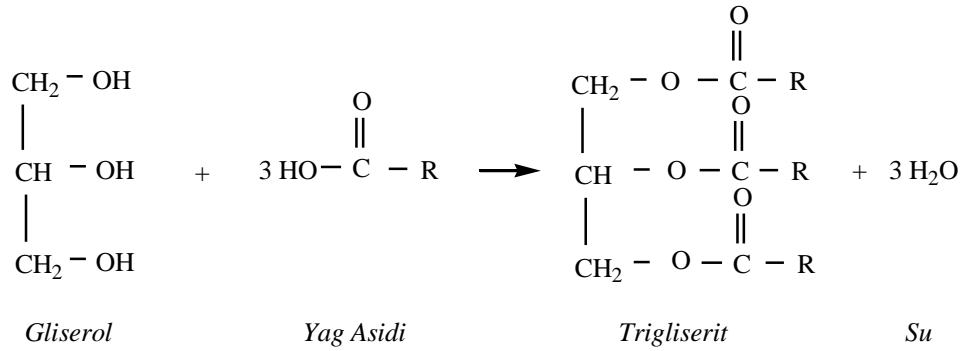
kromatografisi/kütle spektrometrisi (GC/MS) ve gaz kromatografisi (GC) ile tanımlanması hedeflenmiştir. Böylece ülkemizde üretilmeyen heptaldehit ve ündesilenik asit eldesi için literatür çalışmalarında mevcut olan yöntemlere alternatif bir üretim yöntemi geliştirilerek, daha düşük sıcaklıkta bu ürünlerin eldesi sağlanabilmiştir.

## 2. KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde yağ kimyası ve yağ asitleri hakkında genel bilgiler ile pamuk ve hint yağının özellikleri, Türkiye'deki ve dünyadaki yayılışı, hint yağı ve türevlerinin kullanım alanları hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca, parçalanma işlemleri ile hint yağının parçalanmasına dair literatür bilgileri yer almaktadır.

### 2.1. Yağ Kimyası

Katı ve sıvı yağlar; gliserin ile üç molekül yağ asidi arasında gerçekleşen yer değiştirme reaksiyonu sonucu oluşan trigliseritlerdir (Şekil 2.1). Yağ molekülünün ağırlık olarak %94-96'sını yağ asitleri, %4-6'sını ise gliserin oluşturmaktadır. Yağlar, oda sıcaklığında sıvı formdan katı forma kadar değişim gösteren bir erime aralığında bulunurlar. Oda sıcaklığında katı formda iseler katı yağlar, sıvı formda iseler sıvı yağlar olarak tanımlanır (Bockisch, 1998; Dieckelmann ve Heinz, 1988; Nas ve ark., 2001; Öztürk, 2002).



Şekil 2.1. Trigliserit oluşum reaksiyonu

Yağlar, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan değişik yöntemler kullanılarak elde edilmektedir. Bitkisel yağların yağ asidi kompozisyonu bitkinin genetik çeşitliliği, yetiştirildiği mevsim, iklim şartları, toprak tipi gibi koşullara bağlı olarak değişmektedir (Bockisch, 1998).

Yağ asitleri yapısının, yağın fiziksel özelliklerine çok büyük etkisi vardır. Katı ve sıvı yağların yağ asidi kompozisyonu oda sıcaklığında fiziksel olarak

farklılık göstermelerine neden olmaktadır. Çift bağ içermeyen yağ asitleri doymuş yağ asitleridir ve genellikle katıdır. Çift bağ içeren yağ asitleri ise doymamış olarak adlandırılırlar ve genellikle sıvıdırlar.

### **2.1.1. Yeneyebilen yağlar**

Yağlar gıda maddelerini oluşturan çeşitli grup bileşikler içerisinde en yüksek enerjiye sahip kaynağı oluştururlar. Yapılarında çeşitli temel yağ asitlerini içerirler. Ayrıca yağlar, yağda çözünen vitaminler için de taşıyıcı fonksiyona sahiptir.

Çeşitli veriler günlük yağ tüketiminin, günlük tüketilen toplam kalorisinin %38'i civarında olduğunu göstermektedir. Yetişkin bir insanın günlük faaliyetlerini sürdürebilmesi için en az 2000 kaloriye ihtiyacı vardır. Bu miktarın 650-700 kalorilik kısmı yağlardan sağlanmalıdır. Temel besin maddesi olarak en sık kullanılan yağlar, zeytinyağı, ayçiçeği yağı, soya yağı, mısır yağı, fındık yağı ve kanola yağıdır (Bockisch, 1998; O'Brein ve ark., 2000; Nas ve ark., 2001).

### **2.1.2. Endüstriyel yağlar**

Bazı bitkisel yağlar; erusik asit, konjuge yağ asitleri veya toksinler gibi insan vücuduna zararlı bileşikler içermeleri nedeni ile yemeklik yağ olarak kullanılamamaktadır. Bu tür bitkisel yağlar ve yenilemeyen yağların tümü farklı endüstri alanlarında hammadde olarak değerlendirilmektedir. Bazı bitkisel yağların endüstride kullanım oranları Çizelge 2.1'de verilmektedir (Bockisch, 1998; O'Brein ve ark., 2000).

**Çizelge 2.1.** Bazı bitkisel yağların endüstride kullanım oranları

<b>Bitkisel Yağ</b>	<b>Kullanım Oranı (%)</b>
Soya Yağı	0,25
Palm Yağı	10
Palm Çekirdeği Yağı	10
Kolza Yağı	40
Hindistan Cevizi Yağı	55
<b>Hint Yağı</b>	<b>100</b>
Keten Tohumu Yağı	100
Tung Yağı	100

Çizelge 2.1’de görüldüğü üzere soya yağının endüstriyel amaçlı kullanımı yemeklik yağ kullanımına göre oldukça düşüktür. Soya yağı endüstride kuruyan yağ ürünlerinin imalatında kullanılmaktadır. Endüstriyel kullanımı soya yağı gibi yaygın olmayan palm ve palm çekirdeği yağları ise sınırlı olarak sabun üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek erusik asit içeriğine sahip kolza yağı; yağlayıcı katkı maddesi, erusik ve behenik asitlerin imalatı ile biyodizel üretiminde kullanılmaktadır. Hindistan cevizi yağı sabun üretimi için tercih edilen bir başka bitkisel yağdır. Endüstriyel yağlar arasında kimyasal yapısı ile dikkat çeken hint yağı ise %80-90 oranında risinoleik asit içeriğine bağlı olarak çok geniş kullanım alanı bulmaktadır. Yağlayıcı ve hidrolik sistemlerde yaygın olarak kullanımının yanı sıra hint yağı, sebasik asit, 2-oktanol, 2-oktanon, ündesilenik asit ve heptaldehit gibi değerli kimyasalların eldesi ile polimer ve kozmetik sektörleri için önemli bir hammaddedir. Keten tohumu yağı, yüksek linolenik asit içeriği ve yüksek iyot sayısından dolayı boya, kozmetik, vernik ve baskı mürekkebi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Tung bitkisinden elde edilen tung yağı ise genellikle boya ve cila endüstrisinde kullanılmaktadır (Bockisch, 1998; O’Brein ve ark., 2000; Nas ve ark., 2001).

## 2.2. Yağ Asitleri

Yağ asitleri, genellikle çift sayıda karbon atomu veya başka bir deyişle tek karboksil grubu içeren organik asitlerdir. Günümüzde yapıları açıklığa kavuşturulmuş yağ asitlerinin sayısı 200 civarında olup, en az iki ve en çok yirmi altı karbon atomu içerirler. Daha uzun zincirli yağ asitleri ise genellikle mumların yapısında yer almaları nedeniyle mum asitleri olarak adlandırılırlar. Yağ asitleri, zinciri oluşturan karbon atomları arasındaki bağ sayısı ile, iki karbon atomu arasındaki bağ sayısının birden fazla olması halinde, bu bağların yer ve adedine bağlı olarak, değişik düzeylerde doymamışlık gösterirler. Doymamış yağ asitleri, aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine kıyasla, fiziksel ve kimyasal özellikler yönünden büyük farklılıklar ortaya koyarlar (Bockisch, 1998; Kayahan, 2003; Nas ve ark., 2001).

### 2.2.1. Düz zincirli yağ asitleri

Yağ asitlerinin bileşen olarak yer aldığı canlı yapısındaki tüm yağ ve yağ benzeri maddeler, genellikle zincir yapısı dallanma göstermeyen doymuş ve doymamış yağ asitlerini ester formunda içerirler.

#### 2.2.1.1 Doymuş yağ asitleri

Kapalı formülleri  $C_nH_{2n}O_2$  şeklinde gösterilen bu yağ asitlerinin en küçük molekülü üyesinin iki karbonlu asetik asit olacağı düşünülse de, doğada trigliseritlerin yapısında bu bileşiğe rastlanılmamıştır. Doymuş yağ asitlerinin en küçük molekülü üyesinin bütirik asit olduğu görülmüştür. Doğada günümüze kadar saptanan doymuş yağ asitlerinin sistematik ve yaygın isimleri ile buldukları yerler Çizelge 2.2'de verilmiştir (Bockisch, 1998; Gunstone, 2004; Kayahan, 2003; Nas ve ark., 2001).

**Çizelge 2.2.** Doğada bulunan başlıca doymuş yağ asitleri (Kayahan, 2003)

Yaygın Adı	Sistemik Adı	Kapalı Formülü	Doğada Bulunduğu Yerler
<b>Bütirik asit</b>	Tetranoik asit	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	%2,5-4,5 inek sütünde
<b>Kaproik asit</b>	Heksanoik asit	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	%1-2 inek sütü, eser palm çekirdeği yağı
<b>Kaprilik asit</b>	Oktanoik asit	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	%1-2 inek sütü, %6-8 koko yağı
<b>Kaprik asit</b>	Dekanoik asit	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Memeli süt yağı ve palm yağı
<b>Laurik asit</b>	Dodekanoik asit	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Defne yağı, süt yağı ve palm yağı
<b>Miristik asit</b>	Tetradekanoik asit	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	Pek çok bitkisel ve hayvansal yağda
<b>Palmitik asit</b>	Heksadekanoik asit	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Farklı oranlarda pek çok yağda
<b>Stearik asit</b>	Oktadekanoik asit	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Çoğunlukla hayvan depo yağlarında
<b>Araşidik asit</b>	Aykosanoik asit	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	Yaklaşık %3 yer fıstığı yağında
<b>Behenik asit</b>	Dokosanoik asit	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	%1'den az yer fıstığı ve kolza yağında

### 2.2.1.2 Doymamış yağ asitleri

Doğal yağlarda bulunan doymamış yağ asitleri, zincir yapısında bir veya birkaç çift bağ ya da üçlü doymamış bağın yer alması ile karakterize edilir. Bu yağ asitleri vücudumuzda sentezlenemediği için dışarıdan sağlanmaktadır.

**Çizelge 2.3.** Doğada bulunan başlıca bir çift bağlı (monoenik) yağ asitleri (Kayahan, 2003)

Yaygın Adı	Sistemik Adı	Kapalı Formülü	Bulunduğu Yerler
<b>Miristoleik asit</b>	9-tetradesenik asit	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	Balık ve balina yağında
<b>Palmitoleik asit</b>	9-heksadesenik asit	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	Balık, balina tereyağı ve bitkisel yağlar
<b>Petroselinik asit</b>	Tr-6-oktadesenik asit	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Şemsiyegiller familyası tohum yağlarında (yaban havucu)
<b>Oleik asit</b>	9-oktadesenik asit	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Tüm bitkisel ve hayvansal yağlarda
<b>Erusik asit</b>	13-dokosenik asit	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	Haçlıgiller familyası tohum yağlarında (kolza)

**Çift bağ içeren doymamış yağ asitleri:** doymamış yağ asitleri içerisinde doğada çok yaygın olarak bulunurlar. Yapısında tek çift bağ bulunan yağ asitleri monoenik yağ asitleri olarak adlandırılırken, iki veya daha fazla çift bağ içeren yağ asitleri poliyenik yağ asitleri olarak adlandırılır. Monoenik grubun tipik ve en yaygın olan iki üyesi palmitoleik asit ile oleik asittir. Doğada yer alan bazı monoenik yağ asitleri ve buldukları yerler Çizelge 2.3'te verilmiştir (Azcan, 1998; Bockisch, 1998; Kayahan, 2003; Nas ve ark., 2001).

Poliyenik yağ asitleri arasından en önemlileri ise linoleik ve linolenik asitlerdir. Bir yağdaki poliyenik yağ asitlerinin çeşit ve miktarı, o yağın kuruyan veya yarı kuruyan karakterde olmasını belirlediği gibi, konjuge veya isolen yapı kazanması gibi özelliklerini de etkilemektedir.

### 2.2.2. Diğer yağ asitleri

Bu grup yağ asitlerinin yapısına oksi (hidroksi), epoksi veya okso (keto) formunda olmak üzere oksijen bağlanmıştır. Doğada bulunan en yaygın keto yağ asidi likanik asittir. Hidroksi asitler içinde en tanınmış olanı ise risinoleik asittir. Çizelge 2.4'te doğada bulunan bazı oksi yağ asitleri kapalı formülleri ile verilmiştir (Gunstone, 2004; Kayahan, 2003; Nas ve ark., 2001).

**Çizelge 2.4.** Doğada bulunan başlıca oksi yağ asitleri (Kayahan, 2003)

Yaygın Adı	Sistematik Adı	Kapalı Formülü
<b>Vernolik asit</b>	10-oksi-8-oktadesenoik asit	$C_{18}H_{34}O_3$
<b>Dioksistearik asit</b>	9,10-dioksi-oktadekanoik asit	$C_{18}H_{36}O_4$
<b>Risinoleik asit</b>	12-oksi-9-oktadesenoik asit	$C_{18}H_{34}O_3$
<b>Epoksiolik asit</b>	12,13-epoksi-9-oktadesenoik asit	$C_{18}H_{32}O_3$
<b>Serebronik asit</b>	2-oksi-tetrakosanoik asit	$C_{24}H_{48}O_3$

### 2.3. Yağlara Uygulanan Analiz Yöntemleri

Yağların tanımlanmasında kullanılan bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerin (bağlı yoğunluk, kırılma indisi, asitlik indisi, iyot indisi, sabunlaşma indisi,



hidroksil değeri) belirlenmesinde uygulanan analiz yöntemleri aşağıda açıklanmaktadır.

### **2.3.1. Bağlı yoğunluk tayini**

Fiziksel bir özellik olan bağlı yoğunluk, 20°C'de belirli hacimdeki yağın ağırlığının aynı sıcaklık ve hacimdeki suyun ağırlığına oranıdır. Sıvı yağların oda sıcaklığında yoğunluk değerleri 0,91 ila 0,92 g/mL aralığında değişmektedir. Katı yağların yoğunlukları ise genellikle sıvı haldeki değerlerinden yüksektir. Yağların yoğunluğu, düşük molekül ağırlıklı yağ asidi içeriğine ve yüksek doymamışlık derecesine bağlı olarak artar (O'Brein ve ark., 2000; Nas ve ark., 2001).

### **2.3.2. Kırılma indisi tayini**

Kırılma indisi, havadan numune ortamına geçen ışık demetinin geliş açısının sinüsünün, kırılma açısının sinüsüne oranıdır. Katı ve sıvı yağlar için karakteristik bir fiziksel özellik olan kırılma indisi; yağların hidrojenasyonunu takiben kontrol amaçlı ve nadiren de olsa yağların tanımlanmasında veya saflığını kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır (Cocks ve van Rede, 1966; Nas ve ark., 2001).

### **2.3.3. Asitlik indisi tayini**

1 g yağın nötrleştirilmesi için gerekli olan potasyum hidroksitin mg olarak ağırlığıdır. Yaygın olarak uygulanan bu analiz ile yağın içermiş olduğu serbest yağ asidi miktarına bağlı olarak yağın asitliği hakkında araştırmacıya fikir vermektedir (Cocks ve van Rede, 1966; Nas ve ark., 2001).

### **2.3.4. İyot indisi tayini**

Yağın absorblayabildiği iyot miktarının yüzde olarak değeridir. Asitlik indisi gibi önemli bir özellik olan iyot indisi, yağların doymamışlık derecesi

hakkında fikir verir. Ayrıca yağlar iyot sayılarına göre kurumayan, yarı kuruyan ve kuruyan yağlar olarak üç gruba ayrılmaktadır. Yağlarda kuruma, yağ asitlerinin bünyesinde bulunan çift bağlara oksijen bağlanması ve buna bağlı olarak yağ molekülleri arasında köprülerin kurulmasını ifade etmektedir. Genel olarak iyot sayısı 100'den düşük olan yağlar kurumayan, 100-130 arasında olan yağlar yarı kuruyan, 130-200 arasında olan yağlar ise kuruyan yağlar olarak sınıflandırılmaktadır. Çizelge 2.5'de bazı bitkisel yağların bu sınıflandırmaya bağlı olarak yer aldıkları gruplar verilmektedir (Cocks ve van Rede, 1966; Nas ve ark., 2001).

**Çizelge 2.5.** Bazı bitkisel yağların iyot sayısına göre sınıflandırılması (Nas ve ark., 2001)

Sınıf	Bitkisel Yağ	İyot İndisi Aralığı
Kurumayan Yağlar	Palm yağı	48-60
	Palm çekirdeği yağı	16-23
	Zeytin yağı	78-89
	Hint yağı	84-88
Yarı Kuruyan Yağlar	Pamuk yağı	90-103
	Kolza yağı	98-106
	Ayçiçeği yağı	120-137
	Susam yağı	103-117
Kuruyan Yağlar	Soya yağı	103-152
	Keten yağı	176-204
	Aspir yağı	140-150
	Haşhaş tohumu yağı	132-140

### 2.3.5. Sabunlaşma indisi tayini

1 g yağın sabunlaşması için gerekli olan potasyum hidroksitin mg olarak ağırlığıdır. Yağların sabunlaşma sayısı, yağ asitlerinin zincir uzunlukları, dolayısıyla molekül ağırlıkları ile ters orantılıdır. Yani uzun zincirli yağ asitlerinin esterleri olan yağların sabunlaşma sayıları, kısa zincirli olanlarından daha düşüktür (Cocks ve van Rede, 1966; Nas ve ark., 2001).

### **2.3.6. Hidroksil değeri tayini**

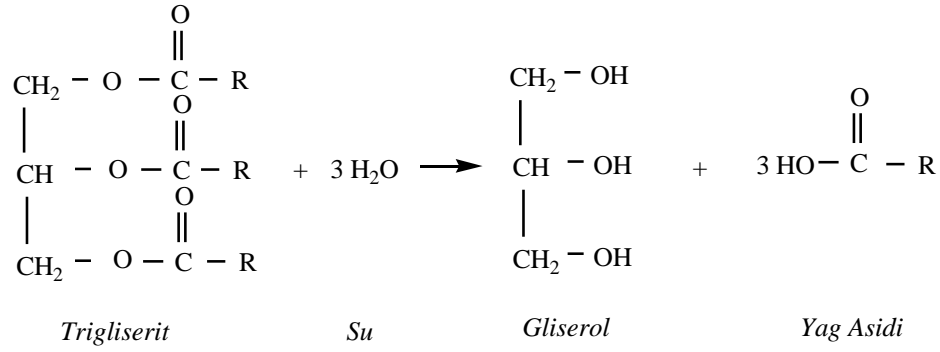
1 g yağın asetillenmesi sonucu yapıya bağlanan asetik asidin nötrleştirilmesi için gerekli olan potasyum hidroksitin mg olarak ağırlığıdır. Hidroksil değeri kısaca, 1 g yağdaki hidroksil içeriğinin, mg potasyum hidroksit cinsinden değeri olarak da tanımlanabilir. Bu hidroksil içeriği yağ asidi zincirlerindeki hidroksil gruplarından kaynaklanabileceği gibi mono ve digliserit yapılarındaki hidroksil gruplarından da kaynaklanabilmektedir. Bu nedenle kısmi olarak hidroliz olmuş bir yağ, hidroksi yağ asidi içermemesine rağmen, yüksek hidroksil değerine sahip olabilir (Cocks ve van Rede, 1966).

## **2.4. Yağlara Uygulanan Kimyasal Reaksiyonlar**

Yağların trigliserit yapısındaki karboksil grubu veya yağ asitleri farklı ortam koşullarında reaksiyonlara katılarak, değişik sektörlerde kullanım alanları bulan ürünlerin elde edilmesini sağlamaktadır. Kimya sektöründe yağlara uygulanan en yaygın kimyasal reaksiyonlar; hidroliz, esterleştirme, sabunlaşma, hidrojenasyon, transesterifikasyon, dehidrasyon, piroliz ve polimerizasyondur.

### **2.4.1. Hidroliz**

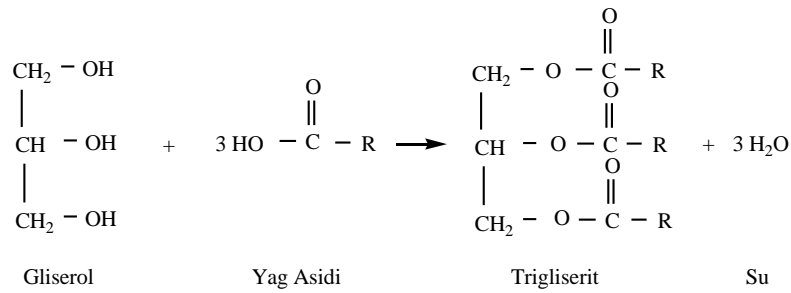
Uygun koşullar sağlandığında, yağın yapısında bulunan trigliseritler hidrolize uğrayarak serbest yağ asidi ve gliserol oluşmaktadır. Birkaç basamaktan oluşan hidroliz tersinir bir reaksiyondur. Yüksek basınç ve yüksek sıcaklık hidroliz reaksiyonunu hızlandırır. Reaksiyon sıcaklığı yağın doymamış ve konjuge yağ asitleri içeriğine bağlı olarak belirlenmektedir. Şekil 2.2’de verilen hidroliz reaksiyonu için çoğunlukla asit, emülsifiyer ve lipaz katalizörler tercih edilmektedir (Formo ve ark., 1979).



Şekil 2.2. Yağların hidroliz reaksiyonu

### 2.4.2. Esterleştirme

Alkol, glikol ve gliserol varlığında yağ asitleri esterleştirilebilmektedir. Tersinir bir reaksiyon olan esterleştirme, basitçe hidrolizin tersi olarak bilinmektedir. Asit katalizörlerin reaksiyonda etkili olmasının yanı sıra alkali bileşikler de esterleşmeyi sağlamaktadır (Formo ve ark., 1979). Yağların esterleşme reaksiyon Şekil 2.3'te verilmektedir.



Şekil 2.3. Yağların esterleşme reaksiyonu

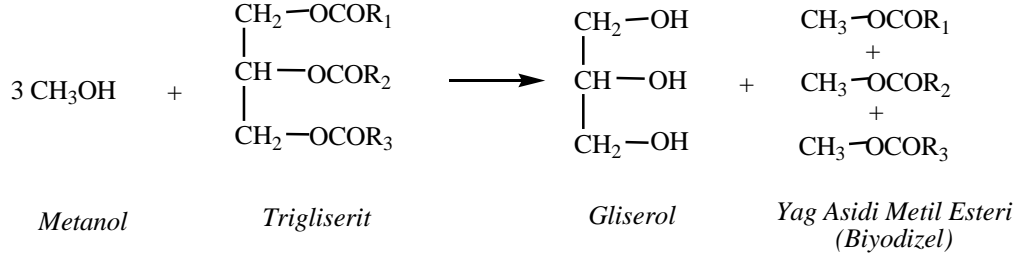
### 2.4.3. Sabunlaşma

Geniş anlamda hidroliz şeklinde vurgulanan sabunlaşma tepkimesi esnasında yağ, su yerine alkali bir bileşik ile reaksiyona girmektedir (Şekil 2.4). Sabunlaşma işlemi sonucu gliserol ve sabun (alkali metal tuzu) elde edilmektedir.

Sabunlaşma tepkimelerinden yağ sanayinde sabun üretimi ve ham yağlardaki serbest asitliğin giderilmesinde yaygın bir şekilde yararlanılmaktadır.



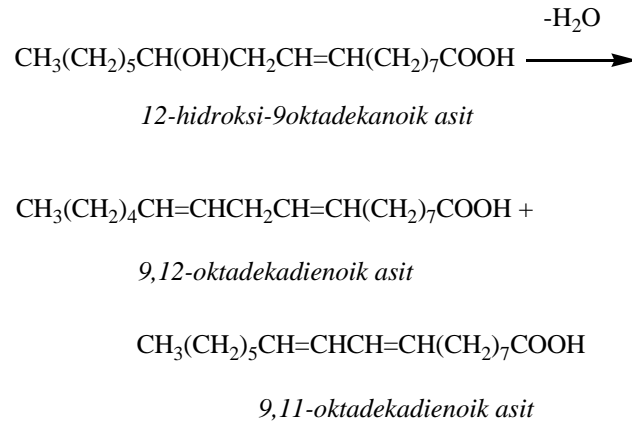
olarak yağ asidi esterleri ve gliserin vererek esterleşir. Ayrıca esterleşme reaksiyonunda ürün karışımında metil esterlerin yanı sıra, di- ve monogliseridler, reaktan fazlası ve serbest yağ asitleri bulunur. Bitkisel yağların transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel elde edilmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Yağların transesterifikasyon reaksiyonu

#### 2.4.6. Dehidrasyon

Hint yağında olduğu gibi, kimi yağların trigliserit molekülleri risinoleik asit gibi oksisitleri içerirler. Bu yağlar asidik ortamda tepkimeye sokulduklarında, içerdikleri oksisitler bir su molekülünün ayrılması sonucu daha doymamış bir yapıya dönüşürler. Genellikle asidik nitelikteki kimi bileşikler tarafından katalizlenen bu tepkimeden yararlanılarak, hint yağından değişik doymamış asitler ve bunların gliserinle esterleştirilmeleri sonucunda, değişik yağlar elde edilebilmektedir (Kayahan, 2003). Hint yağının dehidrasyon reaksiyonu Şekil 2.6’da verilmektedir.



Şekil 2.6. Hint yağının dehidrasyon reaksiyonu

#### 2.4.7. Piroliz

Piroliz bir bileşimin, ısı veya ısı artı katalizör etkisiyle havasız ortamda başka bir bileşiğe dönüşmesidir. Aynı anda veya peş peşe gerçekleşen birçok farklı reaksiyondan oluşması nedeniyle piroliz işlemini tam olarak açıklığa kavuşturmak oldukça güçtür (Formo ve ark., 1979).

#### 2.4.8. Polimerizasyon

Yüksek sıcaklıklarda ve oksijensiz ortamda, doymamış yağ asitleri polimerizasyona uğramaktadır. Reaksiyon koşulları ve doymamış yağ asidinin bağlı olduğu alkol tipi, oluşan polimer yapısında etkili olan en önemli parametrelerdir. Üç veya daha fazla hidroksil grubu içeren ester yapıları doğal trigliseritlere oranla daha hızlı polimerize olmaktadır. Konjuge yağlar ise 300°C'de 12 dakika ila 12 saat içinde polimer oluşturabilmektedir (Formo ve ark., 1979).

#### 2.5. Pamuk Bitkisi



Şekil 2.7. Pamuk bitkisi

Sıcak iklimlerde, suyun bol bulunduğu alanlarda verimli bir şekilde yetişen pamuk botanikte *Gossypium* olarak adlandırılır (Şekil 2.2). Pamuk bitkisi büyük çiçeklerden oluşur, tohumu 8-12 mm uzunluğunda, yumurta şeklinde, ince, sert

kabuklu, liflidir ve rengi ise kahverengi-siyah renkleri arasındadır. Tohum ortalama %20-25'i yağ, çekirdeği ise %20-35 yağ ve %40 protein içerir. Pamuğun bitkiler alemindeki sınıflandırılması aşağıdaki gibidir (TÜBİTAK, 2007):

Sınıf	: Magnoliopsida
Alt Sınıf	: Dilleniidae
Takım	: Malvales
Familya	: Malvaceae
Cins	: <i>Gossypium</i>
Tür	: <i>Gossypium hirsutum</i>

### 2.5.1. Pamuk yağı ve özellikleri

Pamuk yağı, *Gossypium hirsutum* (Amerika) veya *Gossypium barbadense* (Mısır) tohumlarından elde edilen, karakteristik bir tadı ve kokusu olan, koyu kahverengi bir yağdır. Yenebilen bir yağ olan ve tohumunun yağ içeriği %20-25 arasında değişen pamuk yağının yağ asidi kompozisyonu Çizelge 2.6'da verilmektedir (Formo ve ark., 1979).

**Çizelge 2.6.** Pamuk yağının yağ asidi kompozisyonu

Yağ Asidi	%
Linoleik asit	47,8
Oleik asit	24,9
Palmitik asit	23,4
Stearik asit	1,6
Miristik asit	1,4
Diğer	0,9

Pamuk yağının doymamış yağ asitleri içeriğinin (linoleik, oleik, vs.) yüksek olmasının yanı sıra, diğer yağlı tohumlarla karşılaştırıldığında, doymuş yağ asitleri (palmitik, stearik, vs.) içeriği açısından da en yüksek miktarı içeren yağdır (Bockish, 1998). Pamuk yağının bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.7'de verilmektedir.



**Çizelge 2.7.** Pamuk yağının fiziksel özellikleri

<b>Fiziksel Özellik</b>	
Bağıl yoğunluk (25°C)	0,916-0,918
Kırılma indisi (25°C)	1,468-1,472
Asit indisi (max.)	0,25
İyot değeri	99-113
Sabunlaşma indisi	189-198

### **2.5.2. Pamuk yağının Türkiye ve dünyadaki yayılışı**

Pamuğun anavatanı konusunda tam bir kesinlik bulunmamakla birlikte Asya, Amerika ve Afrika'nın sıcak bölgelerinden dünyaya yayıldığı tahmin edilmektedir. Pamuk sahip olduğu özellikleri nedeniyle sentetik elyaf üretim ve kullanımında son yıllarda görülen gelişmelere rağmen dünyadaki stratejik önemini korumaktadır. Günümüzde yaklaşık 330 milyon dekar alanda pamuk tarımı yapılmaktadır. Üretim daha çok Asya kıtasında yoğunlaşmıştır. Ardından Amerika ve Afrika kıtaları gelmektedir. Başlıca üretici ülkeler Çin, ABD, Hindistan, Pakistan, Türkiye ve Özbekistan'dır. Türkiye sahip olduğu uygun ekolojik koşullar nedeniyle önemli bir pamuk üreticisi ülkedir. Ülkemizde yaklaşık 750 bin hektar alanda pamuk tarımı yapılmakta ve yılda 850 bin ton lif (2,1 milyon ton kütlü) pamuk üretilmektedir. Ülkemizde pamuk üretimi Çukurova, Ege, Güneydoğu Anadolu bölgeleri ile Antalya yöresinde yoğun olarak yapılmaktadır (Anonim, 2000).

Pamuk ülkemizde tekstil ve yağ sanayinin önemli bir hammaddesidir. Tohumu (çiğit) bitkisel yağ üretiminde kullanıldıktan sonra, arta kalan küspesi yüksek protein içeriği dolayısıyla hayvan yemi olarak büyük önem taşımaktadır. (Anonim, 2000).

## 2.6. Hint Yağı Bitkisi



Şekil 2.8. Hint yağı bitkisi

Tropik iklimlerde yetişen Hint yağı bitkisi, botanikte *Ricinus communis* olarak adlandırılır (Şekil 2.3). 5 metre kadar bir boya erişebilen, bir veya çok yıllık, parçalı yapraklı bitkinin çiçeklerinde, sayısı 10 ila 70 arasında değişen kapsüller bulunmaktadır. Her kapsül üç adet tohum içerir. Hint yağı bitkisinin tohumları zehirlidir ve yapısında alerjen maddeler bulunur (Anonim, 1982a; Baytop, 1994; Kirk-Othmer, 1979). Geniş kullanım alanları olan Hint yağı bitkisinin, bitkiler alemindeki sınıflandırılması aşağıdaki gibidir (TÜBİTAK, 2007):

Sınıf	: Magnoliopsida
Alt Sınıf	: Rosidae
Takım	: Euphorbiales
Familya	: Euphorbiaceae
Cins	: <i>Ricinus</i>
Tür	: <i>Ricinus Communis</i>

### 2.6.1. Hint yağı ve özellikleri

Hint yağı, *Ricinus communis* bitkisinin tohumlarından elde edilen ve yağ içeriği %39,6-59,5 arasında değişen yenilemeyen bitkisel bir yağdır (Ogunniyi,

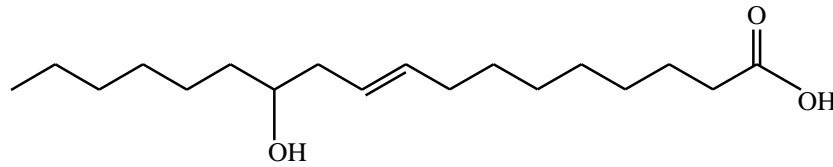
2006; Ramos ve ark., 1984). Yağ asidi kompozisyonu Çizelge 2.8’de verilen hint yağı, yapısında büyük oranda hidroksi asit (risinoleik asit) içeren tek önemli ticari yağdır (Formo ve ark., 1979; Gunstone, 2004; Kirk-Othmer, 1979).

**Çizelge 2.8.** Hint yağının yağ asidi kompozisyonu

Yağ Asidi	%
<b>Risinoleik asit</b>	89,5
<b>Linoleik asit</b>	4,2
<b>Oleik asit</b>	3,0
<b>Stearik asit</b>	1,0
<b>Palmitik asit</b>	1,0
<b>Diğer</b>	1,3

Kimyasal formülü Şekil 2.4’te verilen ve sistematik adı 12-oksi-9-oktadesenoik asit olan risinoleik asidin yapısında bulunan hidroksil grubu, hint yağına eşsiz fiziksel özellikler kazandırmaktadır. Bunlar:

- Yüksek viskozite ve bağıl yoğunluk değerleri
- Alkoller içinde her oranda çözünürlük
- Alifatik petrol çözücüler içinde sınırlı çözünürlük



**Şekil 2.9.** Risinoleik asidin kimyasal yapısı

İyot değeri 84-88 aralığında bulunması nedeniyle kurumayan yağlar sınıfına girmekte olan hint yağının bazı diğer fiziksel özellikleri Çizelge 2.9’da verilmektedir.

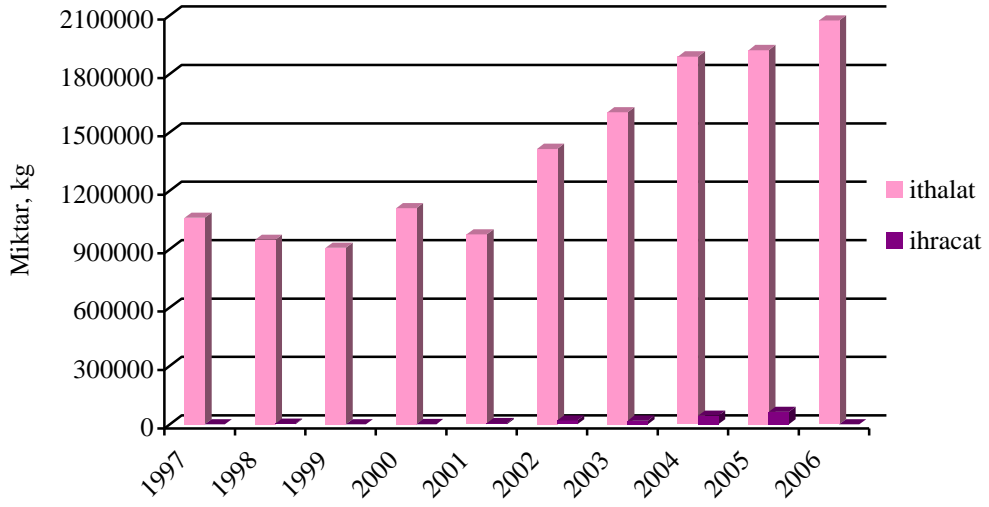
**Çizelge 2.9.** Hint yağının fiziksel özellikleri (Kirk-Othmer, 1979)

<b>Fiziksel Özellik</b>	
Bağıl yoğunluk (25°C)	0,957-0,961
Kırılma indisi (25°C)	1,4764-1,4778
Asit indisi (max.)	2,00
İyot değeri	84-88
Sabunlaşma indisi	176-184
Hidroksil değeri	160-168

### **2.6.2. Hint yağının Türkiye'deki ve dünyadaki yayılışı**

Hint yağı bitkisi tropikal ve astropikal iklimlerde yetişebilmesine rağmen dünyada ticari olarak ekimi sınırlıdır. Brezilya, Çin, Hindistan ve Rusya ana üreticiler arasında yer almaktadır. Hint yağının dünyadaki üretimi yaklaşık 400000 ton civarındadır. Yağ üretiminde 160000 ton kapasite ile Brezilya birinci sırayı almaktadır (Anonim, 1982a; Dieckelmann ve Heinz, 1988).

Ülkemizde ise, iklim koşullarının elverişli olmasına rağmen, Hint yağı bitkisi ticari olarak yetiştirilmemektedir. Ancak batı ve güney anadolu bölgesinde yabani olarak Hint yağı bitkisinin yetiştiği bilinmektedir (Baytop, 1994). Ayrıca, Konya Tarımsal Araştırma Enstitüsü, hint yağı bitkisinin tarımına yönelik adaptasyon çalışmaları yapmaktadır. Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre, son on yıl içerisinde ülkemizin Hint yağı ithalat ve ihracat değerleri Şekil 2.5'te verilmektedir (T.U.İ.K., 2007).



**Şekil 2.10.** Hint yağı ve türevlerinin 1997-2006 yılları arasındaki ithalat ve ihracat değerleri

Ülkemizde hint yağı ithalatı, Şekil 2.4'te de görüldüğü üzere, son 5 yıl içerisinde hızlı bir artış göstermiştir. Ülkemizde hint yağı bitkisi yetiştirilmemesine rağmen, 1998-2005 yılları arasında gerçekleştirilen az miktardaki hint yağı ihracatı, ithal edilen hint yağının kullanılmadan başka ülkelere satıldığını göstermektedir.

### 2.6.3. Hint yağı ve türevlerinin kullanım alanları

Hint yağı, yüksek risinoleik asit içeriğine bağlı olarak diğer ticari yağlardan farklı bir yere sahiptir. Hint yağı veya risinoleik asit, bir çok değerli kimyasal için önemli bir hammadde kaynağıdır (Gunstone, 2004). Yapısında bulunan çifte bağlar, hidroksil grupları ve ester yapıları, birçok değerli kimyasalların eldesi için reaksiyon ortamı yaratmaktadır. Hint yağı türevlerinin eldesi için, ticari olarak uygulanan kimyasal reaksiyonlar Çizelge 2.10'da verilmektedir.

**Çizelge 2.10.** Hint yağına uygulanan reaksiyonlar (Kirk-Othmer, 1979, Naughton F.C., 1973, Ogunniyi, 2006)

	<b>Reaksiyon</b>	<b>Kullanılan Maddeler</b>	<b>Ürünler</b>
<b>Ester Bağı</b>	Hidroliz	Asit, enzim, veya Twitchell katalizörü	Yağ asidi, gliserol
	Esterleşme	Monohidrik alkoller	Esterler
	Alkoliz	Gliserol, glikol, vs.	Mono-,digliseritler, monoglikoller, vs.
	Sabunlaşma	Alkaliler, alkali ve metal tuz karışımları	Sabunlar
	İndirgenme	Sodyum indirgenmesi	Alkoller
<b>Çift Bağ</b>	Polimerizasyon	Isı, hava, oksijen	Polimerize yağlar
	Hidrojenasyon	Hidrojen (uygun basınçta)	Hidroksi-stearatlar
	Epoksidasyon	Hidrojen peroksit	Epoksi-yağlar
	Katılma Reaksiyonu	S, maleik asit	Polimerize yağlar
	Sülfonasyon	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfone yağlar
<b>Hidroksil Grubu</b>	Dehidrasyon, Hidroliz, Distilasyon	Katalizör, ısı	Dehidrate hint yağı
	Alkali füzyon	NaOH	Sebasik asit, kapril alkol
	Piroliz	Yüksek ısı	Ündesilenik asit, heptaldehit
	Alkoksilleme	Etilen ve/veya propilen oksitler	Alkoksi hint yağı
	Esterleşme	Asetik-, maleik-, ftalik anhidrid	Alkil hint yağı
	Sülfolama	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfate hint yağı (Turkey red oil)

Hint yağı tohumu zehirlidir ve toksinler, yağ alındıktan sonra küspede kalmaktadır. Bu nedenle küspe hayvan yemi olarak kullanılamamaktadır. Ancak bu küspe gübre olarak değerlendirilmektedir (Kirk-Othmer, 1979).

Hint yağında toksin bulunmamasına rağmen, ticari olarak kozmetik ve farmasötik amaçlı kullanımı sınırlıdır. Hint yağının hammadde olarak kullanıldığı bazı alanlar aşağıda verilmektedir (Akpan ve ark., 2006; Dieckelmann ve Heinz, 1988; Gagarella ve ark.; 1998, Ogunniyi, 2006).

- Boya üretimi
- Polimer üretimi
- Pestisit üretimi
- Dezenfektan üretimi
- Tekstil işlemleri
- Mürekkep üretimi

- Hidrolik akışkanları
- Sabun
- Yüzey kaplama malzemeleri
- Yağlama işlemleri

## **2.7. Parçalanma (Kraking) İşlemleri**

Parçalanma (kraking) reaksiyonu basitçe; yüksek basınç (4000 kPa) ve yüksek sıcaklık (800 K) altında, uzun zincirli hidrokarbon yapılarının daha düşük molekül ağırlıklı küçük bileşenlere bozunması olarak ifade edilir. Molekül ağırlığında büyük oranda azalma olmasına rağmen, parçalanma işlemi sonucu elde edilen ürün, farklı bileşiklerden oluşan kompleks bir karışımdır. Bu nedenle son ürünün elde edilebilmesi için, parçalanma reaksiyonu sonucu oluşan karışımın, distilasyon ve ayırım işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir (Harker ve Backhurst, 1981; Maher ve Bressler, 2007).

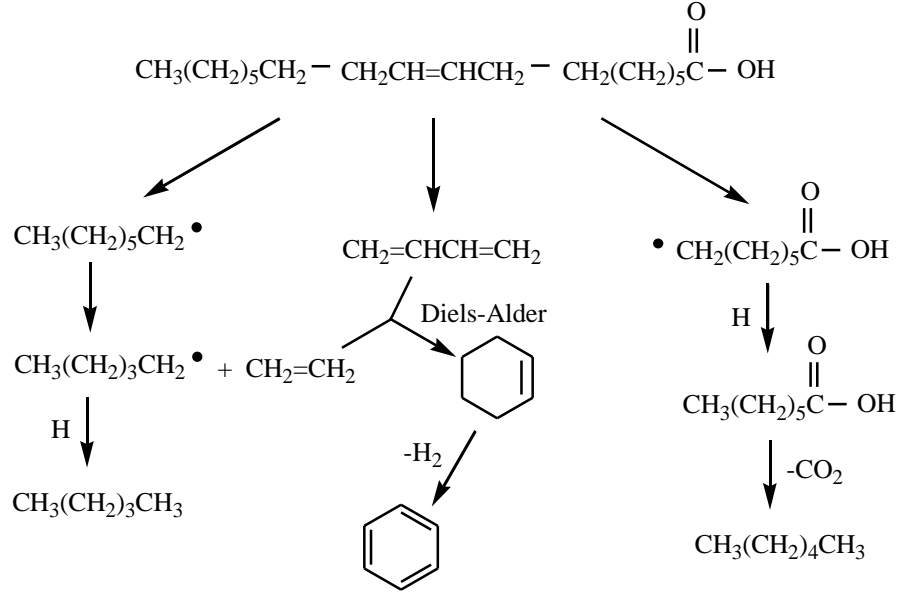
Çoğunlukla petrokimya endüstrisinde uygulanan bu işlem, ağır petrol fraksiyonlarından fuel-oil, dizel yakıtı, gaz yağı ve asfalt gibi petrol ürünlerini elde etmek için kullanılmaktadır.

Çalışma koşullarına bağlı olarak farklı parçalanma işlemleri uygulanabilmektedir. En yaygın örnekleri ısıl parçalanma (piroliz) ve katalitik parçalanma işlemleridir.

### **2.7.1. Isıl parçalanma (Piroliz)**

Piroliz, en yaygın tanımı ile, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısı etkisiyle kimyasal bozunmaya uğraması olarak bilinmektedir. Piroliz daha küçük fragmanlara ayırımı ifade etmesine rağmen, ısıl bozunmalı değişim daha büyük molekül ağırlıklı bileşiklerin oluşumunu ve izomerleştirmeyi de içerebilir (Anonim, 1982b; Demiral, 1985; Ma ve Hana, 1999; Maher ve Bressler, 2007; Wampler, 1995). Piroliz, atmosferik basınç altında gerçekleştirilebileceği gibi vakum altında da çalışmalar yapılabilmektedir. Vakum piroliz ile kaynama

noktası düşürülerek, yüksek çalışma sıcaklığına bağlı olarak oluşabilecek yan reaksiyonlar önlenebilmektedir.

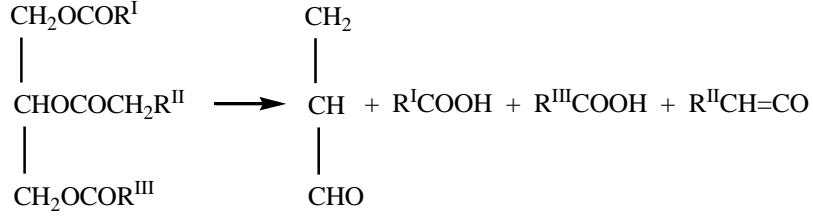


Şekil 2.11. Trigliserit piroliz mekanizması

Piroliz işleminde, artan sıcaklığa bağlı olarak molekülü bir arada tutan bağ enerjileri azalır. Bir bağ enerjisi sıfır olduğunda molekül parçalanarak serbest radikaller oluşturur. Bozunma esnasında oluşan serbest radikaller kimyasal bağın tipine bağlı olarak farklılık göstermektedir (Şekil 2.6). Serbest radikaller bozunmamış hidrokarbonlarla çarpışarak yeni radikaller oluştururlar. Zincirleme olarak gerçekleşen bu reaksiyonlar, radikallerin birbirleri ile bağ yapıp küçük moleküllü hidrokarbon yapılarını oluşturuncaya kadar devam eder. Trigliserit yapısının bozunması Şekil 2.7’de verilmektedir (Anonim, 1982c; Ma ve Hana, 1999; Maher ve Bressler, 2007; Wampler, 1995).



### Gliserit yapısının bozunması



### Yağ asidi yapısının bozunması



Şekil 2.12. Trigliserit yapısının bozunması

Piroliz reaksiyon mekanizmasını termodinamik açıdan biraz daha açıklığa kavuşturmak amacıyla yapılan çalışmalar sonucu görülmüştür ki, C-O bağı 288°C’de parçalanırken, C=C bağı ise 400°C sıcaklığa ulaşıldığında parçalanabilmektedir (Maher ve Bressler, 2007). Yağların pirolizi ile ilgili yayınlanmış bazı çalışmalar Çizelge 2.11’de verilmiştir.

Çizelge 2.11. Yağların pirolizi üzerine yayınlanmış çalışmalar

No	Çalışmanın İçeriği	Kaynak
1	Kanola yağının ısıl parçalanması sonucu olefin eldesi	Sadrameli ve Green, 2007
2	Trigliseritlerin pirolizi ile yenilenebilir yakıt ve kimyasal üretimi	Maher ve Bressler, 2007
3	Bitkisel yağların pirolizi ile dizel yakıt üretimi	Lima ve ark., 2004
4	Metil risinolatın piroliz ile heptaldehit ve metil ündesenoat eldesi için uygun üretim sıcaklığının belirlenmesi	Hu ve ark., 2000
5	Metil risinolat piroliz reaksiyonunun ve kinetiğinin incelenmesi	Guobin ve ark., 1996

### 2.7.2. Katalitik parçalanma

Yüksek sıcaklık altında; bir sabit yatak, hareketli yatak veya akışkan yatakta bulunan bir katalizör aracılığıyla yüksek kaynama noktalı hidrokarbonların düşük kaynama noktalı bileşiklere dönüştürülmesi işlemidir. Parçalanma reaksiyonu için kullanılacak katalizörlerin iki temel özelliğe sahip olması gerekmektedir. Bunlar;

- Yüksek derecede asidik ortam sağlayabilecek bir kimyasal yapıya sahip olması
- Geniş yüzey alanı sağlayabilecek gözenekli bir fiziksel yapıya sahip olması

Ayrıca katalizörün dayanıklı olması, endüstriyel kullanımlar için yararlı olmaktadır (Anonim, 1982b; Demiral, 1985; Maher ve Bressler, 2007).

Katalitik parçalanma işlemlerinde kullanılan katalizörleri dört gruba ayırabiliriz; aktive edilmiş alüminyum katalizörler, zeolit katalizörler, metal katalizörler ve sodyum karbonat. Son yıllarda, yüksek sıcaklığa daha dayanıklı olan zeolit katalizörler parçalanma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca zeolit katalizörlerin gözenekli ve kristalin yapısı parçalanma reaksiyonlarında birçok avantaj sağlamaktadır (Anonim, 1982b; Maher ve Bressler, 2007).

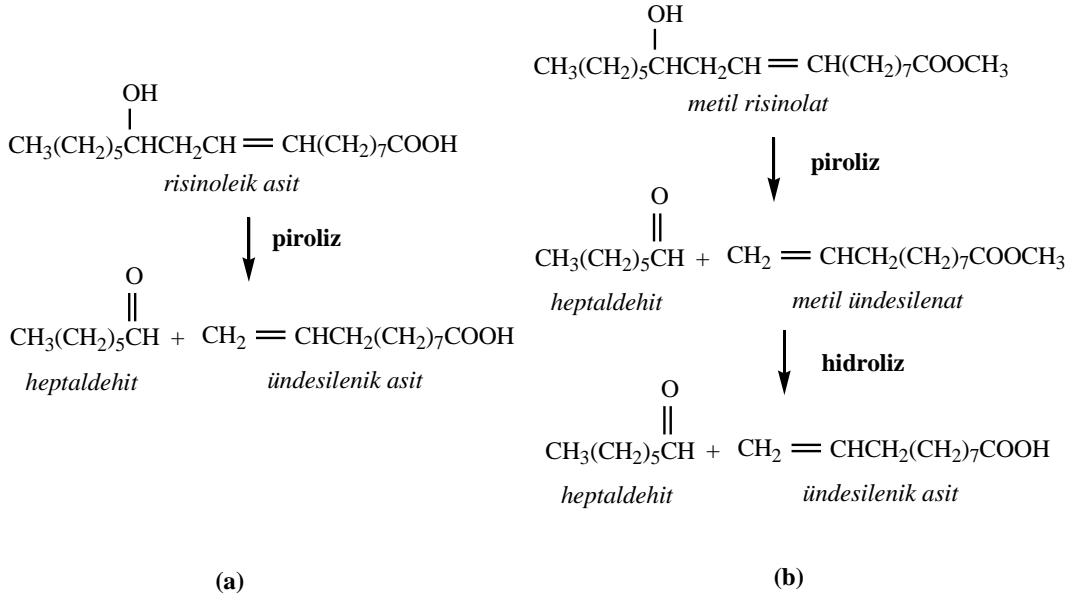
Isıl parçalanma reaksiyon mekanizmasında ara ürün olarak serbest radikaller oluşurken, katalitik parçalanma esnasında iyonik ara ürünler elde edilmektedir. Bu iyonik ara ürünler katalizör yüzeyinde oluşan karbonyum iyonlarıdır. Serbest radikaller ile karbonyum iyonlarının parçalanma mekanizmaları paralellik gösterse de, katalitik parçalanma ısıl parçalanmaya oranla daha hızlı gerçekleşmektedir. Ayrıca katalitik parçalanma ile dallanmış hidrokarbon yapısı oluşumu artmaktadır (Anonim, 1982b). Yağların katalitik parçalanması üzerine yayınlanmış bazı çalışmalar Çizelge 2.12'de verilmektedir.

**Çizelge 2.12.** Yağların katalitik parçalanması üzerine yayınlanmış çalışmalar

No	Çalışmanın İçeriği	Kaynak
1	Kolza yağının katalitik parçalanması	Duapin ve ark., 2006
2	Tropikal bitkisel yağların katalitik parçalanması sonucu biyoyakıt eldesi	Pioch ve ark., 1993
3	Trigliseritlerin pirolizi ile yenilenebilir yakıt ve kimyasal üretimi	Maher ve Bressler, 2007

### 2.8. Hint Yağının Parçalanması

Hint yağı, yüksek sıcaklık altında, risinoleik asit yapısındaki hidroksil grubunun bağlı olduğu karbondan iki ayrı moleküle parçalanarak heptaldehit ve ündesilenik asidi oluşturmaktadır. Bu ısıl parçalanma işlemi iki farklı yöntem ile gerçekleştirilebilir. Birinci yöntem, Şekil 2.8a'da görüldüğü üzere, hint yağının doğrudan olarak yüksek sıcaklık etkisi ile parçalanmasıdır. İkinci yöntemde ise, hint yağı bir önışlem ile metillenir ve metillenmiş hint yağı sıcaklık etkisi ile parçalanır (Şekil 2.8b).



**Şekil 2.13.** (a) Hint yağının direkt pirolizi, (b) hint yağı metil esterinin pirolizi

Das ve ark. (1989), cam reaktörde, 320-340°C sıcaklık ve 20-80 mmHg basınç aralığında benzoil peroksit kullanılarak hint yağını parçalamıştır. Bu piroliz işlemi sonucu, kütlece %6,8-12,0 heptaldehit verimi elde edilirken, %9,0-16,3 değerleri arasında ündesilenik asit verimi belirlenmiştir.

Cam reaktörden farklı olarak; elektrik ısıtım silindirik bir reaktörde, 45 mmHg basınç altında, 450-600°C sıcaklık aralığında benzoil peroksit kullanılarak hint yağının parçalanması sonucunda heptaldehit (%7,8-11,3) ve ündesilenik asit (%12,5-15,1) elde edilmiştir (Das ve ark., 1989).

Aynı literatür çalışmasında, üçüncü olarak, hint yağının elektrik ısıtım ve dolgulu borusal bir reaktörde ısıl parçalanması incelenmiştir. 450-650°C sıcaklık ve 45-105 mmHg basınç aralığında benzoil peroksit kullanılarak gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucu %12,3-24,6 heptaldehit verimi elde edilirken, %15,1-35,4 değerleri arasında ündesilenik asit verimi belirlenmiştir (Das ve ark., 1989).

Hu ve ark. (2000) ise, elektrik ısıtım ve dolgulu borusal reaktör kullanarak, metilenmiş hint yağının vakum altında pirolizini gerçekleştirmiştir. 45 mmHg basınç altında, 500-650°C sıcaklık aralığında katalizörsüz olarak metil risinolatın parçalanması sonucu sırayla %5-25 ve %10-53, heptaldehit ve ündesilenik asit verimleri elde edilmiştir.

Hu ve ark. (2000)'nin çalışmalarına benzer olarak yapılan farklı bir yayında ise metilenmiş hint yağının atmosferik basınç altında parçalanması incelenmiştir. Aynı şekilde, elektrik ısıtım ve dolgulu borusal reaktör kullanılarak, 558-638°C sıcaklık aralığında katalizörsüz olarak gerçekleştirilen piroliz sonucu %25,8-26,7 heptaldehit verimi elde edilirken, %45,7-46,5 değerleri arasında ündesilenik asit verimi belirlenmiştir (Guobin ve ark., 1996).

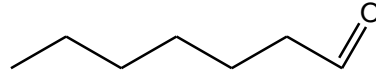
Hint yağının parçalanması üzerine yapılmış literatür çalışmaları Çizelge 2.13'te özetlenmektedir.

**Çizelge 2.13.** Hint yağının parçalanma reaksiyonu ile ilgili yayınlanmış çalışmalar

<b>Reaksiyon Koşulları</b>	<b>Hu ve ark. (2000)</b>	<b>Guobin ve ark. (1996)</b>	<b>Das ve ark. (1989)</b>	<b>Das ve ark. (1989)</b>	<b>Lakshminara yana ve ark. (1984)</b>	<b>Vernon ve Ross (1936)</b>
<b>Reaktör</b>	Dolgulu Borusal	Dolgulu Borusal	Cam	Silindirik	Otoklav	Borusal
<b>Hammadde</b>	Hint yağı metil esterleri	Hint yağı metil esterleri	Hint yağı	Hint yağı	Hint yağı	Hint yağı
<b>Reaksiyon</b>	Piroliz	Piroliz	Piroliz	Piroliz	Hidroliz	Piroliz
<b>Reaksiyon Sıcaklığı</b>	500-650°C	558-638°C	320-340°C	450-600°C	213-250 °C	300-700 °C
<b>Basınç</b>	45 mmHg	Atmosferik	20-80 mmHg	45 mmHg	20-40 bar	Atmosferik
<b>Katalizör</b>	-	-	% 1 benzoil peroksit	% 1 benzoil peroksit	-	-
<b>Ürün Verimleri, %</b>	Heptaldehit (%5,0-25,0) Ündesilenik Asit (%10,0-53,0)	Heptaldehit (%25,8-26,7) Ündesilenik Asit (%45,7-46,5)	Heptaldehit (%6,8-12,0) Ündesilenik Asit (%9,0-16,3)	Heptaldehit (%7,8-11,3) Ündesilenik Asit (%12,5-15,1)	Risinoleik Asit Gliserol	Heptaldehit Ündesilenik Asit

### 2.8.1. Heptaldehit

Yedi karbonlu aldehit yapısında olan heptaldehitin açık molekül formülü Şekil 2.9’da verilmiştir. Heptaldehit yaygın olarak parfümerik bileşik, tat ve koku verici bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca heptil alkol ve heptanoik asit üretiminde de kullanılmaktadır. Kauçuk ve plastik endüstrilerinde çözücü olarak da değerlendirilmektedir.



Şekil 2.14. Heptaldehitin kimyasal yapısı

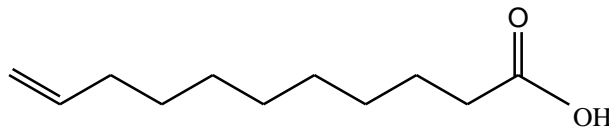
Heptaldehitin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.14’te verilmiştir (Anonim, 2007a).

Çizelge 2.14. Heptaldehitin bazı fiziksel özellikleri

Erime Noktası [°C]	Kaynama Noktası [°C]	Yoğunluğu, 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	Kırılma İndisi, 20°C
-43	153	0,817	1,413

### 2.8.2. Ündesilenik asit

Ündesilenik asit, basitçe, doymamış karboksilik asit yapısıdır. Tek sayıda karbon içeriği ve karbon zincirinin sonunda yer alan doymamış çift bağ, ündesilenik asidi fonksiyonel bir bileşik yapmaktadır (Şekil 2.10). Bu iki özelliği ile ündesilenik asit endüstride çok yönlü olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.15. Ündesilenik asidin kimyasal yapısı

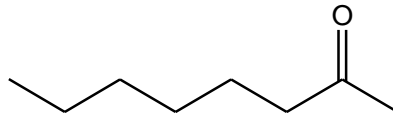
Dünyada Fransa ündesilenik asit üretiminde çok önemli bir yere sahiptir. Üretilen ündesilenik asidin büyük bir kısmı naylon-11 eldesi için kullanılmaktadır. Polimer üretimi dışında yaygın olarak ündesilenik asit kullanılan diğer bir endüstri ise parfümeri sektörüdür. Ündesilenik asit ve türevleri birçok parfümerik bileşiğin temel hammaddesidir. Ayrıca bakteri, mantar ve böcek ilaçlarının üretiminde de tercih edilmektedir (Azcan, 1998). Ündesilenik asidin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.15’te verilmektedir.

**Çizelge 2.15.** Ündesilenik asidin bazı fiziksel özellikleri

<b>Erime Noktası [°C]</b>	<b>Kaynama Noktası [°C]</b>	<b>Yoğunluğu, 20°C [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Kırılma İndisi, 20°C</b>
24,5	275	0,908	1,446

### 2.8.3. 2-Oktanon

Sekiz karbonlu metil heksil keton, yaygın adıyla 2-oktanon olarak bilinmektedir. Molekül yapısı Şekil 2.11’de verilen 2-oktanon, hoş kokulu renksiz bir sıvıdır.



**Şekil 2.16.** 2-Oktanonun kimyasal yapısı

Parfüm yapımında bileşen olarak kullanılan 2-oktanonun bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.16’da verilmektedir (Anonim, 2007b).

**Çizelge 2.16.** 2-Oktanonun bazı fiziksel özellikleri

<b>Erime Noktası [°C]</b>	<b>Kaynama Noktası [°C]</b>	<b>Yoğunluğu, 20°C [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Kırılma İndisi, 20°C</b>
-16	173	0,819	1,416

## 2.9. Parçalanma Ürünlerinin Moleküler Distilasyon ile Saflaştırılması

Moleküler distilasyon, ısıya duyarlı bileşiklerin ve yüksek kaynama noktasına rağmen düşük uçuculuk değerine sahip olan maddelerin ayrımı ve saflaştırılması için en güvenilir yöntem olarak bilinmektedir. Moleküler distilasyon işleminin en önemli üç karakteristik özelliği aşağıda verilmektedir (Furniss ve ark., 1989; Lei ve ark., 2007).

- Yüksek sıcaklıkta olan buharlaştırıcı bölgesinde kısa kalış süresi,
- Düşük vakum basıncı sayesinde düşük sıcaklıklarda çalışılabilmesi,
- Buharlaştırıcı ve soğutucu yüzeyleri arasındaki mesafede gerçekleşen karakteristik kütle transfer mekanizması

Moleküler distilasyonun ayırım prensibi, moleküllerin kattettiği ortalama yol (mean free path) farkına dayanmaktadır. Bu ortalama yol değeri (mean free path),  $\langle \lambda \rangle$ , ideal gazlar teorisine bağlı olarak türetilen ve (2.1)'de verilen bağıntı ile ifade edilebilir (Furniss ve ark., 1989; Lei ve ark., 2007).

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^3 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^3 P} = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi d^2 N_A P} \quad (2.1)$$

d : Moleküler çap (m)

$N_A$  : Avagadro sabiti ( $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

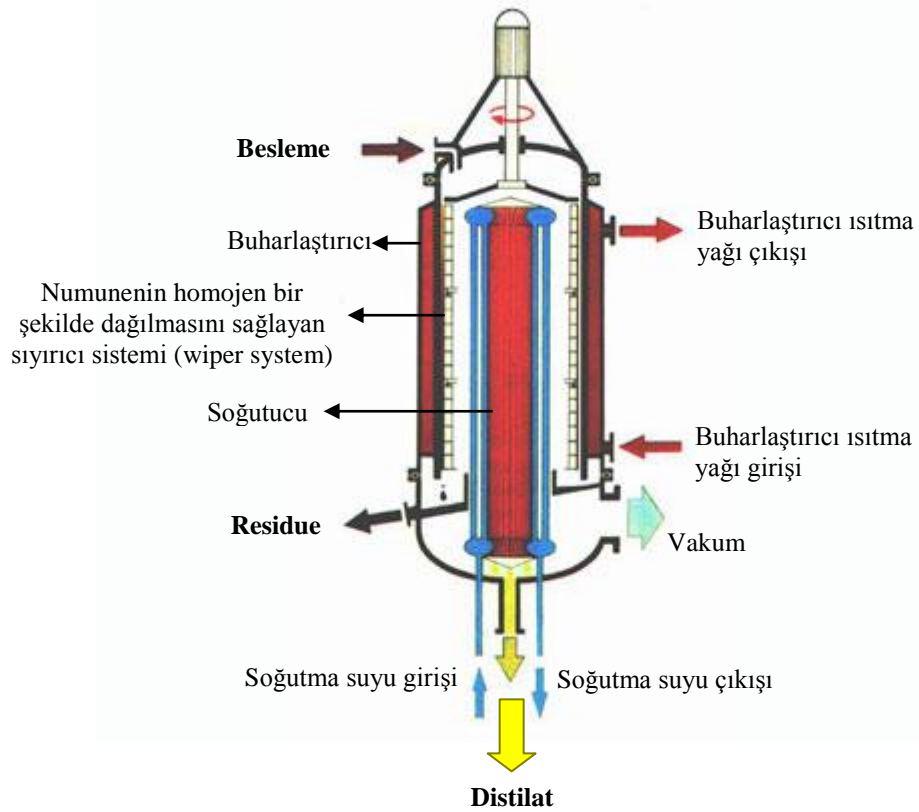
P : Basınç (Pa)

T : sıcaklık (K)

Şekil 2.12'de görüldüğü üzere moleküler distilasyon ünitesinde soğutucu, buharlaştırıcı içerisine, yani cihazın merkezine yerleştirilmiştir. Ayırım yapılmak üzere beslenen numune, sıcak buharlaştırıcı yüzeyinden ince bir film halinde akarken, uçucu bileşikler buharlaşıp soğutucu yüzeyinde yoğunlaşarak distilat olarak aşağıda toplanır. Uygulanan buharlaştırıcı sıcaklığında buharlaşmayan daha ağır bileşikler ise buharlaştırıcı yüzeyinden akarak residue (artık) toplama



balonunda toplanırlar. Distilasyon ünitesinde bulunan sıyrıcı sistemi (wiper system); numunenin buharlaştırıcı yüzeyine eşit dağılmasını ve buharlaştırıcı duvarından film yüzeyine daha etkin bir ısı transferini sağlarken, numunenin yüzeyde yığılmasına bağlı olarak oluşabilecek kirlenmeyi de önlemektedir. Sistemin 0,001 mbar vakum basıncına kadar düşebilmesi ve bunun sonucunda buharlaşan bileşiğin buharlaştırıcı ile soğutucu arasında çok kısa bir mesafe katederek ayırım sağlanması nedeniyle bu damıtma sistemleri moleküler distilasyon olarak adlandırılmaktadır (Anonim 2007a).



Şekil 2.17. Moleküler distilasyon ünitesi kesiti

Düşük sıcaklıklarda çalışılabilmesi, kısa kalış süresine sahip olması ve daha etkin ısı ve kütle transferi sağlanabilmesi gibi avantajlarına rağmen, moleküler distilasyon her tür karışımlara uygulanamamaktadır. Örneğin azeotropik bir karışım için, bileşenlerin kaynama noktaları arasındaki farkın ve sistemdeki teorik kademe sayısının az olması nedeniyle bu yöntem uygun olmayacaktır (Lei ve ark., 2007).

Moleküler distilasyon günümüzde; gıda katkı maddeleri (vitaminler, omega-3 yağ asitleri, emulgatörler vb.), koku ve tatlandırıcı maddeler, monomer/polimer, madeni yağ üretiminin yanı sıra temel kimya ve eczacılık endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Anonim 2007a).

## **2.10. Parçalanma Ürünlerini Tanımlama Yöntemleri**

Hint yağının parçalanması sonucu elde edilen reaksiyon karışımının içerdiği bileşikler farklı kromatografik yöntemler ile tanımlanabilmektedir. Kromatografi, iki veya daha fazla sayıda bileşiğin, biri sabit diğeri hareketli olan iki faz arasındaki dağılımına dayanan bir ayırım yöntemidir. Bu fazlar, katı-sıvı, sıvı-sıvı veya gaz-sıvı olabilir. Kromatografik yöntemler farklılıklar içerse de temelde prensipleri aynıdır.

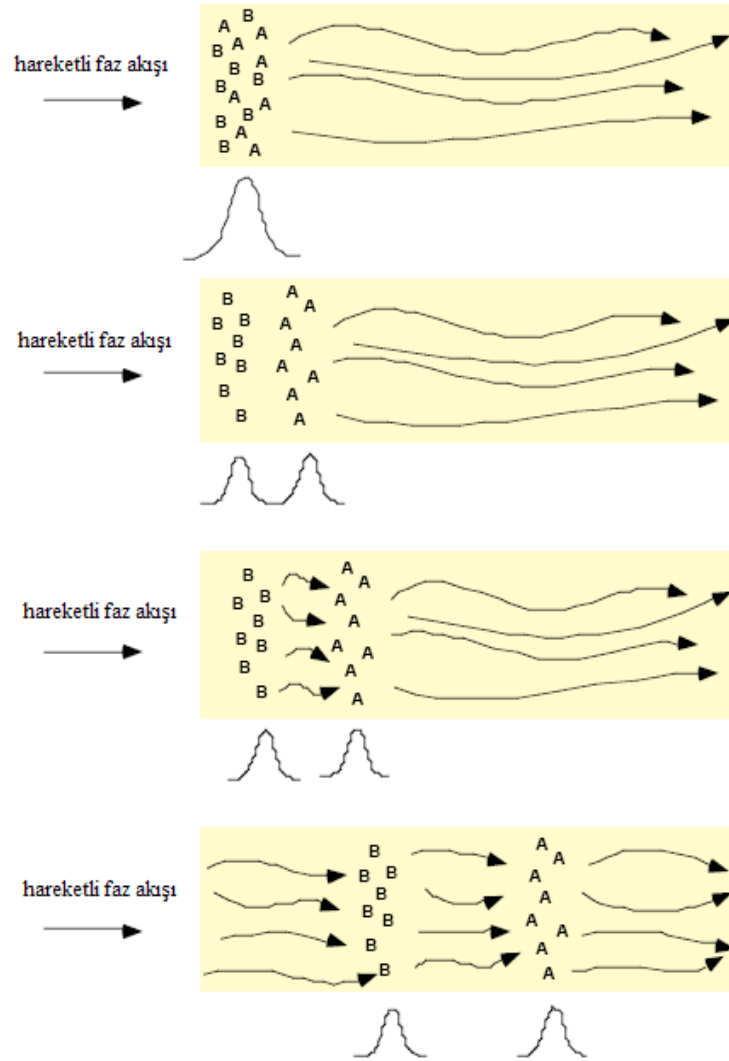
### **2.10.1. İnce tabaka kromatografisi (İTK)**

İnce tabaka kromatografisi, katı-sıvı fazlardan oluşan kromatografiye örnektir. Bu yöntemde katı (sabit) faz genellikle polar bir adsorban, sıvı (hareketli) faz ise saf bir çözücü veya çözücü karışımı olabilmektedir. Hızlı sonuç veren ve ucuz bir yöntem olan İTK farklı amaçlar doğrultusunda kullanılabilir. Bunlar;

- Bir karışımdaki bileşiklerin sayısını belirlemek
- Bir bileşiği tanımlamak
- Reaksiyonun gelişimini gözlemlemek
- Kolon kromatografisi için uygun koşulları belirlemek
- Kolon kromatografisinden elde edilen fraksiyonları analiz etmek

Adsorban olarak kullanılan silika jel ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> veya alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> ince bir tabaka halinde, genellikle plastik veya cam bir plağa kaplanarak sabit faz oluşturulmaktadır. Hareketli faz olarak ise hemen hemen tüm çözücüler ve karışımları kullanılabilir. Hareketli fazın sabit faz boyunca ilerlemesi

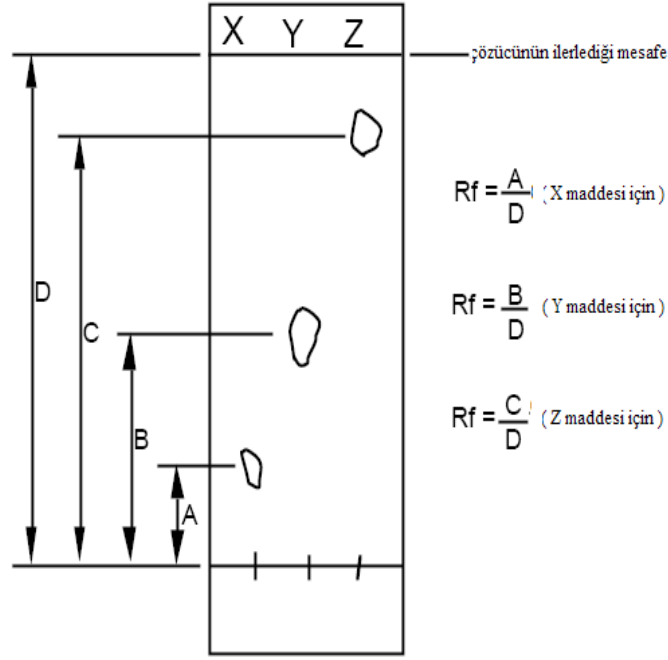
sonucu karışım içerisinde bulunan bileşikler ayrılmaktadır. Örneğin A ve B moleküllerinden oluşan bir karışımda, A moleküllerinin hareketli fazda daha uzun kalmalarına bağlı olarak hareketli faz ile birlikte sürükleneyeceklerdir. Aynı şekilde B moleküllerinin sabit fazda A moleküllerine göre daha çok tutunmalarına bağlı olarak hareketli fazda daha kısa süre kalacaklar ve plak boyunca fazla sürüklenemeyeceklerdir (Şekil 2.13) (Hahn-Deinstrop, 2007; Stahl, 1969; Touchstone ve Dobbins, 1983).



Şekil 2.18. A ve B moleküllerinin, hareketli faz yardımıyla sabit faza tutunarak ayrılması

Ayrım sağlandıktan sonra farklı yollarla bileşikler gözlemlenmektedir. Elde edilen lekeler reaktif kullanılarak, iyot buharına tutularak, UV lambası

altında veya bu yöntemlerin kombinasyonları ile belirlenebilmektedir. Belirlenen lekeler  $R_f$  değerlerine bağlı olarak tanımlanmaktadır. Sürüklenme faktörü olarak da bilinen  $R_f$  değeri; lekenin ilerlediği mesafenin, çözücünün ilerlediği mesafeye oranıdır (Şekil 2.14) (Hahn-Deinstrop, 2007; Stahl, 1969; Touchstone ve Dobbins, 1983).

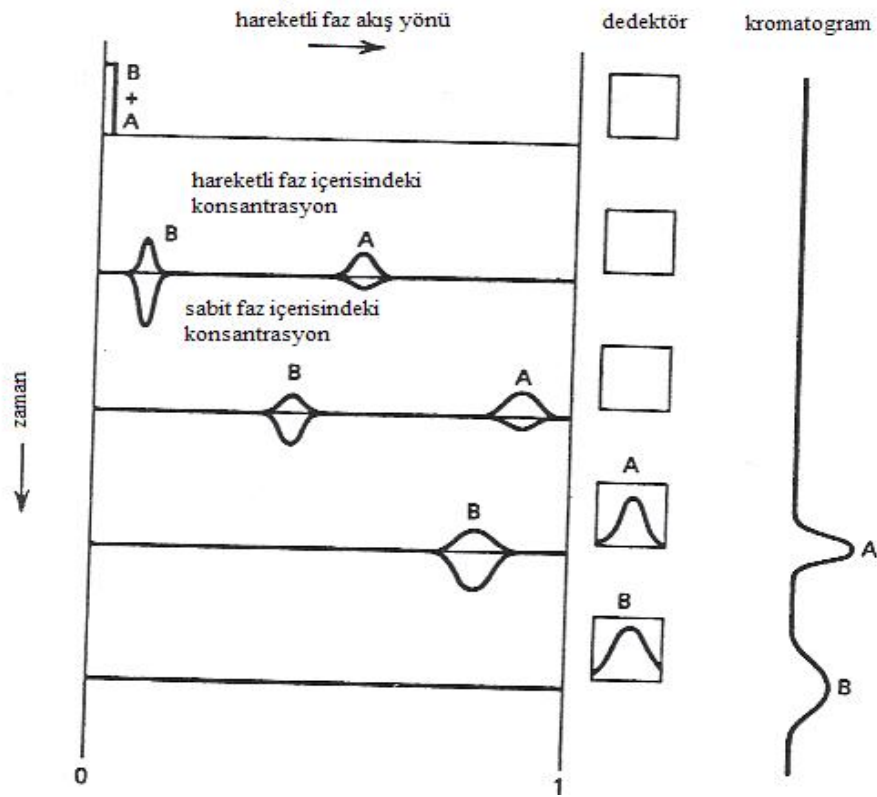


Şekil 2.19.  $R_f$  değerinin hesaplanması

### 2.10.2. Gaz kromatografisi (GC)

Gaz kromatografisi, katı ve gaz olmak üzere iki faz içeren bir kromatografik analiz yöntemidir. GC ile yaygın olarak; gaz, sıvı ve uçucu bir çözücü içerisinde çözülmüş katı bileşiklerin analizi yapılmaktadır. Katı (sabit) faz olarak genellikle silika, alüminyum veya özel bir adsorban kaplı kolonlar kullanılırken, taşıyıcı gaz (hareketli faz) olarak yüksek saflıkta helyum, hidrojen veya azot gazları tercih edilmektedir. Herhangi bir numunenin GC analizi yapılmadan önce belirlenmesi gereken en önemli husus, uygun kolon seçimidir. Numunenin kimyasal yapısına bağlı olarak polar veya apolar kolonlardan; uzunluk, çap ve adsorban film kalınlığına bağlı olarak uygun kolon

belirlenmelidir. Analiz için gereken kolon seçimi yapıldıktan sonra, numune içerisinde bulunan bileşiklerin ayrımını sağlayacak sıcaklık programı belirlenmelidir. Analize verilen numune buharlaşarak taşıyıcı gaz aracılığıyla kolon boyunca sürüklenir. Örneğin A ve B bileşiklerinden oluşan bir numune için Şekil 2.15'te görüldüğü üzere A ve B maddeleri çözünürlüklerine göre iki faz içerisinde farklı oranlarda dağılım gösterir. Çizginin üzerindeki pikler bileşiklerin hareketli faz içerisindeki miktarlarını, çizginin altındaki pikler ise bileşiklerin sabit faz içerisindeki miktarlarını ifade etmektedir. Görüldüğü üzere A, hareketli faz içerisinde daha fazla bir dağılıma sahip olduğu için taşıyıcı gaz ile birlikte kolon boyunca B'den daha hızlı sürüklenir. Böylece A'nın B bileşiğinden ayrımı sağlanmış olur. Sırayla kolonu terk eden bileşikler, dedektörden geçerek kromatogramda pik olarak görünürler. Kromatogramda yer alan her bir pikin altında kalan alanlara bağlı olarak bileşiklerin numune içerisindeki bağıl yüzdeleri belirlenir (McNair ve Miller, 1997).



Şekil 2.20. Kromatografi teorisinin şematik gösterimi

### 2.10.3. Gaz kromatografisi/Kütle spektrometrisi (GC/MS)

Gaz kromatografisi ile kütle spektrometrisinin bir araya getirilmesi sonucu, kimyasal analiz alanında çok önemli bir yere sahip olan bir cihaz elde edilmiştir. Bazı araştırmacılara göre kütle spektrometresi, gaz kromatografisi için sadece bir çeşit dedektör iken; bazı araştırmacılar ise gaz kromatografisini kütle spektrometresine giriş ünitesi olarak görmektedir. Bu nedenle bu kombine cihaza GC/MS adı verilmiştir. GC/MS ile herhangi bir numunedeki bilinen bileşiklerin yüzdelerinin yanı sıra bilinmeyen bileşiklerin yüzdeleri de belirlenebilmektedir. GC/MS'in kromatografi kısmının teorik olarak GC'den hiçbir farkı bulunmamaktadır. Yalnızca GC atmosferik basınç altında çalışırken, GC/MS de vakum altında çalışılmaktadır. GC/MS'in, bileşikleri GC'ye göre daha etkin tanımlama özelliği kütle spektrometrisinden kaynaklanmaktadır. Analizi yapılan numunedeki bileşikler gaz kromatografisi ile ayrıldıktan sonra vakum altında iyonlaştırılarak her bir bileşik için bir kütle spektrumu elde edilir. Bileşiklerin karakteristik kütle spektrumu, kimyasal parmak izi olarak da tanımlanabilir. Bu spektrumlar ile elde edilen parçalanma modeline bağlı olarak araştırmacı bilinmeyen bir bileşiği tanımlayabilmekte veya en azından bileşiği kimyasal olarak sınıflandırabilmektedir. Bunların yanı sıra spektrumun integrasyonunun gerçekleştirilmesi ile tanımlanan bileşiğin miktarı da belirlenebilmektedir (Message, 1984).

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, yapılan çalışmalarda kullanılan materyaller, kimyasal maddeler, cihazlar, gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ve bu deneysel çalışmalarda uygulanan yöntemler hakkında bilgi verilmektedir.

#### 3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Bitkisel Materyal, Kimyasal Maddeler ve Aletler

Bu başlık altında, deneysel çalışmalarda kullanılan bitkisel materyal, kimyasal maddeler ve cihazlar marka ve özellikleri ile birlikte verilmektedir.

##### 3.1.1. Bitkisel materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan hint yağı ve pamuk yağı farklı ticari firmalardan sağlanmıştır.

##### 3.1.2. Kimyasal maddeler

Asetik asit	Merck
Azot gazı	-
Benzen	Riedel
Bortriflorür	Merck
Bromokresol yeşil	-
Çinko (toz)	Riedel
Etanol	Riedel
Hekzan	Merck
Heptaldehit	Merck
Heptan	Merck
Metalik iyot	-
Metanol	Merck
Metil ündesilenat	Merck

N-metil-N-(trimetilsilil)trifluro-asetamid (MSTFA)	Merck
2-Oktanon	Merck
Potasyum hidroksit	Merck
Pridin	Merck
Silika jel	Merck
Sodyum hidroksit	Merck
Sodyum klorür	Merck
Susuz sodyum sülfat	Merck
Ündesilenik asit	Merck

### 3.1.3. Cihazlar

- Balon
- Armudi balon
- Ayırma hunisi
- Distilasyon kolonu
- 4 Boyunlu cam reaktör
- Su banyosu
- Hassas terazi
- Terazi
- Santrifüj
- Yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktörü (Otoklav) (Parr 4547)
- Mikrodalga sentez ünitesi (Milestone)
- Mekanik karıştırıcı
- Mantolu ısıtıcı
- Manyetik karıştırılmalı mantolu ısıtıcı
- İTK analiz seti
- Gaz kromatografi (GC), (Agilent 6890N)



## 3.2. Deneysel Çalışmalar

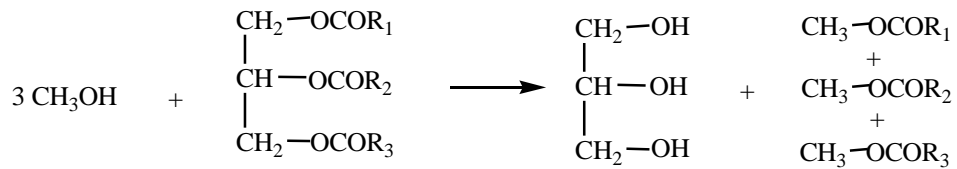
Bu başlık altında, pamuk ve hint yağlarının fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için uygulanan standart yöntemler ile bu bitkisel yağlar ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalar hakkında bilgiler verilmektedir.

### 3.2.1. Hammaddelerin yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi

Hint yağı ve pamuk yağının yağ asidi kompozisyonunu belirleyebilmek için öncelikle yağ asitleri, metil esterleri formuna dönüştürülmüştür. Elde edilen metil esterlerinin gaz kromatografi analizi ile yağ asidi kompozisyonu belirlenmiştir.

#### 3.2.1.1 Bortriflorür ile esterleştirme

0,2 g yağ balona alınıp üzerine 5 mL 0,5 N NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Karışım geri soğutucu altında 10 dakika kaynatıldıktan sonra 5 mL %14'lük BF<sub>3</sub>-metanol eklenerek 2 dakika kaynatılmıştır. Daha sonra 5 mL heptan ilave edilerek 1 dakika daha kaynatıldıktan sonra, karışımın oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Balon jöjeye alınan karışım doygun tuz çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Faz ayrımı oluştuktan sonra üst faz bir flakona alınıp, azot gazı altında heptan uzaklaştırılmıştır (Williams, 1984). Metilleme reaksiyonu Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Metilleme Reaksiyonu

### 3.2.1.2 Gaz kromatografisi analizi

Metil esterleri formundaki yağ asitleri, Çizelge 3.1’de verilen analiz koşulları uygulanarak gaz kromatografi kolonunda ayrılıp belirlenmiştir.

**Çizelge 3.1.** Gaz kromatografisi analiz koşulları

<b>Sistem</b>	Agilent 6890N
<b>Kolon</b>	HP-Innowax (60 m L x 0,25 mm ID x 0,25 µm film kalınlığı)
<b>Dedektör</b>	FID
<b>Taşıyıcı gaz</b>	Helyum
<b>Taşıyıcı gaz akış hızı</b>	1,0 mL/dak
<b>Sıcaklıklar</b>	
<b>Enjeksiyon</b>	250°C
<b>Kolon</b>	60°C-10 dak//4°C/dak//220°C-10 dak //1 °C/dak//240°C-50 dak
<b>Dedektör</b>	280 °C
<b>Split oranı</b>	60:1
<b>Enjeksiyon miktarı</b>	2µL

### 3.2.2. Hammaddelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Yağların tanımlanmasında kullanılan bazı fiziksel ve kimyasal özellikler (bağlı yoğunluk, kırılma indisi, asitlik indisi, iyot indisi, sabunlaşma indisi, hidroksil değeri) standart yöntemlere göre belirlenmiştir (Cocks ve Rede 1966; Helrich, 1990; Nas ve ark., 2001; USP XXII, 1990).

#### 3.2.2.1 Bağlı yoğunluk tayini

Yağın bağlı yoğunluğu piknometre kullanılarak oda sıcaklığında belirlenmiştir. Standart yöntem uyarınca, piknometrenin darası alındıktan sonra

saf su ile doldurularak tartılmıştır. Daha sonra yağ ile tartım alınıp, aşağıda verilen formüle göre bağıl yoğunluk hesaplanmıştır (Helrich, 1990; Nas ve ark., 2001).

$$\text{Bağıl Yoğunluk} = \frac{m_{\text{yağ}} - m_{\text{boş}}}{m_{\text{su}} - m_{\text{boş}}} \times \rho_{\text{su}, 25^{\circ} \text{C}} \quad (3.1)$$

$m_{\text{yağ}}$  : Piknometrenin yağ ile dolu kütlesi (g)

$m_{\text{su}}$  : Piknometrenin su ile dolu kütlesi

$m_{\text{boş}}$  : Piknometrenin boş kütlesi

$\rho_{\text{su}, 25^{\circ} \text{C}}$  : Suyun 25°C'deki yoğunluğu

### 3.2.2.2 Kırılma indisi tayini

Abbe refraktometresi kullanılarak, iki prizma arası numune ile tamamen doldurulup 25°C'de yağın kırılma indisi okunmuştur (Cocks ve van Rede 1966; Helrich, 1990).

### 3.2.2.3 Asitlik indisi tayini

10 g yağ erlene tartılıp, üzerine 50 mL %96'lık etanol ve eter'den oluşan karışım (1:1) ve 0,5 mL fenolftalein eklenmiştir. Hazırlanan karışım 0,1 N KOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Sarfiyat kaydedilerek aşağıda verilen formüle göre yağın asitlik indisi belirlenmiştir (Cocks ve van Rede, 1966; Nas ve ark., 2001; USP XXII, 1990).

$$\text{Asitlik İndisi} = \frac{a_1 \times 5,610}{A} \quad (3.2)$$

$a_1$  : Titrasyonda harcanan KOH miktarı (mL)

A : Yağın kütlesi (g)

### 3.2.2.4 İyot indisi tayini

0,3 g yağ, 20 mL CCl<sub>4</sub> içeren erlene alınıp üzerine 25 mL Wijs çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti 30 dakika boyunca oda sıcaklığında bekletildikten sonra üzerine 20 mL %15'lik KI çözeltisi ve 100 mL saf su eklenip, 0,1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile titre edilmiştir. Aynı işlemler numune koyulmaksızın tekrar edilip, aşağıda verilen formül uyarınca iyot indisi hesaplanmıştır (Cocks ve van Rede, 1966; Helrich, 1990).

$$\text{İyot İndisi} = \frac{[(B - S) \times N \times 12,6]}{g_{\text{numune}}} \quad (3.3)$$

B : Titrasyonda numune içermeyen çözelti için harcanan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı (mL)

S : Titrasyonda numune içeren çözelti için harcanan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı (mL)

N : Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözeltisinin normalitesi

### 3.2.2.5 Sabunlaşma indisi tayini

2 g yağ balona alınıp üzerine 25 mL 0,5 N alkollü KOH çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti geri soğutucu altında 1 saat boyunca kaynatıldıktan sonra sıcak çözeltiye 1 mL fenoftalein eklenerek renk değişimi gözleninceye kadar 0,5 N HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Aynı işlemler numune koyulmaksızın tekrarlanmış ve harcanan miktar kaydedilerek aşağıda verilen formüle bağlı olarak yağın sabunlaşma indisi belirlenmiştir (Cocks ve van Rede, 1966; USP XXII, 1990).

$$\text{Sabunlaşma İndisi} = \frac{28,05(b_1 - a_1)}{A} \quad (3.4)$$

b<sub>1</sub> : Titrasyonda numune içermeyen çözelti için harcanan HCl miktarı (mL)

a<sub>1</sub> : Titrasyonda numune içeren çözelti için harcanan HCl miktarı (mL)

A : Yağın kütlesi (g)

### 3.2.2.6 Hidroksil değeri tayini

1 g yağ tartılarak 250 mL'lik balona alınmıştır. Üzerine 5 mL asetik anhidrit-piridin (1:3) karışımı ilave edildikten sonra 1 saat boyunca su banyosunda kaynatılmıştır. Karışım oda sıcaklığına soğuduktan sonra geri soğutucudan 1 mL saf su eklenip,10 dakika daha kaynatılmış ve tekrar oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğuyan karışıma 5 mL %96'lık etanol ve 1 mL fenolftalein indikatörü eklendikten sonra 0,5 N etanollü KOH çözeltilisi ile titre edilmiştir. Aynı işlemler numune koyulmaksızın tekrarlanarak sarfiyatlar kaydedilip, aşağıda verilen formüle bağlı olarak yağın hidroksil değeri belirlenmiştir (Cocks ve van Rede, 1966).

$$\text{Hidroksil Değeri} = \frac{56,1N(v_2 - v_1)}{w} + \text{Asit değeri} \quad (3.5)$$

w : Yağın kütlesi (g)

v<sub>1</sub> : Titrasyonda numune içeren çözeltili için harcanan KOH miktarı (mL)

v<sub>2</sub> : Titrasyonda numune içermeyen çözeltili için harcanan KOH miktarı (mL)

N : KOH çözeltilisinin normalitesi

### 3.2.3. Pamuk yağından transesterifikasyon ile biyodizel eldesi

Pamuk yağından transesterifikasyon ile biyodizel eldesi iki farklı ısıtma sistemi kullanılarak geręekleřtirilmiřtir. Bu başlık altında mikrodalga ve geleneksel ısıtma uygulanarak geręekleřtirilen transesterifikasyon ve elde edilen biyodizelin tanımlanmasında uygulanan analiz yöntemleri hakkında bilgi verilmektedir.

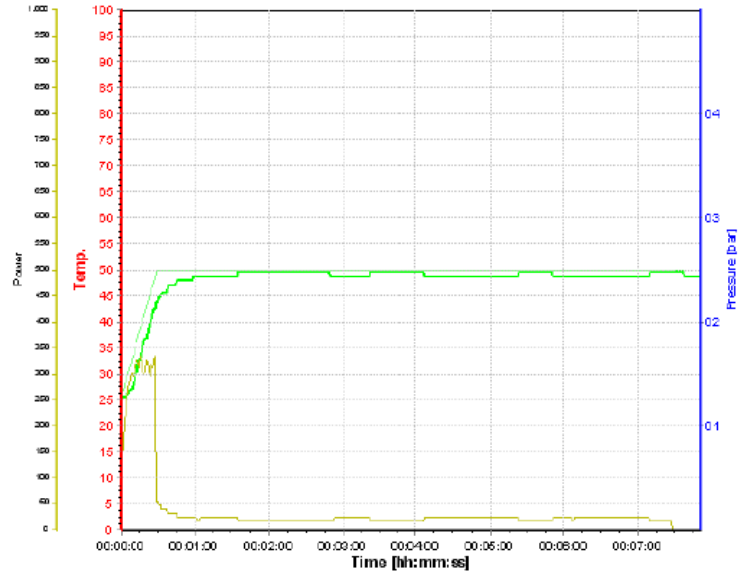
### 3.2.3.1 Pamuk yağının mikrodalga ısıtma ile transesterifikasyonu

Mikrodalga ısıtma ile biyodizel eldesi için gerçekleştirilen çalışmalarda Milestone firmasından sağlanan Start S model mikrodalga ünitesi kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Mikrodalga ünitesi

Sistemde homojen bir karışım sağlayan manyetik karıştırıcı ile sabit sıcaklık kontrolü sağlanabilmesi için kızıl ötesi sıcaklık algılayıcı sistem mevcuttur. Deneysel çalışmalar için uygun sıcaklık programı kontrol ünitesi yardımı ile oluşturulmaktadır. Şekil 3.3'te pamuk yağından biyodizel eldesi için uygulanan mikrodalga sıcaklık programı verilmiştir. Belirlenen sıcaklık programı uyarınca 30 saniye içinde istenilen reaksiyon sıcaklığına çıkılmış ve bu sıcaklıkta reaksiyon süresince beklenilmiştir. Deneysel çalışmalarda mikrodalga ünitesinin 1200 W maksimum gücünün %21'i kullanılarak istenilen sıcaklığa ulaşılmıştır.



Şekil 3.3. Deneysel çalışmalarda uygulanan mikrodalga sıcaklık programı

Pamuk yağından biyodizel eldesi için potasyum hidroksit katalizörü eşliğinde gerçekleştirilen çalışmalarda 6:1 metanol-yağ molar oranı sabit tutularak; farklı katalizör oranı (%0,5, %1,0, %1,5), sıcaklık (50°C, 55°C, 60°C, 65°C) ve reaksiyon sürelerinin (3, 4, 5, 6, 7, 8 dakika) transesterifikasyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. En az üç paralel deneyin gerçekleştirildiği çalışmalarda, öncelikle katalizör alkol içerisinde çözülmüş ve daha sonra yağın üzerine ilave edilip, mikrodalga ünitesinde geri soğutucu altında belirlenen sıcaklık ve sürede reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Reaksiyon sonunda buz banyosu içerisine alınan karışım soğuduktan sonra 2000 rpm hızında 10 dakika santrifüjlenerek metil ester ve gliserol fazlarının ayrılması sağlanmıştır. Ayrılan metil ester fazı son olarak silika jel ile karıştırılıp süzülerek ortamda kalan katalizör uzaklaştırılmıştır. Elde edilen biyodizelin verimi kullanılan yağ miktarına bağlı olarak Denklem 3.6'da verilen bağıntı uyarınca hesaplanmıştır.

$$BiyodizeVerimi, \% (a/a) = \frac{Eldeedilenbiyodize\text{miktar}, g}{Kullanilanyağ\text{miktar}, g} \times 100 \quad (3.6)$$

### 3.2.3.2 Pamuk yağının geleneksel ısıtma ile transesterifikasyonu

Mikrodalga ısıtmanın transesterifikasyon üzerindeki etkisini daha iyi açıklayabilmek için pamuk yağından geleneksel yöntem ile de biyodizel eldesi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda ısıtma sistemi olarak su banyosu kullanılmıştır. Isıtma ile birlikte karıştırmanın da sağlanabilmesi için, su banyosu manyetik karıştırıcı üzerine oturtularak Şekil 3.4'te görülen düzenek hazırlanmıştır.



Şekil 3.4. Biyodizel çalışmalarında kullanılan su banyosu düzeneği

Mikrodalga ısıtma kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu için belirlenen optimum koşullara bağlı olarak (%1,5 katalizör oranı, 60°C sıcaklık) su banyosunda farklı reaksiyon süreleri uygulanıp (30, 45, 60, 75 dakika) en iyi biyodizel veriminin elde edildiği koşullar belirlenmiştir. Su banyosu ile gerçekleştirilen çalışmalarda, mikrodalga ısıtmadan farklı olarak, pamuk yağı istenilen sıcaklığa ısıtıldıktan sonra katalizör-alkol çözeltisi geri soğutucudan sisteme beslenmiştir. Reaksiyonlama sonrasında aynı ayırma ve katalizör uzaklaştırma işlem basamakları uygulandıktan sonra biyodizel elde edilmiştir.



### 3.2.3.3 Pamuk yağından elde edilen biyodizelin tanımlanması

Transesterifikasyon sonucu kütlece verimi belirlenen biyodizelin saflığı (ester içeriği) ise gaz kromatografi analizi ile belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen biyodizelin kalitesi, bazı kimyasal ve yakıt özelliklerinin analizi ile saptanmıştır.

#### ***Gaz kromatografi analizi ile biyodizelin ester içeriğinin belirlenmesi:***

Biyodizel, GC analizi için öncelikle sililleme işlemine tabii tutulmuştur. Bu işlem için 50 µg numune, 90 µL piridin ve 50 µL MSTFA (sililleme ajanı) ile oda sıcaklığında reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra üzerine 4 mL heptan ilave edilip karışım analize hazır hale getirilmiştir (Shareef ve ark., 2006). Metil esterleri formundaki biyodizel, Çizelge 3.2’de verilen analiz koşulları uygulanarak gaz kromatografi kolonunda analiz edilip; ester, mono, di ve trigliserit içeriği belirlenmiştir.

Çizelge 3.2. Biyodizel analizi için uygulanan gaz kromatografi koşulları

<b>Sistem</b>	Agilent 6890N
<b>Kolon</b>	DB-5HT (15 m L x 0.32 mm ID x 0.10 µm film kalınlığı)
<b>Detektör</b>	FID
<b>Taşıyıcı gaz</b>	Helyum
<b>Taşıyıcı gaz akış hızı</b>	1,0 mL/dak
<b>Sıcaklıklar</b>	
<b>Enjeksiyon</b>	250°C
<b>Kolon</b>	50°C//15°C/dak//180°C//7°C/dak//230°C//10°C/dak//370°C-20 dak
<b>Detektör</b>	380 °C
<b>Split oranı</b>	60:1
<b>Enjeksiyon miktarı</b>	1µL

***Biyodizelin bazı yakıt özelliklerinin belirlenmesi:*** Deneysel çalışmalar sonucu her iki ısıtma yöntemi ile elde edilen biyodizel numunelerinin; bağıl

yoğunluk, viskozite, parlama noktası ve ester içeriği belirlenerek, kalitesi saptanmıştır. Biyodizelin viskozitesi Brookfield DVII+Pro viskozimetresi kullanılarak 40°C sıcaklıkta belirlenmiş olup, parlama noktası tayini “Galenkamp Autoflash” cihazı ve DIN EN 22719 test metodu uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.4. Hint yağından heptaldehit, ündesilenik asit ve 2-oktanon eldesi

Deneysel çalışmalarda hint yağının hem yüksek basınç hem de vakum altında ısıl parçalanması gerçekleştirilmiştir. Parçalanma ürünleri moleküler distilasyon ile saflaştırılıp, elde edilen ürünler farklı yöntemlerle (İTK, GC, GC/MS) tanımlanmıştır.

#### 3.2.4.1 Hint yağının yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktörü (otoklav) kullanılarak parçalanması



Şekil 3.5. Yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktörü (otoklav)

Hint yağı parçalanma reaksiyonu, Parr marka yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktörü (otoklav) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Reaktör, 500°C sıcaklık ve 350 bar basınç altında çalışılabilecek şekilde tasarlanmış olup; örnek alma ünitesine, mekanik karıştırma düzeneğine, PID sıcaklık kontrol

ünitesine ve basınç göstergesine sahiptir. Deneysel çalışmalarda, hint yağının parçalanmasında etkili olabilecek reaksiyon parametreleri (sıcaklık, basınç, katalizör oranı ve süre) incelenmiştir (Çizelge 3.3-3.6).

**Katalizör oranı:** Hint yağının otoklavda parçalanmasında, iki farklı sıcaklıkta, katalizör oranı değiştirilerek gerçekleştirilen çalışmalar Çizelge 3.3’de verilmiştir. Katalizör oranının etkisi incelenirken uygulanan sıcaklıklarda basınç ve reaksiyon süresi sabit tutulmuştur. Bu çalışmalarda 200 g yağ kullanılarak basınç, 350°C’de 60 bar ve 400°C’de 115 bar’da sabit tutulmuştur.

**Çizelge 3.3.** Katalizör oranının hint yağının parçalanması üzerine etkisi

Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Katalizör Oranı (%)	Süre (saat)
350	60	-	1
		0,5	
		1,0	
		1,5	
400	115	-	1
		0,5	
		1,0	
		1,5	

**Sıcaklık:** Hint yağının otoklavda parçalanmasında, 90 bar basınç, %1,0 katalizör oranı ve 1 saat reaksiyon süresi sabit tutularak üç farklı sıcaklığın etkisi incelenmiştir (Çizelge 3.4). Reaktöre yüklenebilen minimum madde miktarı (100 g) ile 400°C sıcaklıkta çalışma yapıldığında 90 bar basınç elde edilmiştir. Bu nedenle sıcaklığın parçalanma üzerine etkisi incelenirken basıncı sabit tutabilmek için, düşük sıcaklıklarda reaktöre daha fazla miktarda (250 g) yağ konularak 90 bar basınç sağlanmıştır.

**Çizelge 3.4.** Sıcaklığın hint yağının parçalanması üzerine etkisi

Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Katalizör Oranı (%)	Süre (saat)
350	90	1,0	1
375			
400			

**Basınç:** 350°C sıcaklık, %1,0 katalizör oranı ve 1 saat reaksiyon süresi sabit tutularak, basıncın ürün dönüşümü üzerindeki etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar Çizelge 3.5’de verilmiştir.

**Çizelge 3.5.** Basıncın hint yağının parçalanması üzerine etkisi

Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Katalizör Oranı (%)	Süre (saat)
350	40	1,0	1
	60		
	75		
	90		

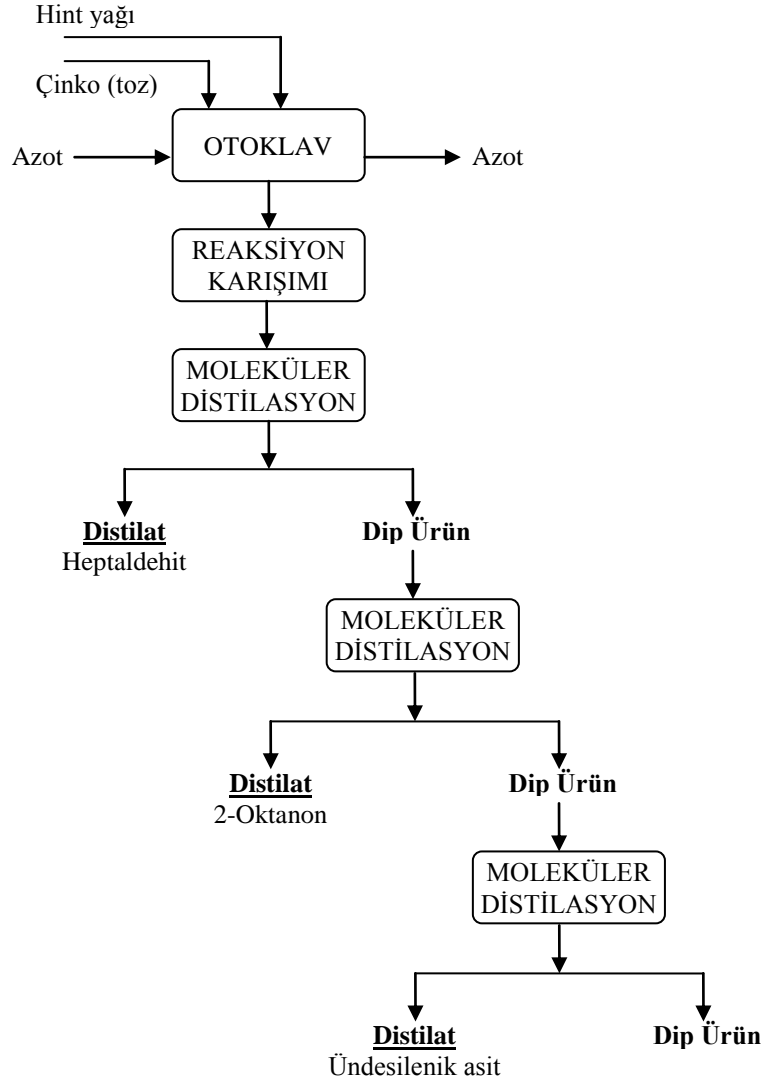
**Reaksiyon süresi:** Hint yağının otoklavda parçalanmasında, 350°C sıcaklık, 60 bar basınç ve %1,0 katalizör oranı sabit tutularak reaksiyon süresinin ürün dönüşümü üzerindeki etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar Çizelge 3.6’da verilmiştir.

**Çizelge 3.6.** Reaksiyon süresinin hint yağının parçalanması üzerine etkisi

Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Katalizör Oranı (%)	Süre (saat)
350	60	1,0	1
			2

Gerçekleştirilen bütün çalışmalarda, reaktör uygun miktarda (100-250 g) hint yağı ile doldurulup, katalizör (çinko) ilave edildikten sonra içerisindeki

hava 5 dakika süre ile azot ile süpürülerek inört bir atmosfer olması sağlanmıştır. Reaktör ısıtıcı içine yerleştirilip, karıştırma motoru ve elektrikli ısıtıcı devreye alınarak sistemin belirlenen sıcaklığa ulaşması sağlanmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra reaksiyon süresi kadar çalışılmış ve sürenin sonunda ısıtıcı ve karıştırma kapatılarak reaktör soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan reaktörün içindeki basınç tahliye edildikten sonra reaktör açılarak ürün analiz edilmek üzere alınmıştır. İTK ve GC/MS ile içerisindeki bileşenler tanımlandıktan sonra, heptaldehit, 2-oktanon ve ündesilenik asit moleküler distilasyon ile ayrılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Hint yağının yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktörü kullanılarak parçalanması

Uygun reaksiyon parametrelerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda farklı basınç değerleri, reaktöre konulan hint yağı miktarı değiştirilerek ve gerekli durumlarda ortama azot gazı verilerek elde edilmiştir. Bu sayede parçalanma üzerindeki etkisi değerlendirilmek istenen parametre, diğer bütün koşullar sabit tutularak incelenebilmiştir.

#### 3.2.4.2 Hint yağının cam reaktör kullanılarak parçalanması

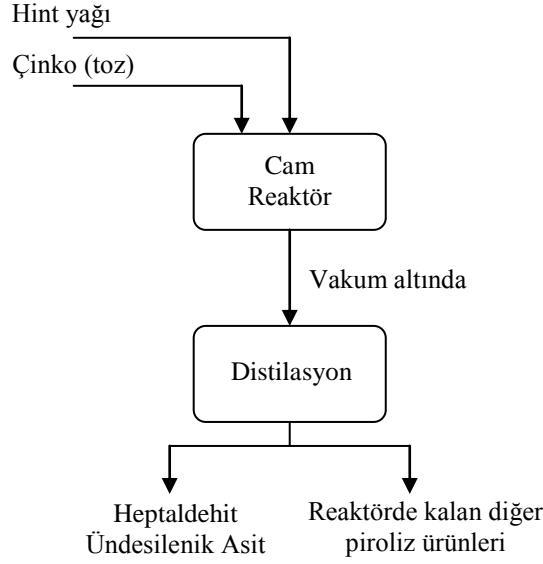
Hint yağı 1 L kapasiteli cam reaktör kullanılarak 40 mmHg vakum altında 350°C sıcaklıkta parçalanmıştır. Katalizör olarak %1,0 oranında çinko kullanılarak, karıştırılmalı olarak gerçekleştirilen reaksiyon süresince, cam reaktörün üzerine kurulan distilasyon kolonu ile oluşan ürünler ayrılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Hint yağının ısıl parçalanmasında kullanılan cam reaktör sistemi

50°C tepe sıcaklığında birinci fraksiyon elde edilirken, 100°C sıcaklıkta ikinci fraksiyon alınmış olup, ürün gelişiminin tamamlanması 1,5 saat sürmüştür. Ürün gelişi tamamlandıktan 1 saat sonra reaksiyon sonlandırılmıştır.

Toplanan ürünlerin miktarları reaktöre konulan hint yağına oranlanıp, maddelerin kütlece yüzdeleri belirlenmiştir. Hint yağının cam reaktör kullanılarak parçalanması Şekil 3.8’de şematik olarak verilmektedir.



Şekil 3.8. Hint yağının cam reaktör kullanılarak parçalanması

### 3.2.4.3 Ündesilenik asit, heptaldehit ve 2-oktanon’un reaksiyon karışımından ayrımı ve saflaştırılması

Heptaldehit, 2-oktanon ve ündesilenik asit, Şekil 3.9’da verilen moleküler distilasyon ünitesi kullanılarak reaksiyon ürün karışımından ayrılmıştır. Moleküler distilasyon ünitesi, UIC GmbH firmasının laboratuvar ölçek KDL1 modelidir. Sistemde; 0,1 mbar basınç sağlayabilen vakum pompası, 0,001 mbar vakum basıncına kadar inebilmeyi sağlayan difüzyon pompası ve dijital basınç göstergesi mevcuttur. Distilasyon ünitesindeki evaporatörün yüzey alanı  $1,8 \text{ dm}^2$ , kondenserin yüzey alanı ise  $0,7 \text{ dm}^2$ ’dir.



Şekil 3.9. Moleküler distilasyon ünitesi

Hint yağının otoklav ünitesinde parçalanması sonucu elde edilen ürün karışımından istenilen bileşiklerin ayrımı için moleküler distilasyon ünitesinde uygulanan çalışma koşulları Çizelge 3.7’de verilmiştir. Sabit basınç (26 mbar), karıştırma hızı (255 rpm), ve besleme hızında (1 mL/dak) sıcaklık artırılarak sırayla heptaldehit, 2-oktanon ve ündesilenik asit ayrılmıştır. Ürün karışımından ilk olarak ayrılan heptaldehit tamamıyla distilat balonunda toplandıktan sonra, dip ürün balonunda kalan karışım tekrar cihaza beslenmiştir. Sistem uygun sıcaklığa ulaştıktan sonra ikinci bileşik olan 2-oktanon karışımından ayrılarak distilat balonunda toplanmıştır. Aynı şekilde dip ürün balonunda kalan karışım tekrar sisteme beslenip, son bileşik ündesilenik asit de karışımından ayrılmıştır.

Çizelge 3.7. Moleküler distilasyon çalışma koşulları

Madde	Basınç (mbar)	Besleme Sıcaklığı (°C)	Buharlaştırıcı Sıcaklığı (°C)	Soğutucu Sıcaklığı (°C)
Heptaldehit	26	60	70	20
2-Oktanon			85	
Ündesilenik Asit			180	



Moleküler distilasyon ile ayrılan bileşikler, reaktöre konulan hint yağına kütlece oranlanıp, ürünlerin kütlece yüzde verimleri belirlenmiştir.

#### 3.2.4.4 Ündesilenik asit, heptaldehit ve 2-oktanon'un farklı yöntemlerle tanımlanması

Parçalanma sonucu elde edilen ürünler öncelikle İTK analizi ile tanımlanmıştır. Ayrıca elde edilen ürün karışımının GC/MS analizi sonucu heptaldehit, ündesilenik asit ve 2-oktanon'un bağıl yüzdeleri belirlenmiştir. Moleküler distilasyon ile ayrılan heptaldehit, ündesilenik asit ve 2-oktanon'un saflıkları ise GC analizi ile belirlenmiştir.

**İnce tabaka kromatografisi (İTK):** Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen heptaldehit, 2-oktanon ve ündesilenik asit öncelikle ince tabaka kromatografisi ile tanımlanmış olup, analiz koşulları Çizelge 3.8'de verilmiştir.

**Çizelge 3.8.** İnce tabaka kromatografisi analiz koşulları

Madde	Plak	Çözücü Sistemi	Reaktif
Heptaldehit	Silika jel	Benzen	Vanilin-sülfürik asit
Ündesilenik Asit	Silika jel	Benzen-Asetik asit-Su (50:40:10)	Bromokresol yeşil çözeltisi
2-oktanon	Silika jel	Hegzan-Etil asetat (90:10)	Vanilin-sülfürik asit

**Gaz kromatografisi (GC):** Hint yağının parçalanması sonucu elde edilen heptaldehit, 2-oktanon ve ündesilenik asit, Çizelge 3.9'da verilen analiz koşulları uygulanarak gaz kromatografi kolonunda ayrılıp belirlenmiştir.

**Çizelge 3.9.** Gaz kromatografisi analiz koşulları

<b>Sistem</b>	Agilent 6890N
<b>Kolon</b>	HP-Innowax (60 m L x 0,25 mm ID x 0,25 µm film kalınlığı)
<b>Detektör</b>	FID
<b>Taşıyıcı gaz</b>	Helyum
<b>Taşıyıcı gaz akış hızı</b>	1,0 mL/dak
<b>Sıcaklıklar</b>	
<b>Enjeksiyon</b>	250°C
<b>Kolon</b>	60°C-10 dak//4°C/dak//220°C-10 dak //1 °C/dak//240°C-50 dak
<b>Detektör</b>	280 °C
<b>Split oranı</b>	60:1
<b>Enjeksiyon miktarı</b>	2µL

**Gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi (GC/MS):** Hint yağının parçalanması sonucu elde edilen ürün karışımının içermiş olduğu bileşikler, GC/MS analizi ile belirlenmiş olup analiz koşulları Çizelge 3.10'da verilmektedir.

**Çizelge 3.10.** Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi analiz koşulları

<b>Sistem</b>	Shimadzu QP 5050
<b>Kolon</b>	HP-Innowax (60 m L x 0,25 mm ID x 0,25 µm film kalınlığı)
<b>Taşıyıcı gaz</b>	Helyum
<b>Taşıyıcı gaz akış hızı</b>	1,0 mL/dak
<b>Sıcaklıklar</b>	
<b>Enjeksiyon</b>	250°C
<b>Kolon</b>	60°C//2°C/dak//180°C-10 dak //2°C/dak//240°C-150 dak
<b>Kütle aralığı</b>	40-400 m/z
<b>Elektron enerjisi</b>	70 eV

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN BULGULAR

Bu bölümde, pamuk ve hint yağları ile Bölüm 3'te belirtildiği üzere gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları verilmektedir.

##### 4.1. Hammaddelerin Yağ Asidi Kompozisyonu

Bölüm 3.2.1'de belirtilen yöntem ile tanımlanan yağ asidi kompozisyonu Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin yağ asidi kompozisyonu

Yağ Asidi	Pamuk Yağı (%)	Hint Yağı (%)
Miristik Asit	0,71	-
Palmitik asit	25,48	1,39
Palmitoleik Asit	0,49	-
Stearik asit	2,38	1,55
Oleik Asit	15,71	3,75
Linoleik asit	55,23	5,54
Linolenik asit	-	0,55
Risinoleik asit	-	87,23
TOPLAM	100,00	100,00

##### 4.2. Hammaddelerin Fiziksel Özellikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan pamuk ve hint yağlarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Bölüm 3.2.2'de verilen standart yöntemlere göre belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmektedir.

**Çizelge 4.2.** Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

<b>Fiziksel Özellik</b>	<b>Pamuk Yağı</b>	<b>Hint Yağı</b>
Bağıl Yoğunluk (25°C) (g/mL)	0,924	0,960
Kırılma indisi (25°C)	1,471	1,4760
Asit indisi	0,22	0,56
İyot değeri	99,30	85,02
Sabunlaşma indisi	191	181,2
Hidroksil değeri	-	161,2

### **4.3. Pamuk Yağından Transesterifikasyon ile Biyodizel Eldesi**

Bölüm 3.2.3'te belirtilen yöntemler uyarınca gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları verilmektedir.

#### **4.3.1. Pamuk yağının mikrodalga ısıtma ile transesterifikasyonu**

Pamuk yağının mikrodalga ısıtma ile transesterifikasyonunda, Bölüm 3.2.3.1'de anlatıldığı üzere, öncelikle 60°C sıcaklık ve 7 dakika reaksiyon süresinde katalizör oranının biyodizel verim ve saflığı üzerindeki etkisi incelenmiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** 60°C sıcaklıkta mikrodalga ısıtma kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon sonucu elde edilen biyodizel verim ve saflık değerleri

<b>Katalizör Oranı (%)</b>	<b>Biyodizel Verimi (%)</b>	<b>Biyodizel Saflığı (Metil ester içeriği) (%)</b>
0,5	91,7	94,3
1,0	90,2	99,3
1,5	92,4	99,8

Katalizör oranının ürün verimine etkisi incelendiğinde (Çizelge 4.3), %1,5 potasyum hidroksit kullanılarak en yüksek verim ve saflık değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Pamuk yağının mikrodalga ünitesinde transesterifikasyonunda %1,5 katalizör oranı optimum değer olarak belirlenmiştir.

Bu katalizör oranı kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen biyodizel verim ve saflık değerleri Çizelge 4.4'te verilmektedir.

**Çizelge 4.4.** %1,5 KOH ve mikrodalga ısıtma kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon sonucu elde edilen biyodizel verim ve saflık değerleri

Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi (dk.)	Biyodizel Verimi (%)	Biyodizel Saflığı (%)
50	5	91,4	99,6
	6	90,7	99,7
	7	91,0	99,7
55	5	91,7	99,7
	6	90,2	99,7
	7	91,9	99,8
60	3	91,3	78,9
	4	91,2	94,4
	5	91,2	99,7
	6	91,7	99,8
	7	92,4	99,8
	8	91,6	99,7
65	5	90,6	99,8
	6	91,2	99,8
	7	89,5	99,8

Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde %1,5 KOH kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar sonucu en iyi biyodizel verim ve saflık değerlerine 60°C sıcaklık ve 7 dakika reaksiyon süresi sonunda ulaşıldığı görülmüştür (Çizelge 4.4).

### 4.3.2. Pamuk yağının geleneksel ısıtma ile transesterifikasyonu

Bölüm 3.2.3.2’de anlatılan yöntem uyarınca gerçekleştirilen çalışmalar sonucu elde edilen biyodizel verim ve saflık değerleri Çizelge 4.5’te verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde görülmüştür ki, su banyosu kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon için en iyi biyodizel verimi ve saflığı 30 dakika reaksiyon süresi sonunda elde edilmiştir.

**Çizelge 4.5.** %1,5 KOH ve su banyosu kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon sonucu elde edilen biyodizel verim ve saflık değerleri

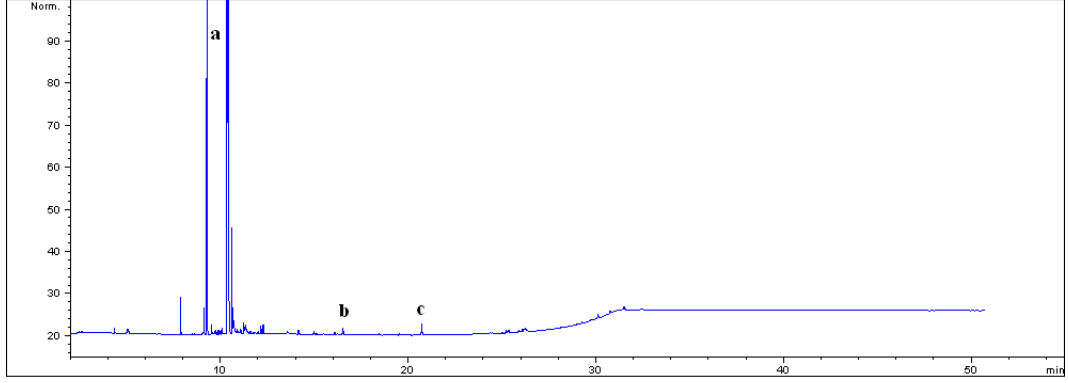
Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi (dk.)	Biyodizel Verimi (%)	Biyodizel Saflığı (%)
60	30	91,4	99,9
	45	88,6	99,8
	60	88,5	99,9
	75	84,3	99,9

### 4.3.3. Pamuk yağından elde edilen biyodizelin tanımlanması

Bölüm 3.2.3.3’te verilen standart yöntemler ışığında belirlenen biyodizel ester içeriği ve bazı yakıt özellikleri için elde edilen sonuçlar bu başlık altında verilmektedir.

#### 4.3.3.1 Gaz kromatografi analizi ile biyodizelin ester içeriğinin belirlenmesi

Biyodizelin mono, di ve trigliserit içeriği GC analizi ile belirlenmiş olup buna bağlı olarak belirlenen ester içeriği biyodizelin saflığı olarak Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5’te verilmiştir. Mikrodalga ısıtma ile optimum koşullarda elde edilen biyodizelin GC kromatogramı Şekil 4.1’de verilmiştir.



**Şekil 4.1.** Mikrodalga ısıtma ünitesinde 60°C sıcaklıkta 7 dakika sonunda elde edilen biyodizelin GC kromatogramı a) metil ester grubu b) monogliserit c) digliserit

#### 4.3.3.2 Biyodizelin bazı yakıt özelliklerinin belirlenmesi

Standart yöntemler uyarınca belirlenen biyodizel yakıt özellikleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Her iki ısıtma sistemi ile elde edilen biyodizel numunelerinin yakıt özellikleri karşılaştırılmış olup, ısıtma sisteminin biyodizel kalitesi üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Her iki ısıtma sistemi ile Avrupa standardı EN14214 kalitesinde biyodizel elde edilebilmektedir.

**Çizelge 4.6.** Elde edilen biyodizelin bazı yakıt özellikleri

Özellikler	DeneySEL Sonuçlar (Mikrodalga Isıtma)	DeneySEL Sonuçlar (Gelenkesel Isıtma)	EN 14214
Bağıl Yoğunluk, 25°C	0,88	0,88	0,86-0,90
Viskozite, 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	4,5	4,5	3,5-5,0
Parlama Noktası (°C)	159	162	120 (min.)
Ester İçeriği (%)	78,9-99,8	99,8-99,9	96,5 (min.)

#### 4.4. Hint Yağından Heptaldehit, Ündesilenik Asit ve 2-Oktanon Eldesi

Bölüm 3.2.4’te anlatılan yöntemler ışığında hint yağının parçalanması üzerine gerçekleştirilen çalışmalar sonucu elde edilen veriler bu başlık altında verilmektedir.

#### 4.4.1. Hint Yağının Yüksek Basınç-Yüksek Sıcaklık Reaktöründe Parçalanma Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen Veriler

Bölüm 3.2.4.1’de anlatılan yöntem uyarınca otoklavda gerçekleştirilen reaksiyonların sonuçları ile reaksiyon parametrelerinin parçalanma üzerine etkileri bu bölümde verilmektedir. Ayrıca GC sonuçlarına bağlı olarak belirlenen ürün yüzdeleri de bu bölümde verilmiştir.

##### 4.4.1.1 Katalizör oranının parçalanma üzerine etkisi

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde görülmüştür ki, 350°C sıcaklıkta katalizör oranı arttıkça ündesilenik asit verimi düşerken, 2- oktanon verimi %0,5 katalizör ile maksimum noktaya ulaşmış ve sonra azalmıştır. Ayrıca bu sıcaklıkta heptaldehit oluşumu gözlenmemiştir. 400°C sıcaklıkta elde edilen veriler incelendiğinde ise ündesilenik asit ve 2-oktanon verimlerindeki değişim 350°C sıcaklıktaki durumla aynı iken, bu sıcaklıkta farklı olarak heptaldehit oluşumu gözlenmiş olup, heptaldehit %1,0 katalizör kullanıldığında maksimum verime ulaşmıştır (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7. Katalizör oranının parçalanma ürün verimi üzerine etkisi

Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Katalizör Oranı (%)	Süre (saat)	GC (%)		
				Heptaldehit	2-Oktanon	Ündesilenik Asit
350	60	-	1	-	3,47	29,40
		0,5		-	6,46	27,89
		1,0		-	5,84	27,69
		1,5		-	4,77	20,54
400	115	-	1	4,96	14,94	16,92
		0,5		5,98	19,18	14,15
		1,0		6,24	17,87	14,52
		1,5		4,32	16,21	12,23



#### 4.4.1.2 Sıcaklığın parçalanma üzerine etkisi

Sıcaklığın hint yağının parçalanması üzerindeki etkisi incelendiğinde, ündesilenik asit veriminin sıcaklık artışıyla düştüğü, 2-oktanon ve heptaldehit verimlerinin ise arttığı görülmüştür (Çizelge 4.8). 400°C sıcaklığa çıkıldığında ündesilenik asit verimindeki keskin düşüş bu sıcaklıkta C=C bağlarının parçalanmaya başlamasının bir sonucudur.

Çizelge 4.8. Sıcaklığın parçalanma ürün verimi üzerine etkisi

Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Katalizör Oranı, %	Süre (saat)	GC (%)		
				Heptaldehit	2-Oktanon	Ündesilenik Asit
350	90	1,0	1	-	4,38	31,68
375				0,9	8,18	30,52
400				11,89	29,33	6,7

#### 4.4.1.3 Basıncın parçalanma üzerine etkisi

Deneysel çalışmalarda 350°C sıcaklıkta dört farklı basınç değeri uygulanarak basıncın hint yağının parçalanması üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ündesilenik asit verimi basınç artışıyla artış gösterirken, 2-oktanon verimi basınç artışıyla düşmüştür. Heptaldehitin ise bu sıcaklıkta 40 bar gibi daha düşük basınç altında oluşabileceği görülmüştür (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. Basıncın parçalanma ürün verimi üzerine etkisi

Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Katalizör Oranı, %	Süre (saat)	GC (%)		
				Heptaldehit	2-Oktanon	Ündesilenik Asit
350	40	1,0	1	1,22	6,89	24,50
	60			-	5,84	27,69
	75			-	4,78	28,79
	90			-	4,38	31,68

#### 4.4.1.4 Reaksiyon süresinin parçalanma üzerine etkisi

Reaksiyon süresi 1 saatten 2 saate çıkarıldığında ündesilenik asit verimi düşerken, 2-oktanon ve heptaldehit verimleri artmıştır (Çizelge 4.10).

**Çizelge 4.10.** Reaksiyon süresinin parçalanma ürün verimi üzerine etkisi

Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Katalizör Oranı, %	Süre (saat)	GC (%)		
				Heptaldehit	2-Oktanon	Ündesilenik Asit
350	60	1,0	1	-	5,84	27,69
			2	1,1	8,93	25,08

#### 4.4.2. Hint yağının cam reaktörde parçalanma reaksiyonu sonucu elde edilen veriler

Bölüm 3.2.4.2’de anlatılan yöntem uyarınca cam reaktörde gerçekleştirilen çalışmalar sonucu, 40 mmHg vakum altında 50°C sıcaklıkta elde edilen birinci fraksiyonun yapılan GC analizi ile heptaldehit olduğu belirlenmiştir. %84,3 saflıkta elde edilen heptaldehitin kütlece verimi %17,4 olarak bulunmuştur. %89,8’i ündesilenik asit olan ikinci fraksiyonun kütlece verimi ise %15,4’tür. Reaktörde kalan diğer piroliz ürünlerinin ise polimer yapıya dönüştüğü görülmüştür (Şekil 4.2).



**Şekil 4.2.** Hint yağının cam reaktörde parçalanması sonucu elde edilen polimer yapı

#### 4.4.3. Ündesilenik asit, heptaldehit ve 2-oktanonun reaksiyon karışımından ayrılması ve ürün verimlerinin belirlenmesi

Bölüm 3.2.4.3'te belirtilen yöntem uygulanarak ürün karışımından ayrılan kimyasalların verimleri bu başlık altında verilmektedir. Çizelge 4.11 ve 4.12'de otoklav ünitesinde en yüksek verime ulaşılan çalışma koşulları sonucu elde edilen ürün karışımından ayrılan bileşiklerin kütlece verimleri verilmektedir.

**Çizelge 4.11.** 350°C sıcaklık, 60 bar basınç ve %1,0 katalizör ile elde edilen üründen moleküler distilasyon ile ayrılan kimyasalların verimleri

Madde	Buharlaştırıcı Sıcaklığı (°C)	Ürün Verimleri (% a/a)
Heptaldehit	70	-
2-Oktanon	85	4,4
Ündesilenik Asit	160	20,8

**Çizelge 4.12.** 400°C sıcaklık, 90 bar basınç ve %1,0 katalizör ile elde edilen üründen moleküler distilasyon ile ayrılan kimyasalların verimleri

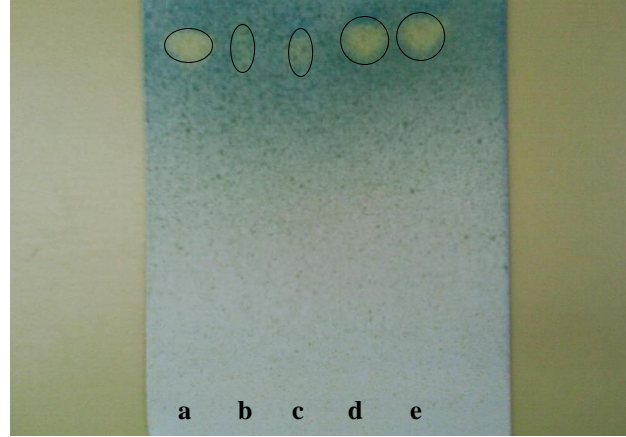
Madde	Buharlaştırıcı Sıcaklığı (°C)	Ürün Verimleri (% a/a)
Heptaldehit	70	15,7
2-Oktanon	85	17,5
Ündesilenik Asit	160	8,9

#### 4.4.4. Ündesilenik asit, heptaldehit ve 2-oktanon'un farklı yöntemlerle tanımlanması

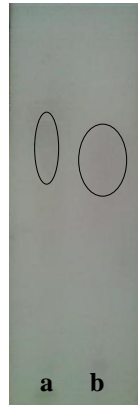
Elde edilen ürünler bölüm 3.2.4.4'te anlatıldığı gibi öncelikle ince tabaka kromatografisi ile tanımlanmışlardır. Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi ve gaz kromatografisi analizi ile ürün karışımının içerdiği değerli kimyasalların bağıl yüzdeleri belirlenmiştir. Ayrılan ürünlerin saflıkları ise gaz kromatografisi analizi ile belirlenmiştir.

#### 4.4.4.1 İnce tabaka kromatografisi (İTK)

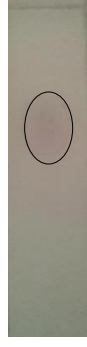
Çizelge 3.8’de verilen çözücü sistemleri ve reaktifler kullanılarak, heptaldehit, ündesilenik asit ve 2-oktanon için elde edilen İTK sonuçları Şekil 4.3-4.5’te verilmiştir.



**Şekil 4.3.** Ündesilenik asidin İTK analizi, a) ündesilenik asit standardı  $R_f=0,94$ , b) 350°C sıcaklık ve 60 bar basınçta elde edilen parçalanma ürünü, c) moleküler distilasyon ile 80°C’de elde edilen fraksiyon, d) moleküler distilasyon ile 170°C’de elde edilen fraksiyon, e) moleküler distilasyon ile 180°C’de elde edilen fraksiyon



**Şekil 4.4.** Heptaldehitin İTK analizi, a) heptaldehit standardı  $R_f=0,64$ , b) 350°C sıcaklık ve 60 bar basınçta elde edilen parçalanma ürünü

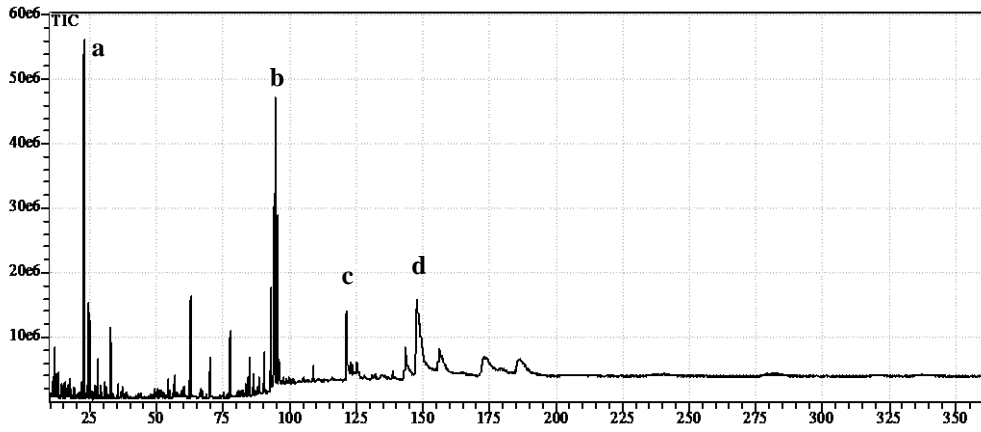


Şekil 4.5. 2-Oktanon standardının İTK analizi,  $R_f=0,7$

Reaksiyonlama sonucu elde edilen ürün karışımı içerisinde ündesilenik asit, heptaldehit ve 2-oktanon varlığı İTK analizi ile belirlenmiştir. Bu bileşikler tanımlanırken standart maddelerin  $R_f$  değerleriyle kıyaslanmıştır.

#### 4.4.4.2 Gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi (GC-MS)

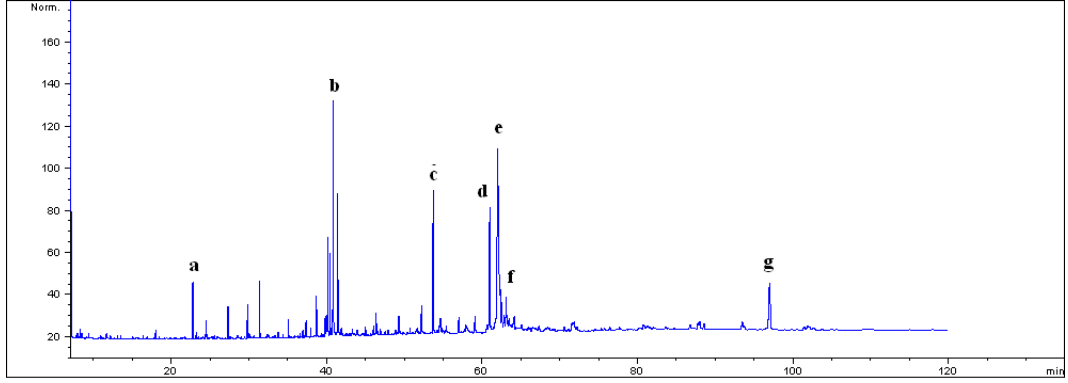
Bölüm 3.2.4.4'te verilen analiz koşulları uygulanarak parçalanma ürünlerinin analizleri gerçekleştirilmiştir.  $350^{\circ}\text{C}$  sıcaklık ve 60 bar basınç altında otoklav ünitesinde parçalanmış hint yağının parçalanma ürün karışımının analizi Şekil 4.6'da verilmektedir.



Şekil 4.6. Otoklav ünitesinde  $350^{\circ}\text{C}$  sıcaklık ve 60 bar basınçta elde edilen parçalanma ürününün GC/MS kromatogramı, a) 2-oktanon, b) ündesilenik asit, c) palmitik asit, d) oleik asit

#### 4.4.4.3 Gaz kromatografisi (GC)

GC/MS kromatogramı verilen numunenin GC analizi sonucunda elde edilen kromatogram Şekil 4.7’de verilmiştir. Uygulanan sıcaklık programına bağlı olarak, GC analizi ile yağ asitlerinin daha ayrıntılı tanımlanabildiği görülmüştür.



**Şekil 4.7.** Otoklav ünitesinde 350°C sıcaklık ve 60 bar basınçta elde edilen parçalanma ürününün GC kromatogramı, a) 2-oktanon, b) ündesilenik asit, c) palmitik asit, d) stearik asit, e) oleik asit, f) linoleik asit, g) risinoleik asit

## 5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında pamuk yağından transesterifikasyon ile biyodizel eldesi ve hint yağından heptaldehit, ündesilenik asit ve 2-oktanon eldesi incelenmiş olup, bu bölümde her iki çalışma için elde edilen sonuçlar literatür bilgileriyle kıyaslanarak yorumlanmıştır.

Her iki bitkisel yağın yağ asidi kompozisyonu ve fiziksel özellikleri belirlenmiş olup sonuçlar Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** Deneysel çalışmalarda kullanılan bitkisel yağların yağ asidi kompozisyonu

Yağ Asidi	Pamuk Yağı (%)	Hint Yağı (%)
<b>Miristik Asit</b>	0,71	-
<b>Palmitik asit</b>	25,48	1,39
<b>Palmitoleik Asit</b>	0,49	-
<b>Stearik asit</b>	2,38	1,55
<b>Oleik Asit</b>	15,71	3,75
<b>Linoleik asit</b>	55,23	5,54
<b>Linolenik asit</b>	-	0,55
<b>Risinoleik asit</b>	-	87,23
<b>Σ Doymuş Yağ Asitleri</b>	28,57	2,94
<b>Σ Doymamış Yağ Asitleri</b>	71,43	97,06
<b>TOPLAM</b>	100,00	100,00

Her iki yağ için belirlenen yağ asidi kompozisyonu literatür değerleriyle uyumlu olduğu görülmüştür (Bockish, 1998; Formo ve ark., 1979).

Pamuk yağının fiziksel özellikleri incelendiğinde hepsinin literatür değer aralıklarında olduğu görülmektedir (Bockish, 1998). Ayrıca serbest yağ asidi miktarının göstergesi olan asit değeri göz önünde bulundurulduğu zaman, pamuk yağının alkali katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonuna uygun olduğu görülmektedir çünkü düşük asit değeri (0,22), olası bir yan reaksiyon olan sabunlaşmayı minimuma indirerek biyodizel veriminin ve kalitesinin artmasını sağlamaktadır.

Hidroksil değeri bitkisel yağın oksi yağ asidi içeriğinin bir göstergesidir. Hint yağı için belirlenen yüksek hidroksil değeri (161,2), yağ asidi kompozisyonunun %87'sini oluşturan risinoleik asit içeriğini desteklemektedir. Hint yağı, iyot değerine (85,02) bağlı olarak kurumayan yağlar sınıfına girmektedir. Ancak dehidrasyon reaksiyonu ile kuruyan bir yağ olan dehidrate hint yağı elde edilip, boya sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır.

**Çizelge 5.2.** Deneysel çalışmalarda kullanılan bitkisel yağların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

<b>Fiziksel zellik</b>	<b>Pamuk Yağı</b>	<b>Hint Yağı</b>
Bağıl Yoğunluk (25°C) (g/mL)	0,924	0,960
Kırılma indisi (25°C)	1,471	1,476
Asit indisi	0,22	0,56
İyot değeri	99,30	85,02
Sabunlaşma indisi	191	181,2
Hidroksil değeri	-	161,2

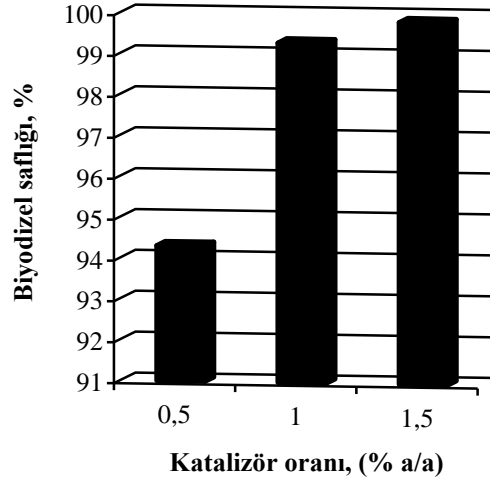
### **5.1. Pamuk Yağından Transesterifikasyon ile Biyodizel Eldesi**

Pamuk yağından biyodizel eldesinde iki farklı ısıtma sisteminin ürün verimi ve kalitesine etkisi incelenmiştir. Mikrodalga ısıtma ile gerçekleştirilen çalışmalarda öncelikle sabit sıcaklık (60°C) ve reaksiyon süresinde (7 dakika) katalizör oranının etkisi incelenmiş olup, biyodizel saflığının katalizör oranı ile değişimi Şekil 5.1'de verilmektedir. Artan katalizör oranı ile biyodizel saflığı artmış olup, %1,5 katalizör oranı ile en yüksek saflığa ulaşıldığından deneysel çalışmalarda bu oran optimum değer kabul edilmiştir.

Mikrodalga ısıtma ile farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde (izelge 4.4), en iyi sonuçlara 60°C sıcaklık ve 7 dakika süre sonunda %92,4 verim ve %99,8 saflık ile ulaşılmıştır. En iyi koşul belirlenirken biyodizel verim ve saflığı için elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirilmiştir. Biyodizel saflığı için Avrupa standardının (EN 14214) belirlediği minimum değer (%96,5) göz önünde bulundurulmuştur. En yüksek verimin elde edildiği koşulda biyodizel saflığının belirtilen minimum değerin



üstünde hatta elde edilen en yüksek değerde olması nedeniyle bu koşul mikrodalga ısıtma ile biyodizel eldesi için en iyi koşul olarak belirlenmiştir.



**Şekil 5.1.** Katalizör oranının biyodizel saflığı üzerine etkisi

Mikrodalga ısıtma ile en iyi sonuçların alındığı koşullarda (60°C sıcaklık ve %1,5 katalizör oranı) su banyosu ile yapılan çalışmalar, biyodizel veriminin artan reaksiyon süresi ile azaldığını göstermiştir (Çizelge 4.5). Bunun nedeni yağın içermiş olduğu serbest yağ asitlerinin artan reaksiyon sürelerinde sabunlaşmaya uğrayarak biyodizel verimini düşürmesidir.

Isıtma sisteminin biyodizel kalitesi üzerine etkisi incelendiğinde ise, mikrodalga ısıtmanın etkin bir farklılık yaratmadığı görülmüştür (Çizelge 4.6). Biyodizel kalitesi üzerinde en etkili parametre, reaksiyonlama sonrasında uygulanan saflaştırma işlemidir. Her iki ısıtma sistemi ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu ardından ayırma ve saflaştırma işlemleri uygulanarak biyodizel fazı standartlarca belirlenen kaliteye getirilmektedir. Mikrodalga ısıtma biyodizel kalitesi üzerinde doğrudan etkili olmasa da; olası yan reaksiyonlar mikrodalga enerjisi ile minimuma indirilebildiğinden, uygulanacak saflaştırma işlemlerinin maliyeti azalmaktadır.

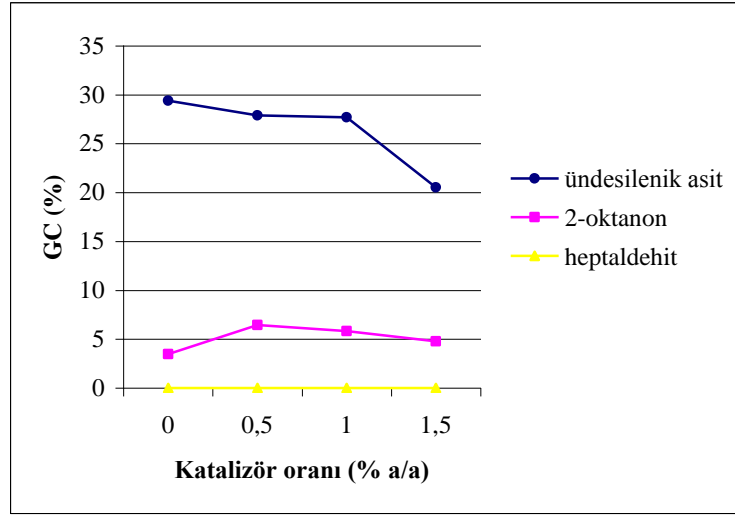
Sonuç olarak mikrodalga ve geleneksel ısıtma ile transesterifikasyon kıyaslandığında, mikrodalga ısıtmanın aynı verim ve saflık için reaksiyon süresini 30 dakikadan 7 dakikaya düşürdüğü görülmüştür. Bunun nedeni mikrodalga

enerjisinin etkin ve hızlı bir şekilde ısı enerjisine dönüşmesi ve doğrudan reaksiyon karışımı içerisindeki moleküllere etki etmesidir. Geleneksel ısıtmada önce iletim ile reaksiyon kabı ve daha sonra konveksiyon ile reaksiyon karışımı ısındığından, istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşmak mikrodalgaya kıyasla daha uzun sürede gerçekleşmektedir.

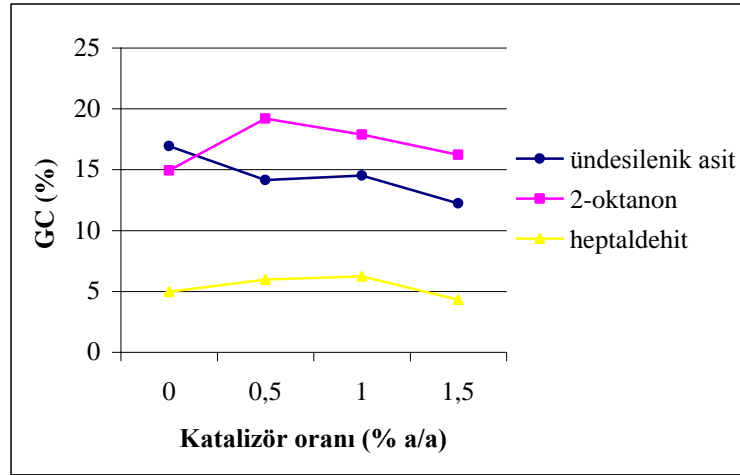
Pamuk yağının transesterifikasyonu işleminde mikrodalga ısıtma sistemi ilk olarak bu çalışmada kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar geleneksel ısıtma ile gerçekleştirilen çalışmalarla karşılaştırıldığında görülmüştür ki, mikrodalga ısıtma reaksiyon süresini azaltırken, biyodizel verimini arttırmıştır (Azcan ve Danisman, 2007; Hernando ve ark., 2006; Saifuddin ve Chua, 2004).

## **5.2. Hint Yağından Heptaldehit, Ündesilenik Asit ve 2-Oktanone Eldesi**

Hint yağından değerli kimyasalların eldesi için gerçekleştirilen çalışmalar göstermiştir ki, yüksek basınç altında ve 350°C sıcaklıkta heptaldehit oluşumu gerçekleşmemekte, 2-oktanon ise düşük miktarlarda elde edilebilmektedir. Ancak sıcaklık 400°C'ye arttırıldığında heptaldehit ve 2-oktanon oluşumunda keskin bir artış gözlenirken, ündesilenik asit miktarında azalma tespit edilmiştir. Ündesilenik asit verimindeki bu düşüşün nedeni, piroliz reaksiyonlarında 400°C sıcaklığa ulaşıldığında C=C bağının parçalanmaya başlamasından kaynaklanmaktadır (Maher ve Bressler, 2007). Ündesilenik asit yapısındaki çift bağ da bu nedenle kırılarak farklı parçalanma ürünlerinin oluşumu gerçekleşmektedir.



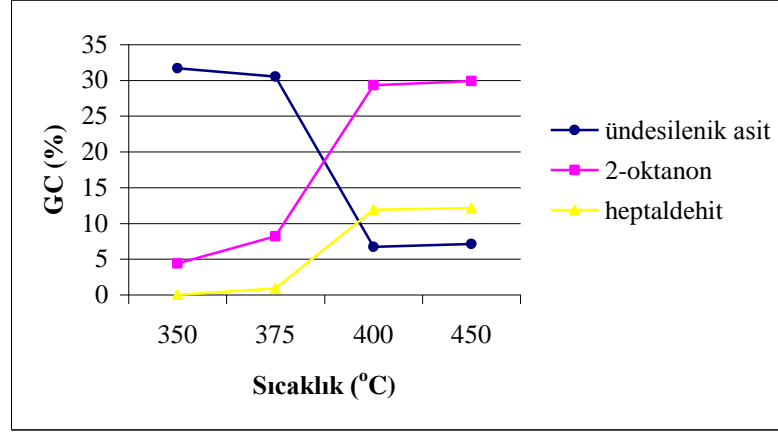
Şekil 5.2. 350°C sıcaklık ve 60 bar basınç altında ürün verimlerinin katalizör oranı ile değişimi



Şekil 5.3. 400°C sıcaklık ve 115 bar basınç altında ürün verimlerinin katalizör oranı ile değişimi

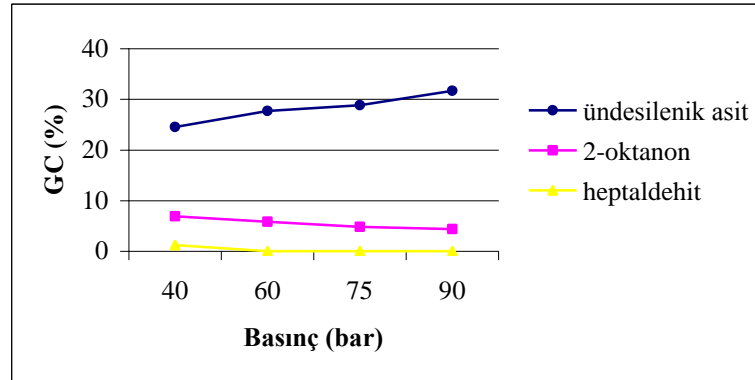
350°C ve 400°C sıcaklıklarda farklı katalizör oranları ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucu elde edilen ürün karışımlarının içerdiği her bir bileşen oranlarındaki değişim Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te verilmektedir. 350°C sıcaklıkta ündesilenik asit oranı katalizör miktarının artmasıyla azalırken, 2-oktanon verimi %0,5 katalizör ile maksimuma ulaşmaktadır (Şekil 5.2). 400°C sıcaklıkta da ündesilenik asit ve 2-oktanon değişimi aynı eğilimde olmakla birlikte heptaldehit verimi %1,0 katalizör ile maksimuma ulaşmıştır (Şekil 5.3).

Şekil 5.4'te görüldüğü gibi, 400°C sıcaklığa çıkıldığında ündesilenik asit oranında keskin bir düşüş olduğu bir kez daha kanıtlanmaktadır. 2-oktanon ve heptaldehit verimleri ise sıcaklık artışı ile birlikte önemli bir artış göstermektedir. Sıcaklık 450°C'ye arttırıldığında ise reaksiyon sonunda katı madde oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 5.4. 90 bar basınç altında ürün verimlerinin sıcaklık ile değişimi

Basıncın ürün verimleri üzerindeki etkisi incelendiğinde ise, ündesilenik asit veriminin basınç artışı ile arttığı, 2-oktanon veriminin ise azaldığı görülmüştür (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. 350°C sıcaklıkta ürün verimlerinin basınç ile değişimi

Ayrıca ürün karışımlarının GC analizleri sonucu, düşük sıcaklıkta linoleik ve konjuge linoleik asit oluşumu gözlenmiştir. Bunun nedeni risinoleik asit

yapısında bulunan hidroksil grubunun dehidrasyona uğramasıdır. Buradan şu sonuca ulaşıyoruz, düşük sıcaklıklarda istenilen basınca ulaşamadığında dehidrasyon reaksiyonu sonucu dehidrate hint yağı elde edilir (Kayahan, 2003). Yüksek sıcaklığa çıkıldığında ise linoleik asit'in, hint yağının parçalanması sonucu ortamda açığa çıkan hidrojen ile hidrojenasyon reaksiyonu vererek oleik asit'e, oleik asit'in ise stearik asit'e dönüştüğü düşünülmektedir.

Hint yağından yüksek basınç-yüksek sıcaklık altında değerli kimyasalların eldesi için sonuçlar özetlenecek olursa, 350°C sıcaklık ve 60 bar basınç altında 1 saat reaksiyon süresi sonunda elde edilen ürün karışımı moleküler distilasyona tabi tutulduktan sonra, ündesilenik asit (%20,8) ve 2-oktanon (%4,4) kütlece verimleri elde edilmiştir. 400°C sıcaklık ve 90 bar basınç altında 1 saat reaksiyon süresi sonunda ise heptaldehit (%15,7), 2-oktanon (%17,5) ve ündesilenik asit (%8,9) kütlece verimleri elde edilmektedir. Ündesilenik asit için en uygun koşul 350°C sıcaklık ve 60 bar basınç iken, heptaldehit ve 2-oktanon eldesi için en iyi çalışma koşullarının 400°C sıcaklık ve 90 bar basınç olduğu görülmüştür.

Cam reaktör kullanılarak hint yağının parçalanması incelendiğinde ise, 350°C sıcaklık ve 40 mmHg vakum altında 2,5 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda %17,4 heptaldehit ve %15,4 ündesilenik asit kütlece verimleri elde edilmiştir. Elde edilen değerler bundan önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında daha yüksek verimlere ulaşıldığı görülmüştür (Çizelge 5.3).

**Çizelge 5.3.** Hint yağının parçalanması sonucu elde edilen ürün verimlerinin literatür değerleri ile kıyaslanması

	Ürün Verimleri (% a/a)		
	Yüksek Basınç (60-115 bar) (Otoklav)	Düşük Basınç (40 mmHg) (Cam Reaktör)	Düşük Basınç (20-45 mmHg) (Das ve ark., 1989)
<b>Heptaldehit</b>	3,2-15,7	17,4	6,8-12,0
<b>Ündesilenik Asit</b>	8,9-20,8	15,4	9,0-16,3
<b>2-Oktanon</b>	4,4-17,5	-	-

Hint yağının yüksek basınç ve vakum altında parçalanması ile ulaşılan sonuçları özetleyecek olursak;

- Yüksek basınç altında heptaldehit ve ündesilenik asit eldesinin yanı sıra, vakum altında gerçekleştirilen çalışmalardan farklı olarak, 2-oktanon oluşumu da belirlenmiştir,
- Yüksek basınç altında yapılan çalışmada 1 saat reaksiyon süresinin yeterli olabileceği görülmüştür,
- Yüksek basınç altında ündesilenik asit verimi artarken heptaldehit veriminde düşüş olduğu gözlenmiştir.

Hint yağından yüksek sıcaklık-yüksek basınç altında heptaldehit, ündesilenik asit ve 2-oktanon eldesi üzerine yayınlanmış çalışma bulunmamaktadır. Literatürde bu kimyasalların eldesine yönelik bütün çalışmalar hint yağının vakum pirolizini içermektedir. Elde edilen sonuçlar bu çalışmalarla kıyaslandığında görülmüştür ki (Çizelge 5.3), yüksek basınç altında hint yağının parçalanması sonucu literatür değer aralıklarında (heptaldehit, %6,8-12,0; ündesilenik asit, %9,0-16,3) ürün verimleri elde edilmektedir. Ancak çoğunlukla borsal reaktörlerin kullanıldığı bu çalışmalarda piroliz, 20-40 mmHg vakum ve 500-650°C sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir (Das ve ark., 1989; Guobin ve ark., 1996; Hu ve ark., 2000). Yüksek basınç uygulanarak parçalanma sıcaklığının 350°C-400°C'ye düşürülebildiği görülmüştür. Ayrıca yayınlanmış çalışmalardan farklı olarak, hint yağının yüksek basınç altında parçalanması sonucu heptaldehit ve ündesilenik asidin yanı sıra, kozmetik sektörü için önemli bir hammadde olan 2-oktanon oluşumu belirlenmiştir.

Özetleyecek olursak, bu çalışma ile hint yağından heptaldehit, ündesilenik asit ve 2-oktanon eldesinin daha düşük sıcaklık ve reaksiyon süresinde gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir. Bu veriye dayanarak hint yağının yüksek basınç altında parçalanması vakum pirolizine oranla harcanan elektrik enerjisi açısından daha avantajlı gözükmemektedir ancak detaylı bir maliyet analizi sonucu, iki üretim sistemi daha ayrıntılı olarak kıyaslanabilir.

Ayrıca literatür çalışmalarında hint yağını bir ön işlem ile hint yağı metil esterine çevirip pirolizi gerçekleştirildiğinde daha yüksek ürün verimlerine (heptaldehit, %25,0-26,7; ündesilenik asit, %10,0-53,0) ulaşılabildiği literatür bilgilerinden tespit edilmiştir (Guobin ve ark., 1996; Hu ve ark., 2000). Aynı şekilde yüksek basınç altında hint yağının doğrudan parçalanması yerine hint yağı metil esteri kullanılarak daha yüksek ürün verimlerine ulaşılabilir.

## KAYNAKLAR

- Akpan, U.G., Jimoh, A., Mohammed, A.D. (2006), “*Extraction, characterization and modification of castor seed oil*”, Leonardo Journal of Sciences, 8, 43-52.
- Anonim (1982a), *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, McGraw-Hill Inc., New York, A.B.D., 2, 657-658.
- Anonim (1982b), *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, McGraw-Hill Inc., New York, A.B.D., 3, 709-715.
- Anonim (1982c), *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, McGraw-Hill Inc., New York, A.B.D., 11, 127-131.
- Anonim (2000), *Pamuk yağının Türkiye’de ve Dünyada yayılışı*,  
[http://www.tarim.gov.tr/arayuz/10/icerik.asp?efl=uretim/bitkisel/bitkisel.htm&curdir=\uretim\bitkisel&fl=yetistiricilik\\_bilgi/pamuk/pamuk.htm](http://www.tarim.gov.tr/arayuz/10/icerik.asp?efl=uretim/bitkisel/bitkisel.htm&curdir=\uretim\bitkisel&fl=yetistiricilik_bilgi/pamuk/pamuk.htm)
- Anonim (2007a), *Heptaldehyde*,  
<http://www.chemexper.com/chemicals/supplier/cas/111-71-7.html>
- Anonim (2007b), *2-Octanone*,  
<http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/OC/2-octanone.html>
- Anonim (2007c), *Short path distillation*,  
<http://www.uic-gmbh.de>
- Austin, G.T. (1984), *Shreve’s Chemical Process Industries*, McGraw Hill, New York, A.B.D., 508-511.
- Azcan, N. (1998), *Origanum onites L. ve kekik siklon tozunun lipitleri ve kekik siklon tozunun değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Azcan, N. Ve Danisman, A. (2007), “*Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation*”, Fuel **86** (17-18), 2639-2644.
- Baytop, T. (1994), *Türkçe Bitki Adları Sözlüğü*, Türk Tarih Kurumu Basım Evi, Ankara, 135.
- Bockisch, M. (1998), *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press, Champaign, Illinois.
- Cocks, L.V. ve van Rede, C. (1966), *Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts*, Academic Press, Londra, 109-123.



- Das, G., Trivedi, R.K., Vasishta, A.K. (1989), "*Heptaldehyde and Undecylenic Acid from Castor oil*", *JAOCS* **66** (7), 938-941.
- Demiral, A.N. (1985), *Kimyasal Terimler Sözlüğü*, Mas Ambalaj Sanayi, İzmir.
- Dieckelmann, G. ve Heinz, H.J. (1988), *The Basics of Industrial Oleochemistry*, Peter Pomp GmbH, Mülheim.
- Duopin, X., Costa, D.J., Schaverien, C.J., Makkee, M., Moulijn, J.A. (2006), "*Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions*", *Applied Catalysis B: Environmental* **72**, 44-61.
- Formo, W. M., Jungermann, E., Norris, F. A., Sonntag, N. O. V. (1979), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, John Wiley & Sons, A.B.D., 99-159.
- Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R. (1989), *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman Scientific & Technical, İngiltere.
- Gaginella, T.S., Capasso, F., Mascolo, N., Perili, S. (1998), "*Castor oil: New lessons from an ancient oil*", *Phytotherapy Research* **12**, S128-S130.
- Gunstone, F.D. (2004), *The Chemistry of Oils and Fats*, Blackwell Publishing, İngiltere.
- Guobin, H., Zuyu L., Suling, Y., Rufeng, Y. (1996), "*Study of reaction and kinetics in pyrolysis of methyl ricinoleate*", *JAOCS* **73** (9), 1109-1112.
- Hahn-Deinstrop, E. (2007), *Applied Thin Layer Chromatography Best Practice and Avoidance of Mistakes*, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, 2-7.
- Harker, J.H. ve Backhurst, J.R. (1981), *Fuel and Energy*, Academic Pres, London.
- Helrich, K. (1990), *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, Assoc. of Off. Analy. Chem. Inc., Virginia, A.B.D., 951-957.
- Hernando, J., Leton, P., Matia, M.P., Novella, J.L., Alvarez-Builla, J. (2006), "*Biodiesel and fame synthesis assisted by microwaves. Homogeneous batch and flow processes*" *Fuel* **86** (10-11), 1641-1644.
- Hu, H., Park, K., Kim, Y., Hong, J., Kim, W., Hur, B., Yang, J. (2000), "*Optimization of production temperatures of heptaldehyde and methyl*

- undecenoate from methyl ricinoleate by pyrolysis process*”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry **6** (4), 238-241.
- Kayahan, M. (2003), *Yağ Kimyası*, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- Kirk-Othmer (1979), *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons Inc., New York, A.B.D., **5**, 1-15.
- Lakshminarayana, G., Subbarao, R., Sita Rama Sastry, Y., Kale, V., Chandrasekhara Rao, T., Gangadhar, A. (1984), “*High pressure splitting of castor oil*”, JAOCS **61** (7), 1204-1206.
- Lei, Z., Chen, B., Ding, Z. (2007), *Special Distillation Processes*, Elsevier Science, A.B.D.
- Lima, D.G., Soares V.C.D., Ribeiro, E.B., Carvalho, D.A., Cardoso, E.C.V., Rassi, F.C., Mundim, K.C., Rubim, J.C., Suarez, P.A.Z. (2004), “*Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils*”, J. Anal. Appl. Pyrolysis **71**, 987-996.
- Ma, F. ve Hana, M.A. (1999), “*Biodiesel production: a review*”, Bioresource Technology **70**, 1-15.
- Maher, K.D. ve Bressler, D.C. (2007), “*Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals*”, Bioresource Technology **98**, 2351-2368.
- McNair, H.M. ve Miller, J.M. (1997), *Basic Gas Chromatography*, John Wiley & Sons Inc., A.B.D., 1-6.
- Message, G.M. (1984), *Practical Aspects of Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons Inc., A.B.D., 1, 33.
- Nas, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M. (2001), *Bitkisel Yağ Teknolojisi*, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Matbaası, Denizli.
- Naughton, F.C. (1973), “*Production, chemistry, and commercial applications of various chemicals from castor oil*”, AOCS 64<sup>th</sup> Annual Spring Meeting, Symposium: Novel Uses of Agricultural Oils, New Orleans, Louisiana.
- O’Brien, R.D., Farr, W.E., Wan, P.J. (2000), *Introduction to Fats and Oil Technology*, AOCS Pres, Champaign, Illinois.
- Ogunniyi, D.S. (2006), “*Castor Oil: A vital industrial raw material*”, Bioresource Technology **97**, 1086-1091.

- Öztürk, B. (2002), *Haşhaş (Papaver somniferum L.) tohum yağı ekstraksiyonu ve yağın kompozisyonunun belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Pioch, D., Lozano, P., Rasoanantoandro, M.C., Graille, J., Geneste, P., Guida, A. (1993), “*Biofuels from catalytic cracking of tropical vegetable oils*”, *Oleagineux* **48** (6), 289-291.
- Ramos S.C.L., Tango J.S., Savi A., Leal N.R. (1984), “*Variability for oil and fatty acid composition in castorbean varieties*”, *JAOCS* **61** (12).
- Sadrameli, S.M. ve Gren, A.E.S. (2007), “*Systematics of renewable olefins from thermal cracking of canola oil*”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **78**, 445-451.
- Saifuddin, N. ve Chua, KH. (2004), “*Production of ethyl ester (biodiesel) from used frying oil: optimization of transesterification process using microwave irradiation*” *Malays. J. Chem.*; **6** (1): 077-082.
- Shareef, A., Angove, M. J., Wells, J. D. (2006), “*Optimization of Silylation using N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide, N,O-bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide and N-(tert-butyltrimethylsilyl)-N-methyltrifluoroacetamide for the determination of the estrogens estrone and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol by gas chromatography-mass spectrometry*”, *Journal of Chromatography A*, **1108** 121-128.
- Stahl, E. (1969), *Thin-Layer Chromatography*, Springer International Student Edition, New York, 1-6.
- Touchstone, J.C. ve Dobbins, M.F. (1983), *Practice of Thin Layer Chromatography*, John Wiley & Sons Inc., A.B.D, 1-13, 171-216.
- T.U.İ.K., “Türkiye İstatistik Kurumu”, (2007), *Hint yağının son 10 yıllık ithalat ve ihracat değerleri*.
- TÜBİTAK (2007), *TÜBİTAK - Türkiye Taksonomik Tür Veritabanı*.  
<http://biow.tubitak.gov.tr/present/>
- U.S.P. XXII (1990), *The United States Pharmacopoeia*, Mark Printing Co., Easton, A.B.D.
- Vasishta, A.K., Trivedi, R.K., Das, G. (1990), “*Sebacic acid and 2-octanol from castor oil*”, *JAOCS* **67** (5).

Williams, S. (1984), *Official Methods of Analysis of the Association Official Analytical Chemists*, AOAC Publications, Arlington, A.B.D., 513-514.

Wampler, T.P. (1995), *Applied Pyrolysis Handbook*, Marcel Dekker Inc., New York, A.B.D., 1-27.