

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

HİDROJENASYON KOŞULLARININ
İZOMER YAĞ ASİTLERİ OLUŞUMU ÜZERİNE ETKİSİ

Anar MUSAVİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2006

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

HİDROJENASYON KOŞULLARININ İZOMER YAĞ ASİTLERİ OLUŞUMU ÜZERİNE ETKİSİ

Anar MUSAVİ

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Aziz TEKİN

Araştırma 2004-2005 yılları arasında Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünde, Yağ Teknolojisi laboratuvarlarında yürütülmüştür.

Bu çalışmada, hidrojenasyon koşullarının (sıcaklık, basınç, karıştırma hızı) izomer yağ asitleri (özellikle trans yağ asidi, TYA) oluşumu üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla Nysosel 222 katalizörü sabit aktif nikel konsantrasyonunda (%0,03) kullanılmış ve sıcaklık (150, 165 ve 180°C), basınç (1,2 ve 3 bar hidrojen) ve karıştırma hızı (500, 750 ve 1000 devir/dak) parametrelerinin kendi aralarında kombine edilmeleriyle hidrojenasyon tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Hidrojenasyonda soya yağı kullanılmış ve tepkimeleri izlemek için farklı zaman aralıklarında alınan yağ örneklerinin trans ve genel yağ asitleri dağılımları, kayma noktaları, katı yağ oranları ile iyot sayıları tespit edilmiştir. Tepkime sıcaklığı artışının izomer yağ asitlerinin oluşumunu artırdığı, karıştırma hızı artışının bu oluşumu azalttığı, hidrojen basıncındaki artışların ise diğer iki koşula bağlı olarak trans oluşumunu etkilemediği veya düşük oranda azalttığı belirlenmiştir. Çalışmalar sonucu toplam trans yağ asitleri oranının iyot sayısındaki düşümlere paralel olarak arttığı ve iyot sayısı yaklaşık 70 olduğunda, trans asit seviyesinin en yüksek değere ulaştığı saptanmıştır. Söz konusu iyot sayılarındaki trans yağ asitleri oranları %21,41 ile %43,69 arasında değişim gösterirken, bu noktalardaki S₂₁ seçicilik değerleri 5,78 ile 11,59'dır. Ayrıca tepkime koşullarının değişmesiyle farklı iyot sayısı ile farklı yağ asitleri profiline, fakat aynı kayma noktasına sahip yağların üretiminin mümkün olduğu belirlenmiştir. Ortalama aktivasyon enerjisi değeri ise 103,08 kJ/mol K olarak hesaplanmıştır.

2006, 103 sayfa

Anahtar Kelimeler : Hidrojenasyon, soya yağı, nikel, sıcaklık, basınç, karıştırma hızı, yağ asidi izomerleri, kayma noktası, katı yağ oranı, aktivasyon enerjisi

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

EFFECT OF HYDROGENATION CONDITIONS ON THE FORMATION OF FATTY ACID ISOMERS

Anar MUSAVI

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

Supervisor: Prof. Dr. Aziz TEKIN

This research was conducted in Fats and Oils labs. of Food Engineering Dept., Faculty of Engineering, Ankara University, between 2004-2005.

In this study, effects of hydrogenation conditions (temperature, hydrogen pressure and stirring rate) on the isomer fatty acid (especially trans fatty acid, TFA) formation were investigated. For this aim, constant active metal ratio (0,03%) of Nysosel 222 catalyst was used during hydrogenation reactions under various combinations of temperature (150, 165 and 180 °C), hydrogen pressure (1, 2 and 3 bar) and stirring rate (500, 750 and 1000 rpm). Soybean oil was hydrogenated and fatty acid composition, isomer formation, slip melting point (SMP), solid fat content (SFC) and iodine number (IV) of the samples withdrawn at certain intervals of the reactions were monitored. Raising the temperature increased the formation of isomer fatty acids, whereas higher stirring rates decreased this formation, while changes in hydrogen pressure had no effect or slightly reduced it depending upon other parameters. Results also indicated that TFA ratio increased with IV reduction, reached to the highest when IV was about 70 and reduced after 70 of IV. Trans isomer contents about 70 of IV varied from %21,41 to %43,69 whereas S₂₁ selectivity ratios at that points had a range from 5,78 to 11,59. Besides, changing the reaction parameters produced the samples having same melting points but different iodine numbers and fatty acid compositions. The average activation energy was calculated as 103,08 kJ/mole K.

2006, 103 pages

Key Words : Hydrogenation, soybean oil, nickel, temperature, pressure, stirring speed, fatty acid isomers, slip melting point, solid fat content, activation energy

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK TOGTAĞ 3059 nolu proje kapsamında yürütülmüştür.

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen danışmanım Sn. Prof. Dr. Aziz TEKİN'e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği), yine çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan Sn. Prof. Dr. Muammer KAYAHAN'a (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği) ve laboratuvar çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Sn. Arş. Grv. Melih ÇİZMECİ'ye (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği) teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, çalışmalarım için maddi destek sağlayan TÜBİTAK Bilim Adamı Yetiştirme Grubuna (BAYG), hammadde sağlayan BESLER Gıda ve Kimya Tic. A.Ş'ne, reaksiyonlarda kullanılan katalizörü karşılıksız olarak temin eden Damla Kimya Müh. ve Müm. San. ve Tic. Ltd. Şti.'ne ve hayatımın her döneminde bana destek olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

Anar MUSAVİ

Ankara, Mart 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1 Materyal.....	20
3.2 Yöntem.....	20
3.2.1 Hidrojenasyon.....	20
3.2.2 Analiz yöntemleri.....	22
3.2.2.1 Yağ asitleri ve izomerlerinin analizi.....	22
3.2.2.2 Katı yağ oranı analizi (KYO).....	23
3.2.2.3 Kayma noktası analizi.....	23
3.2.2.4 İyot sayısı.....	23
3.2.2.5 Tepkimelere ait seçicilik değerlerinin hesaplanması.....	23
3.2.2.6 Reaksiyon hızının (k) hesaplanması.....	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	25
4.1 Materyale Ait Kimyasal ve Fiziksel Özellikler.....	25
4.2 Farklı Tepkime Koşullarında Yapılan Hidrojenasyon Tepkimeleri Sonucu Elde Edilen Yağların Özellikleri.....	26
4.2.1 150°C'deki hidrojenasyon.....	26
4.2.1.1 1 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon.....	26
4.2.1.2 2 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon.....	31
4.2.1.3 3 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon.....	36
4.2.2 165°C'deki hidrojenasyon.....	44
4.2.2.1 1 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon.....	45
4.2.2.2 2 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon.....	50
4.2.2.3 3 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon.....	55
4.2.3 180°C'deki hidrojenasyon.....	60
4.2.3.1 1 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon.....	60
4.2.3.2 2 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon.....	66
4.2.3.3 3 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon.....	71
4.3 Farklı Koşullar Altında Gerçekleşen Hidrojenasyon Tepkimelerine ait Seçicilik Değerleri.....	80
4.4 Farklı Koşullar Altında Gerçekleşen Hidrojenasyon Tepkimelerinin Reaksiyon Hız Sabitlerinin (k) ve Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	83
4.4.1 Reaksiyon hız sabitlerinin (k) hesaplanması.....	83
4.4.2 Aktivasyon enerjisi.....	84
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	87
KAYNAKLAR.....	98
ÖZGEÇMİŞ.....	103

SİMGELER DİZİNİ

SBO	Soya Yağı
KYO	Katı Yağ Oranı
K.N.	Kayma Noktası
18:0	Stearik Asit
18:1	Tek Doymamış Bağ İçeren 18 Karbonlu Yağ Asiti
18:2	İki Doymamış Bağ İçeren 18 Karbonlu Yağ Asiti
18:3	Üç Doymamış Bağ İçeren 18 Karbonlu Yağ Asiti
KLA	Konjuge Linoleik Asit
tr	Trans
H ₂	Hidrojen gazı
T	Sıcaklık
P	Basınç
devir/dak	Devir/dakika
k	Reaksiyon Hız Sabiti
t	Reaksiyon Süresi
İ.S.	İyot Sayısı
HDL	Yüksek yoğunluklu lipoprotein
LDL	Düşük yoğunluklu lipoprotein
lp (a)	Lipoprotein (a)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	a. Yağ asidinin nikel yüzeyine adsorpsiyonu, b. yarım hidrojene kompleksin oluşumu (b).....	6
Şekil 3.1	a. Araştırmada kullanılan hidrojenasyon reaktörü, b. kontrol kasası.....	21
Şekil 4.1	150°C, 1 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	27
Şekil 4.2	150°C, 1 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait KYO grafiği.....	28
Şekil 4.3	150°C, 1 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	30
Şekil 4.4	150°C, 1 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait KYO grafiği.....	31
Şekil 4.5	150°C, 2 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki (%) değişimler.....	32
Şekil 4.6	150°C, 2 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait KYO grafiği.....	33
Şekil 4.7	150°C, 2 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	35

Şekil 4.8	150°C, 2 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait KYO grafiği.....	36
Şekil 4.9	150°C, 3 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	38
Şekil 4.10	150°C, 3 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait KYO grafiği.....	39
Şekil 4.11	150°C, 3 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	40
Şekil 4.12	150°C, 3 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait KYO grafiği.....	41
Şekil 4.13	150°C, 3 bar H ₂ altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	43
Şekil 4.14	150°C, 3 bar H ₂ altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait KYO grafiği.....	44
Şekil 4.15	165°C, 1 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	46
Şekil 4.16	165°C, 1 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait KYO grafiği.....	47

Şekil 4.17	165°C, 1 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	48
Şekil 4.18	165°C, 1 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait KYO grafiği.....	49
Şekil 4.19	165°C, 2 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	51
Şekil 4.20	165°C, 2 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait KYO grafiği.....	52
Şekil 4.21	165°C, 2 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	53
Şekil 4.22	165°C, 2 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait KYO grafiği.....	54
Şekil 4.23	165°C, 3 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	56
Şekil 4.24	165°C, 3 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait KYO grafiği.....	57
Şekil 4.25	165°C, 3 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	58

Şekil 4.26	165°C, 3 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait KYO grafiği.....	60
Şekil 4.27	180°C, 1 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	62
Şekil 4.28	180°C, 1 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait KYO grafiği.....	63
Şekil 4.29	180°C, 1 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	65
Şekil 4.30	180°C, 1 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait KYO grafiği...	66
Şekil 4.31	180°C, 2 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.....	67
Şekil 4.32	180°C, 2 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait KYO grafiği.....	68
Şekil 4.33	180°C, 2 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki (%) değişimler.....	70
Şekil 4.34	180°C, 2 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait KYO grafiği.....	71

Şekil 4.35	180°C, 3 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki (%) değişimler.....	72
Şekil 4.36	180°C, 3 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait KYO grafiği.....	73
Şekil 4.37	180°C, 3 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki (%) değişimler.....	75
Şekil 4.38	180°C, 3 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait KYO grafiği.....	76
Şekil 4.39	180°C, 3 bar H ₂ altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki (%) değişimler.....	78
Şekil 4.40	180°C, 3 bar H ₂ altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait KYO grafiği.....	79
Şekil 4.41	180°C, 1 bar H ₂ ve 500 devir/dak karıştırma hızında gerçekleşen hidrojenasyon sırasında iyot sayılarına ait $\ln(IV_0/I V_t)$ değerleri.....	83
Şekil 4.42	Farklı koşullar altında gerçekleşen hidrojenasyon tepkimelerine ait aktivasyon enerjisi grafiği.....	86
Şekil 5.1	Soya yağının değişik koşullarda yapılan hidrojenasyonu sırasında iyot sayısına karşı trans yağ asitleri oluşumu.....	89
Şekil 5.2	Soya yağının değişik koşullarda yapılan hidrojenasyonu sırasında toplam doymuş yağ asitlerine karşı trans yağ asitleri oluşumu.....	90

Şekil 5.3	Bazı hidrojenasyon tepkimelerinde iyot sayısına karşı yağın kayma noktasındaki artışlar.....	94
Şekil 5.4	Farklı tepkime koşulları altında elde edilen yağ örneklerine ait katı yağ oranları (KYO).....	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Farklı nikel katalizörlerinin reaksiyon hız sabitleri ve seçicilik değerleri (S_{21})	10
Çizelge 2.2	180°C’de, 2,5kg/cm ² hidrojen basıncı ve %0,03 aktif nikel ile 90 iyot sayısındaki yağların trans yağ asidi içerikleri.....	10
Çizelge 2.3	Hidrojene edilecek yağın sahip olması gereken nitelikler.....	12
Çizelge 2.4	Hidrojenin farklı sıcaklıklarda yağda çözünme miktarları.....	13
Çizelge 2.5	Katalizör konsantrasyonunun yüksek basınçlı hidrojenasyona etkisi..	14
Çizelge 2.6	Katalizör konsantrasyonuna bağlı olarak iyot sayısının 70 olması için geçen süre.....	15
Çizelge 2.7	Farklı hidrojen basıncı ve farklı katalizör (nikel) konsantrasyonunun hidrojenasyonda tepkime hızı, iyot sayısı ve trans asit oluşumuna etkisi.....	16
Çizelge 3.1	Hidrojenasyon denemelerinde kullanılan koşullar.....	22
Çizelge 4.1	Materyalde saptanan yağ asitleri bileşimi ve iyot sayısı.....	25
Çizelge 4.2	150°C, 1 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	26
Çizelge 4.3	150°C, 1 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	28
Çizelge 4.4	150°C, 1 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	29
Çizelge 4.5	150°C, 1 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	30

Çizelge 4.6	150°C, 2 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	31
Çizelge 4.7	150°C, 2 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	33
Çizelge 4.8	150°C, 2 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	34
Çizelge 4.9	150°C, 2 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	35
Çizelge 4.10	150°C, 3 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	37
Çizelge 4.11	150°C, 3 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	38
Çizelge 4.12	150°C, 3 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	39
Çizelge 4.13	150°C, 3 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	41
Çizelge 4.14	150°C, 3 bar H ₂ altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	42

Çizelge 4.15	150°C, 3 bar H ₂ altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	43
Çizelge 4.16	165°C, 1 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	45
Çizelge 4.17	165°C, 1 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	46
Çizelge 4.18	165°C, 1 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	47
Çizelge 4.19	165°C, 1 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	49
Çizelge 4.20	165°C, 2 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	50
Çizelge 4.21	165°C, 2 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	51
Çizelge 4.22	165°C, 2 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	52
Çizelge 4.23	165°C, 2 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	54

Çizelge 4.24	165°C, 3 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	55
Çizelge 4.25	165°C, 3 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	56
Çizelge 4.26	165°C, 3 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	58
Çizelge 4.27	165°C, 3 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	59
Çizelge 4.28	180°C, 1 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	61
Çizelge 4.29	180°C, 1 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	62
Çizelge 4.30	180°C, 1 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	64
Çizelge 4.31	180°C, 1 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	65
Çizelge 4.32	180°C, 2 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerle ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	66

Çizelge 4.33	180°C, 2 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	68
Çizelge 4.34	180°C, 2 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	69
Çizelge 4.35	180°C, 2 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	70
Çizelge 4.36	180°C, 3 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	71
Çizelge 4.37	180°C, 3 bar H ₂ altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	73
Çizelge 4.38	180°C, 3 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	74
Çizelge 4.39	180°C, 3 bar H ₂ altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	75
Çizelge 4.40	180°C, 3 bar H ₂ altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).....	77
Çizelge 4.41	180°C, 3 bar H ₂ altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.).....	79

Çizelge 4.42	Hidrojenasyon tepkimelerine ait S_{32} ve S_{21} seçicilik değerleri ve iyot sayıları.....	81
Çizelge 4.43	Hidrojenasyon tepkimelerine ait genel reaksiyon hız sabitleri (k) ve korelasyon katsayıları (R^2).....	84
Çizelge 5.1	Farklı tepkime koşulları altında elde edilen yağ örneklerine ait kayma noktaları (K.N.), iyot sayıları (İ.S.) ve 18 karbonlu yağ asitleri oranları (%).....	93
Çizelge 5.2	Farklı tepkime koşullarında yapılan tepkimelerden elde edilen bazı hidrojene yağlar ile bazı ticari margarinlere ait kayma noktaları (K.N.), KYO değerleri ve toplam trans içerikleri.....	96
Çizelge 5.3	Farklı tepkime koşullarında yapılan tepkimelerden elde edilen bazı hidrojene yağlar ile bazı ticari margarinlere ait kayma noktaları (K.N.), KYO değerleri, toplam trans içerikleri ve iyot sayıları (İ.S.)..	96
Çizelge 5.4	Farklı işlem parametrelerine ait ortalama genel hız sabitleri (k').....	97

1. GİRİŞ

İnsan beslenmesinde vazgeçilmez öğelerden olan yağlar, farklı bileşim özellikleri ve fiziksel nitelikleri nedeniyle çok geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Özellikle yağların en önemli bileşim ögesi olan yağ asitlerinin çeşit, miktar ve dağılımları, gerek beslenme, gerekse ürünlere sağlanan fiziksel nitelikler açısından önem taşımaktadır. Genel olarak doymuş yağ asitleri yağlara ve yağlardan hazırlanan ürünlere katı bir karakter kazandırırken, cis formda bulunan doymamış yağ asitleri ise sıvı karakterdedir. Beslenme açısından da, söz konusu yağ asitlerinin belirli bir dengede vücuda alınması önerilmektedir.

Yemeklik bitkisel yağlar genellikle doğal haliyle tüketilmeyip, ya rafine edilerek sıvı, ya da modifiye edilerek çeşitli fiziksel ve fonksiyonel özelliklere sahip katı yağlar şeklinde piyasaya sunulmaktadır. Yağ modifikasyon tekniklerinden birisi olan hidrojenasyon, yemeklik yağ sanayiinde tüketicilerin katı yağ taleplerini karşılayabilmek amacıyla geliştirilmiş ve günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tekniğin tam, kısmi ve seçici olmak üzere, üç farklı uygulaması mevcuttur. Tam hidrojenasyonda doymamış bağların tümü hidrojenle doyurulurken, diğer tekniklerde hidrojenasyon genellikle ya belirli bir iyot sayısına kadar kısmen, ya da seçicilik gösterecek şekilde yapılmaktadır. Tepkime sırasında doymamış yağ asitleri hidrojenle doyurulabilir, ya da doymadan trans formuna geçebilir ve/veya çift bağ karbon zinciri üzerinde yer değiştirebilir. Bunun sonucu olarak son üründe değişik çeşit ve miktarlarda trans ve yerel izomerler bulunabilmektedir. Söz konusu izomerler yağın fiziksel özelliklerini etkilemekle birlikte, insan fizyolojisi açısından olumsuz etkilere de sahip olabilmektedir. Bu nedenle trans oluşumunun kontrol altına alınabildiği tepkime ve çalışma koşullarının saptanması, günümüzde sağlıklı yağ tüketimi açısından çok büyük önem kazanmıştır. Sanayide hidrojenasyon maliyeti açısından, ürünlerde yüksek düzeyde trans yağ asitlerinin oluşturulması tercih edilen bir teknik olsa da, tıbbi araştırmalar trans yağ asitlerinin cis izomerleri gibi esansiyel olmadıklarını, bunun yanında kalp-damar hastalıklarına da sebep olduklarını ortaya koymuştur. Bu yüzden

hidrojenasyon sırasında bir taraftan istenen seçicilik, diğer taraftan da daha düşük izomer oluşumunu sağlayacak koşulların araştırılması önem taşımaktadır.

Hidrojenasyon işlemi, gıdalarda tat ve doku bakımından gerekli olan katı yağ ihtiyacını karşılamak için 1900'li yılların başlarında geliştirilmiştir ve geleneksel olarak gıda endüstrisinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Hidrojene yağların göreceli olarak ucuz olması ve kısmi hidrojenasyon yöntemiyle farklı fiziksel özelliklerde üretilebilmesi, yaygınlığının artmasında en önemli etken olmuştur. Ancak 1980'li yıllarda trans yağ asitlerinin koroner kalp hastalıklarına neden olduğuna dair bulgular elde edilmesi, hidrojene yağ, trans yağ asitleri ve insan sağlığı arasındaki ilişkilerin ciddi bir şekilde sorgulanmasına neden olmuştur. Yapılan metabolik çalışmalarda, trans yağ asitlerinin kandaki LDL (kötü huylu kolesterol) düzeyini artırırken HDL (iyi huylu kolesterol) düzeyini düşürdüğü, ayrıca söz konusu bu olumsuz etkinin doymuş yağlara göre iki kat fazla olduğu belirlenmiştir. Dünyadaki ölümlerin 1/3'ünün kalp-damar hastalıkları nedeniyle meydana geldiği düşünülürse, trans asitlerin beslenmedeki önemi daha iyi anlaşılmış olacaktır. Bu nedenle beslenmeciler, bu çeşit yağ asitlerinin tüketiminin azaltılması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu amaçla, Amerikan Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) gıdalarda bulunan trans yağ asiti miktarının 1 Ocak 2006 itibari ile paketlerdeki besin değerleri tablosunda belirtilmesini mecbur kılmıştır. Avrupa Topluluğunun ilgili kuruluşları da trans yağ asitlerinin sağlık yönünden istenmeyen etkilerini belirten yayınlarda bulunmuş, ancak henüz bütün üye ülkeleri kapsayan genel bir uygulamaya geçilmemiştir.

Trans asitlerin en önemli kaynağı hidrojene ürünlerdir ve hidrojenasyon koşullarının modifiye edilmesi, trans asitlerin ürünlerde azaltılması için önerilen ve başta gelen yöntemlerden birisidir. Çünkü halen kurulu bir kapasite olarak mevcut bulunan hidrojenasyon, katı yağ eldesinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Hidrojenasyon reaksiyonunun modifiye edilerek, belirli iyot sayısına sahip daha düşük trans asit içeren katı yağlar üretebilmek amacıyla, özellikle farklı katalizörler veya değişik reaksiyon koşullarının kombinasyonları denenmektedir. Ancak yapılan çalışmalarda düşük trans asit içeren katı yağlar elde edilmişse de, seçilen yöntemlerin ticari olarak uygulanabilirliği bulunmamaktadır. Diğer taraftan hidrojenasyon tekniğinde farklı

sıcaklık, hidrojen basıncı ve karıştırma hızının uygulanmasıyla tek çeşit hammadde ve tek çeşit katalizörün kullanılması halinde bile, farklı izomer yağ asitleri ve ergime özelliklerine sahip yağların üretimi mümkün olmaktadır. Bu nedenle, mevcut katalizör çeşit ve konsantrasyonlarıyla reaksiyon koşullarının trans asit oluşturma kapasiteleri ve ürünlerin fiziksel özellikleri üzerine etkilerinin belirlenmesi öncelik kazanmaktadır.

Gerçekte yağların hidrojenasyonu, kimi fiziksel oluşumları ve eşzamanlı ve birbirini takip eden tepkimeleri kapsar. İşlem parametrelerinin değişmesi, bu tepkimeler üzerine ayrı ayrı etkili olmakta ve tepkimelerin oluşum seyrini belirlemektedir. Hidrojenasyon koşulları denildiğinde, sıcaklık, hidrojen basıncı, karıştırma hızı ile katalizör çeşit ve konsantrasyonu anlaşılmaktadır. Yemeklik yağ sanayiinde ağırlıklı olarak destekli nikel katalizörleri kullanılmaktadır. Bu katalizörler kullanıldığında sanayide genellikle 140-200°C'lik sıcaklıklar ve 1-3 bar hidrojen basınçları aralığında çalışılmaktadır. İşlem parametrelerinin değişmesi sonucu, son ürünlerin yağ asitleri profilleri ile kayma noktaları ve katı yağ oranları gibi özellikleri de değişmektedir. Bu nedenle son üründe istenen özellikleri sağlamak için, tüm bu etkenlerin seçiminde dikkatli davranmak gerekmektedir.

Yapılan çalışmada materyal olarak rafine soya yağı kullanılmış ve hidrojenasyon tepkimeleri %0,03 nikel eşliğinde farklı sıcaklık, hidrojen basıncı ve karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Tepkimeleri izlemek amacıyla farklı sürelerde alınan yağ örneklerine ait yağ asitleri dağılımı, iyot sayısı, katı yağ oranları ve kayma noktalarındaki değişimler izlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

Yemeklik yağların modifikasyonu uygulamaları ile gıda sektöründe farklı niteliklere sahip ürün yelpazesini genişletmek mümkündür. Yağ modifikasyonu kapsamında paçallama, fraksiyone kristalizasyon, hidrojenasyon ve interesterifikasyon gibi teknikleri saymak mümkündür.

Yağların hidrojenasyonu, önemli modifikasyon tekniklerinden biri olup, yemeklik yağ sanayiinde oldukça yaygın bir uygulama alanına sahiptir (Okonek 1990). Hidrojenasyon tekniğinden yemeklik yağ sanayiinde farklı margarin, kızartma yağları ve şortening üretiminde kullanılmak üzere, değişik katı yağ fazlarının oluşturulmasında yararlanılmakta ve tam, kısmi ve selektif olmak üzere farklı şekillerde uygulanabilmektedir. Bunlardan tam hidrojenasyonda doymamış bağların tümü hidrojenle doyurulurken, diğer hidrojenasyon tekniklerinde genellikle ya belirli iyot sayısına kadar kısmen, ya da seçicilik gösterecek şekilde uygulanmaktadır (Kayahan 2003).

Sıvı yağların hidrojenasyonu sırasında doymamış yağ asitlerinin bir kısmı doymuş hale gelirken, geriye kalan doymamış yağ asitlerinin değişik düzeyde izomerizasyona uğraması sonucu izomer yağ asitleri oluşmaktadır (Beckmann 1983, Mensink and Katan 1993). Oluşan bu trans izomerlerin ergime noktaları cis-formlara kıyasla daha yüksek olduğundan, yapısında yer aldıkları ürünlere de farklı fiziksel özellikler kazandırmaktadır. Trans yağ asitleri insan vücudunda cis-formdakilerle aynı şekilde emilip metabolize olmaktadır ve yine cis-formdakiler gibi tüm lipoprotein fraksiyonlarında yer almaktadırlar (Kritchevsky 1995). Mensink and Katan (1990) yaptıkları çalışmada trans yağ asitlerinin serumdaki LDL kolesterol düzeyini artırdığını, buna karşın HDL kolesterol seviyesini ise düşürdüğünü saptamışlardır. Bu bulgular Zock and Katan'ın (1992) yaptıkları çalışma sonuçları ile de uyum sağlamıştır. Yapılan diğer bir çalışmada, 18 karbonlu tekli doymamış trans yağ asitlerinin (t-18:1) LDL kolesterolü, apoprotein B ve lipoprotein (lp(a)) seviyelerini yükselttiği, fakat HDL kolesterolü ile apoprotein A-I sentezini muhtemelen baskıladığı ortaya konmuştur

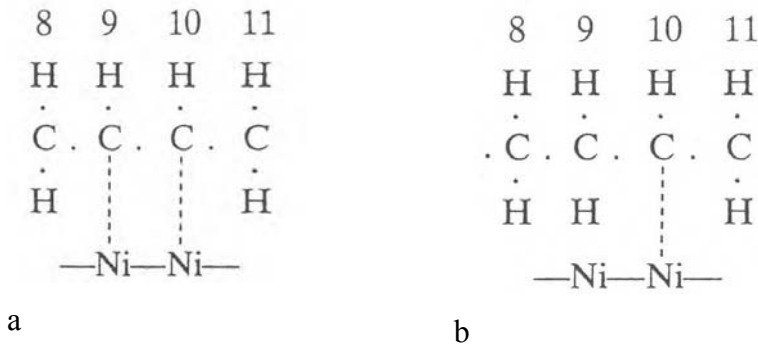
(Mensink and Katan 1993). LDL kolesterolü ile lp(a)'nın kandaki seviyelerinin artmasının, kalp krizi ve damar tıkanıklığı riskini artırdığı bilinmektedir (Lichtenstein 1998, Koletzsko and Decsi 1997). Yapılan başka bir çalışmada trans (özellikle trans linoleik asit) asitlerin esansiyel yağ asitlerinin metabolizmasını inhibe ettikleri ifade edilmiştir (Koletzsko and Decsi 1997). Tüm trans yağ asitlerinin aynı etki yaratmadıkları düşünülmektedir. Örneğin, bitkisel yağların hidrojensasyonu sırasında ağırlıklı olarak 18:1 yağ asitlerinden oluşan tr-9, tr-10 ve tr-11 formlar oluşmakta ve bunlardan tr-11 izomer formu insan vücudunda konjuge linoleik asit (KLA) grubundan c9, t11-KLA sentezinde kullanılırken, diğer izomerler için bu olay söz konusu olmamaktadır (Aro 2001). Trans yağ asitleri ve insan sağlığı ilişkileri üzerine birçok klinik çalışma yapılmış ve halen de yapılmaktadır. Fakat somut birtakım etkilerin ortaya konulması çok güç olmaktadır. Çünkü insanların genel beslenme ve alkol tüketimi gibi alışkanlıklarının da sağlık üzerinde etkileri söz konusu olmaktadır.

Hidrojensasyon sırasında oluşan izomerizasyonun diğer bir ürünü ise, konjuge yağ asitleridir. Bunlardan özellikle konjuge linoleik asit (t10, c12 ve c9, t11-KLA) üzerinde önemle durulmaktadır. Son yıllarda KLA'nın antikarsinojenik bir etkiye sahip olduğu belirtilmesine rağmen, etki mekanizması tam olarak açıklanamamıştır (Salminen *et al.* 1998). Bunun yanı sıra KLA'nın antioksidatif bir madde olup olmadığına dair yapılan bir çalışmada, bu bileşiğin, oksidasyon koşullarına ve türüne bağlı olarak anti- ya da prooksidatif bir davranış gösterebildiği tespit edilmiştir (Leung and Liu 2000).

Hidrojensasyon, katalitik bir tepkime olup, katı (katalizör), sıvı (yağ) ve gaz (hidrojen) olmak üzere üç fazlı bir sistemde gerçekleşmektedir (Coenen 1976).

Hidrojensasyon tepkimesi kimyasal açıdan katılma niteliği taşımakta ve katalizör yüzeyinde hidrojenin yağ asidinin karbon zinciri üzerindeki çift bağa bağlanması şeklinde özetlenebilmektedir (Beckmann 1983, Ariaansz 1992). Hidrojensasyon tepkimesi Horiuti-Polanyi mekanizması ile açıklanabilmekte ve birkaç kademeden oluşmaktadır;

- Hidrojen molekülü katalizör yüzeyine adsorbe olup dissosiyeler ve ortaya son derece aktifleşmiş hidrojen radikalleri çıkar.
- Metalin boş bulunan d-orbitalleri yağ asidinin çift bağıyla etkileşime girer.
- Oluşan aktif hidrojen radikallerinden biri, metalin d-orbitaliyle etkileşime giren çift bağına bağlanmakta ve böylece yarım hidrojene olmuş bir kompleks oluşmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 a.Yağ asidinin nikel yüzeyine adsorpsiyonu, b. yarım hidrojene kompleksin oluşumu (Patterson 1983)

Yarım hidrojene kompleks oluştuğundan sonra katalizör yüzeyinde bulunan hidrojen miktarına bağlı olarak, yarım hidrojene kompleksin dehidrojenasyonu veya “tamamlayıcı” hidrojenasyonu meydana gelmektedir. Eğer hidrojen miktarı düşük ise, yarım hidrojene kompleksten bir hidrojen atomu metal yüzeyine geri gelmekte ve katalizör yüzeyinden doyurulmamış çift bağ içeren yağ asidi ile hidrojen molekülü ayrılmaktadır. Rohwender *et al.* (1964) yaptıkları çalışmada metil oleatı katalizör eşliğinde deuterium ile doydurmuşlar ve tepkime sırasında deuterium atmosferinde hidrojen miktarının artmasıyla birlikte, analiz edilen yağ asitlerinin farklı pozisyonlarında deuterium atomları tespit etmişlerdir. Bu, yarım hidrojene kompleksin dehidrojenasyonu sırasında kompleksteki 3 hidrojen atomundan herhangi birinin ayrılabilceğini göstermektedir. Diğer taraftan, yağ asidi zinciri üzerinde farklı pozisyonlarda deuterium atomlarının bulunması, doymadan kalan çift bağın katalizör yüzeyinde yerel izomerizasyona uğradığını göstermektedir. Tepkime sırasında oluşan

diğer bir izomer çeşidi olan trans yağ asitleri, hidrojenasyonun ilk aşamasında metal yüzeyine bağlanan yağ asidinin çift bağı serbest hale gelmesiyle doğal halde bulunan cis formundan geri dönüşümsüz olarak oluşmaktadır. Katalizör yüzeyinin etrafında yeterli miktarda hidrojen molekülleri bulunduğunda, yarım hidrojen kompleksin hidrojenasyonu gerçekleşmekte ve yağ asidi metal yüzeyinden doyurulup ayrılmaktadır (Allen 1982, Larsson 1983, Bernas *et al.* 2002a). Oluşan trans yağ asitleri de, cis yağ asitleri gibi katalizör yüzeyine adsorbe olarak doyurulmaktadır (Gut *et al.* 1979).

Bu nedenle tepkime sırasındaki oluşum seyrinin karakterizasyonunda iki temel faktör etkili olmaktadır:

- hidrojenin sağlanabilirliği,
- hidrojenin tüketilebilirliği (Larsson 1983, Gümüşkesen 1999)

Diğer taraftan, tepkimenin devamlılığı bakımından hidrojen gazının katalizör yüzeyine ulaşması gerektiğinden, hidrojenasyonda kütle transferi önem kazanmaktadır. Tepkimelerin devamlı oluşumu için, gerek yağda çözünmüş olan hidrojenin, gerekse tepkime ortamındaki doymamış bileşiklerin katalizör yüzeyine geçişi ve tepkime sonucu doyan bu bileşiklerin sıvı ortama geri verilmesi zorunludur. Yapılan araştırmalar bu olayların tamamen difüzyon yasalarına göre oluştuğunu ortaya koymuştur (Kayahan 2002). Hidrojenasyonda kütle transferi denildiğinde, yağda çözünmüş halde bulunan hidrojen gazı ile sertleştirilecek yağdaki doymamış bileşiklerin katalizör yüzeyine ulaşp adsorbe edilmeleri anlaşılmaktadır. Bu olay birkaç aşamada gerçekleştirilmektedir:

- Saflık derecesi, sıcaklık ve basıncı bilinen hidrojen gazının yağda çözünmesi için, koşullar yaratılana dek sadece yağın yüzeyini doyurmaktadır
- Çözünmüş hidrojen daha az mobil olan, ince yağ tabakasını kabarcıklar halinde geçmektedir,
- Çözünmüş hidrojen, partikülü saran yağ tabakasını geçmelidir,

- Bu yağ filmi geçildikten sonra, hidrojen molekülü katalizör poruna ulaşmaktadır,
- Por içinde yüzeye doğru ilerleme,
- Katalizör yüzeyine adsorpsiyon.

Trigliserit molekülünün ise, bizzat kendisi sıvı faz bileşenlerinden olması nedeniyle, tepkimeye girebilmek için katalizör yüzeyindeki film direncini aşp, porun içinde yer alan katalizör yüzeyine ulaşması gerekmektedir.

Katalizör yüzeyine bağlanan bileşenlerin tepkimeden sonra

- katalizör yüzeyinden desorbe olmaları için,
- katalizör partikülü porunun girişine gelerek,
- katalizör partikülünü saran yağ filmini aşp yağa dönmeleri gerekmektedir (Patterson 1983).

Hidrojenasyon sırasında yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri, katalizör türü ve miktarı, tepkime sıcaklığı, hidrojen basıncı, karıştırma hızı ve hidrojene edilecek yağın çeşit ve niteliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Ariaansz 1992). Ayrıca reaktör tipi, karıştırmaya ilişkin nitelikleri etkilediğinden ayrı bir etken olarak değerlendirilebilir.

Tepkimelerde “hidrojen tüketilebilirliği” kavramını doğrudan etkileyen hidrojenasyon katalizörleri homojen ve heterojen katalizörler olarak 2 grupta toplanmaktadır.

Sanayide daha çok heterojen katalizörler tercih edilmektedir. Çünkü bu katalizörler daha yüksek aktiviteye sahip olup kolayca filtre edilebilmekte ve bu nedenle tekrar kullanılabilir. Ayrıca ekolojik açıdan sorun da yaratmamaktadırlar. Diğer taraftan aktif metalin poröz yapıdaki bir desteğe sabitlenmesi ve artan yüzey alanı ile birlikte aktivite artışı ve katalizörün zehirlere karşı dayanıklılığı da artmaktadır

(Patterson 1983). Heterojen katalizörler inert destek üzerinde sabitlenmiş metal partiküllerini içermektedirler. Hidrojenasyonda katalizör aktif maddesi olarak en uygun metaller, boş d-orbitallerine sahip olan metaller olup, bu grupta Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu ve Ag yer almaktadır (Gray and Russell 1979, Okonek 1990). Çift bağ hidrojenasyonunu katalize eden metallerin boş d-orbitallerine sahip olmalarının yanında, atomlar arası uzaklıkları çift bağın adsorpsiyonu için hesaplanan ideal 2,73Å'lık değere çok yakındır (Allen 1982). İnert destek maddesi olarak günümüzde silika (SiO₂), alümina (Al₂O₃), bunların karışımları veya aktif karbon kullanılmaktadır. Hidrojenasyon sırasında katalizörün asit merkezlerinde trigliseritleri adsorpsiyonu, metalik merkezlerinde ise moleküler hidrojenin dissosiasyonu gerçekleşmektedir. Katalizörün bu iki fonksiyonu arasındaki denge, katalizörün performansını ve dolayısıyla da hidrojenasyonun seyrini önemli ölçüde etkilemektedir (Rodrigo *et al.* 1992). Bu nedenle kullanılacak katalizörün seçimi, işlemin başarısı ve elde edilen ürün nitelikleri açısından çok büyük önem taşımaktadır. Katalizör ayrıca hidrojenasyonun seçiciliğini birinci dereceden etkileyip, tepkimenin seyrini belirlemektedir (Coenen 1976).

Bir hidrojenasyon tepkimesi basit bir şekilde



gösterilirse ve tepkime hız sabitleri birbirine oranlanırsa her katalizör çeşidi için karakteristik değerler olan seçicilik katsayıları $S_{32} = k_3/k_2$, $S_{21} = k_2/k_1$ olarak yazılabilir. Bunlardan S_{32} değeri linoleik asidin miktarının korunması ve/veya artışı, S_{21} değeri ise, tekli doymamış yağ asitlerinin miktarının korunması ve/veya artışı ifade etmektedir (Albright 1965).

Yemeklik yağ sanayiinde ağırlıklı olarak nikelli katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörler düşük maliyet, yüksek aktivite, uygun seçicilik ve yağdan kolayca ayrılabilme yanında, tekrar kullanılabilme gibi avantajlara sahiptir (Wright *et al.* 2003).

Chu and Lin (1991) rafine soya yağı ile yaptıkları hidrojenasyon denemelerinde, ticari nikel katalizörleri aktivite ve seçicilik açısından kıyaslamışlardır. DM3 ve G95H katalizörleri en düşük aktivitelere karşın en yüksek seçicilik değerlerine sahiptirler (Çizelge 2.1). Katalitik aktivite bakımından DM3 ve G95H'nın diğer katalizörlerden farkı, özellikle 150 ve 165°C'lerde ortaya çıkmış ve G95H katalizörü 180°C'de Nysosel 325 hariç, diğer katalizörlere benzer bir aktivite göstermiştir. Özellikle Nysosel grubu katalizörler ise, 195°C'de yüksek aktiviteleriyle öne çıkmıştır. Yapılan bir hidrojenasyonda, 180°C sıcaklık, 2,5 kg/cm² hidrojen basıncı ve %0,03 aktif nikel kullanılmış ve katalizör çeşidine bağlı olarak 90 iyot sayısına sahip olan son ürünlerdeki trans yağ asitleri içeriği, %27,1 ile %31,3 arasında tespit edilmiştir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.1 Farklı nikel katalizörlerinin reaksiyon hız sabitleri ve seçicilik değerleri (S₂₁) (Chu and Lin 1991)*

	DM3	Resan 22	Nysosel 222	Nysosel 325	Unichema UP 9900	G 95 E	G 95 H
S ₂₁	24 ± 2	14 ± 1	16 ± 1	17 ± 1	17 ± 2	11 ± 3	29 ± 3
k değeri	2,4288	3,1603	3,0659	3,4425	3,1716	2,6857	2,7383

*Sıcaklık 180°C, hidrojen basıncı 2,5kg/cm², %0,03 aktif Ni, iyot sayısı =80

Çizelge 2.2 180°C'de, 2,5 kg/cm² hidrojen basıncı ve %0,03 aktif nikel ile 90 iyot sayısındaki yağların trans yağ asidi içerikleri (Chu and Lin 1991).

Katalizör çeşidi	Trans (%)
DM3	31
Resan 22	28,4
Nysosel 222	29,2
Nysosel 325	29,4
Unichema UP 9900	29,7
G 95 E	27,1
G 95 H	31,3

Nikelin yanısıra, inert desteğe sabitlenmiş bakır veya çok değerlikli metalleri (özellikle paladyum) içeren katalizörler de, hidrojenasyon tepkimesinde kullanılabilir. Fakat çok değerlikli metallerin yüksek aktivitelerine karşın maliyetlerinin çok yüksek olması, bunların kullanımında önemli bir sorun olmaktadır (Zajcew 1960, Rylander

1970). Bakırlı katalizörler ise özellikle yüksek linolenik asit doyurma tercihlerinden dolayı dikkat çekmektedir (Dijkstra 2002). Fakat bakırlı katalizörler nikel göre daha düşük aktiviteye sahiptir ve zehirlere dayanıklılıkları da daha zayıftır (Koritala 1968). Bakırın güçlü bir prooksidatif aktiviteye sahip olması, bu katalizörlerin kullanımında en büyük sorunu oluşturmaktadır (Allen 1982, Dijkstra 2002).

Hidrojenasyonda kullanılacak yağın çok iyi bir rafinasyondan geçirilmiş olması gerekmektedir. Çünkü rafine edilmemiş yağlarda trigliserit yapısında olmayan ve katalizörde aktivite kaybına neden olabilecek bileşiklerin bulunması söz konusudur. Çizelge 2.3’de hidrojene edilecek yağın sahip olması gereken nitelikler verilmiştir. Yağın yanı sıra hidrojen gazının da kükürtlü bileşenler ve karbonmonoksit içermesi, katalizör zehirlenmesine neden olmaktadır. Gaz fazında bulunan söz konusu zehirler, nikel için güçlü bir zehir etkisi göstermekte ve katalizör yüzeyine adsorbe olarak, katalizörü geri dönüşümsüz bir şekilde zehirlenmektedir. Bunlardan karbonmonoksit hidrojenasyon tepkimesi sırasında yağın oksidasyonu sonucu meydana gelebilmekte ve kapalı sistemlerde birikebilmektedir. Böylesi durumlarda hidrojenasyonu durdurup karıştırıcının çalıştırılması ve 25 mm Hg’lik bir vakuumun uygulanmasıyla, karbonmonoksit sistemden atılabilmekte ve katalitik aktivite geri kazanılabilmektedir, (Allen 1982). Katalizör zehirleri, aktif merkezlerin inaktivasyonuna neden olmalarının yanı sıra, katalizörlerin seçiciliklerinin değişmesine ve izomer oluşturma yeteneklerinin arttırılmasına da sebep olmaktadır (deMan *et al.* 1983, Irandoust and Edvardsson 1993). Ayrıca, inaktivasyon sonucu oluşabilecek kayıplar ekonomik açıdan da işlemi etkileyeceğinden, hidrojene edilecek yağlar tam rafine edilmelidir. Katalizör aktivasyonunun azalması veya kayıplarının nedenleri dört başlık altında özetlenebilir:

- 1) Zehirlenme: aktif katalitik metal merkezlerinin bloke edilmesi, yani porların yağ ve gaz dışı unsurlar tarafından bloke edilmesi,
- 2) Katalizör yüzeyinde besleme unsurlarının (trigliseritlerin) fiziksel birikimi,
- 3) Aktif katalizör yüzeyinin veya destek yüzeyinin kaybı (genellikle katalizördeki kristal büyümesi ve desteğin çökmesi sonucu meydana gelmektedir),

- 4) Katalitik materyalin kaybı: tepkime sırasında metal karbonil, oksit ve sülfid gibi bileşiklerin oluşması (Irandoost and Edvardsson 1993).

Çizelge 2.3 Hidrojene edilecek yağın sahip olması gereken nitelikler (Kayahan 2002)

Safsızlıklar	Yağda bulunabilecek azami miktar
Serbest yağ asitleri (%)	<0,05
Sabun (ppm)	<25
Fosfor (ppm)	<2
Su (%)	<0,05
Peroksit sayısı (meq O ₂ /kg)	<0,5
p-Anisidin değeri	<10

Tüm kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, hidrojenasyon tepkimelerinde de, sıcaklığın artmasıyla tepkimenin hızı da artmaktadır. Kimyasal açıdan bakıldığında, katalizörler içerdikleri aktif metale göre değişik sıcaklıklarda aktif forma geçmektedir. Sıcaklığın yükselmesiyle katalizörün yüzeyinde gerçekleşen doyurma tepkimesi hızında artış görülmektedir. Diğer taraftan, fiziksel açıdan bakıldığında, ortam sıcaklığının yükselmesiyle hidrojen gazının yağdaki çözünürlüğü artmakta ve kütle transferi daha süratli gerçekleşmektedir (Kayahan 2002). Çizelge 2.4’de sıcaklığa bağlı olarak hidrojenin yağdaki çözünürlüğü verilmiştir. Bu nedenle tepkime sıcaklığı hem “*hidrojen tüketilebilirliği*”, hem de “*hidrojen sağlanabilirliği*” kavramlarını etkilemekte ve sıcaklık artışının tepkimenin gidişine etkisi diğer parametrelere de bağlı olmaktadır. Eğer uygulanan hidrojen basıncı ve karıştırma hızı yüksekse, kütle transferi ve yağdaki hidrojenin çözünürlüğünün artması sonucu, doymamış bileşenlerin hızlı bir şekilde doyurulması gerçekleşmektedir. Fakat düşük karıştırma hızlarında kütle transfer hızı düşük olacağından, katalizör yüzeyi etrafında düşük miktarlarda hidrojen bulunacak ve bu nedenle de izomerizasyonun artışı söz konusu olacaktır (Kayahan 2002). Sanayide uygulanan sıcaklık genellikle 120-140°C’den başlayıp 200°C’ye kadar çıkabilmektedir. Bu sıcaklığın (200°C’nin) üzerine çıkıldığında yağın renginin bozulması ve serbest yağ asitleri miktarının artış riskinden dolayı, yemeklik yağ sanayiinde çok yüksek sıcaklıklar tercih edilmemelidir (Patterson 1983).

Çizelge 2.4 Hidrojenin farklı sıcaklıklarda yağda çözünme miktarları (Patterson 1983)

Sıcaklık (°C)	Yağdaki hidrojen (lt H ₂ /m ³ yağ)
25	42
100	79
150	104
180	119

Eller *et al.* (2005) soya yağını Parr reaktöründe Ni/Al₂O₃ katalizörünü kullanarak ve %0,02 aktif nikel eşliğinde, 200 psi hidrojen basıncı ve 140, 150, 160 ve 170°C’lerde hidrojene etmişlerdir. İyot sayısı 130,7’den yaklaşık olarak 68 olacak şekilde doyurulan yağların trans yağ asitleri içerikleri %16,6 ile %17,9 arasında değişim gösterirken, son ürünlerin ergime noktaları 46,1 ile 48,2°C arasında belirlenmiştir. Sıcaklığın 140°C’den 170°C’ye yükselmesiyle, benzer iyot sayısına ulaşmak için geçen süre 152 dakikadan 21 dakikaya düşerken, trans yağ asitleri içeriği %16,6’dan %17,9’a yükselmiştir. Hidrojen basıncının 20 psi ve sıcaklığın 221°C olarak uygulandığı hidrojenasyonda ise, yağın iyot sayısı 50 dakikada 65’e düşürülürken, son ürünün %39,7 oranında trans izomeri içerdiği ve 41,2°C’ de ergidiği saptanmıştır.

Hidrojen gazı hidrojenasyon tepkimesinde gaz fazını temsil etmesi nedeniyle, doyurma tepkimesinin hızını ve izomerlerin oluşumunu doğrudan etkilemektedir. Katalizör yüzeyinde gerçekleşen hidrojenasyon ve izomerizasyon tepkimeleri, kemisorpsiyon yoluyla bağlanan hidrojenin konsantrasyonuna bağlıdır. Ortamdaki hidrojen miktarının yüksek olduğu hallerde, katalizör yüzeyinde kemisorbe edilmiş hidrojen miktarı da yüksek olmaktadır. Bu durumda doyurma tepkimesi daha hızlı gerçekleşmektedir. Düşük hidrojen miktarının söz konusu olduğu durumlarda ise, izomerizasyon tepkimesi daha baskın gerçekleşmektedir (Bernas *et al* 2002b). Buna karşın basıncın yükselmesi hidrojenin yağdaki çözünürlüğünü arttırdığından, tepkime hızını yükseltmekte ve katalizör yüzeyinde bulunan hidrojen miktarının yükselmesiyle trans oluşumu baskılanmaktadır (Kayahan 2002). Yemeklik yağ sanayiinde genellikle 3 atm’lik mutlak basınç yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat bazı durumlarda basınç 10 atm’e kadar çıkarılmaktadır (Patterson 1983). Hidrojen basıncının artışı proses maliyeti, düşmesi ise işlem güvenliği bakımından önem taşımaktadır.

List *et al.* (2000), soya yağını desteklenmiş %0,02 aktif nikel kullanarak (%25 Ni) 120°C’de, yüksek karıştırma hızında ve 50 ile 500 psi olmak üzere 2 farklı hidrojen basıncı altında hidrojene etmişlerdir. Hidrojen basıncının 50’den 500 psi’ye yükselmesiyle yağı 132,8’den yaklaşık olarak 80 iyot sayısına doyurmak için geçen süre 1 saat azalırken toplam trans izomerlerin içeriği %17,8’den %10,4 ‘e düşmüştür. Düşük (50 psi) hidrojen basıncı altında 65,2 iyot sayısına kadar doyurulan yağın toplam trans yağ asitleri içeriği ise, %26,1 olarak saptanmıştır.

Hsu *et al.* (1988), Pd/Al₂O₃ katalizörü ile yaptıkları yüksek basınçlı hidrojenasyon denemelerinde, katalizör konsantrasyonu artışına paralel olarak tepkime hızının da arttığını bildirmişlerdir. Fakat katalizör konsantrasyonu olarak 25 ppm’den daha yüksek değerler kullanıldığında, trans izomerlerin oluşumunda herhangi bir fark tespit edilememiştir. Bu durum hidrojen basıncının çok yüksek olması ve böylece hidrojenin kullanılabilirliğinin artmasıyla açıklanabilmektedir (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5 Katalizör konsantrasyonunun yüksek basınçlı hidrojenasyona* etkisi
(Hsu *et al.* 1988)

Katalizör konsantrasyonu	İyot Sayısı	Toplam Trans (%)	S ₃₂	S ₂₁	kx1000 (dak ⁻¹)
5 ppm	107,6	6,1	1,3	1,1	1,79
25 ppm	72,5	14,2	1,6	1,7	10,50
50 ppm	70,5	14,6	1,4	1,7	22,00
100 ppm	72,2	14,1	1,2	1,6	60,70

*Sıcaklık 70°C, 750 psi basınç, %5 Pd/A₂O₃

Bununla birlikte düşük hidrojen basıncında, aktif metalin konsantrasyonu tepkime hızı üzerinde belirli bir noktaya kadar etkili olabilmektedir. Çizelge 2.6.’da da görüldüğü üzere, katalizör konsantrasyonundaki artışlar %0,005’den sonra tepkimeyi önemli oranlarda hızlandıramamaktadır (Zajcew 1960).

Çizelge 2.6 Katalizör konsantrasyonuna bağlı olarak iyot sayısının 70 olması için geçen süre*(Zajcew 1960).

Yağdaki paladyum konsantrasyonu (%)	Süre (dak)
0,0005	216
0,00125	144
0,0025	122
0,005	100
0,01	100
0,02	112

* soya yağı, sıcaklık 185°C, 1 atm H₂ basıncı, 620 devir/dak karıştırma hızı, %0,5 Pd/C katalizör konsantrasyonu

Yapılan çalışmalarda, hidrojen basıncının kullanılacak katalizör konsantrasyonun belirlenmesinde rol oynadığı açıkça görülmüştür.

Ray and Carr (1985) yaptıkları çalışmada, soya yağının hidrojenasyonu sırasında, nikel katalizörlerin farklı konsantrasyonlarını kullanarak, tepkime hızı ile son ürünlerdeki trans izomer miktarlarını ölçmüşlerdir. Düşük basınçlarda (5 psi) katalizör konsantrasyonu %0,1'den %0,55'e çıkarıldığında, tepkime hızı 0,17'den 0,28'e yükselirken, konsantrasyon %1'e çıkarıldığında, reaksiyon hızı 0,91'e kadar yükselmiştir. Buna karşın 27,5 ve 50 psi basınçlarda katalizör konsantrasyonundaki artışlar, reaksiyon hızlarında 5 psi'deki kadar önemli bir fark yaratmamıştır. Diğer taraftan, düşük hidrojen basınçlı denemelerde, katalizör konsantrasyonu 10 kat arttırıldığında, iyot sayısı aynı olan yağ örneklerinde, trans asit miktarı %50,5'ten 57,9'a kadar yükselmiştir. 50 psi hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyonlarda ise, konsantrasyon 10 kat arttırıldığında, iyot sayısı aynı olan yağ örneklerinde, trans asit miktarı %48,6'dan, %55,0'e kadar yükselmiştir (Çizelge 2.7).

Çizelge 2.7 Farklı hidrojen basıncı ve katalizör (nikel) konsantrasyonunun hidrojenasyonda tepkime hızı, iyot sayısı ve trans asit oluşumuna etkisi (Ray and Carr 1985)

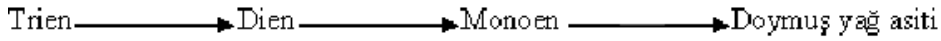
Hidrojen Basıncı	Katalizör konsantrasyonu (%)	Tepkime hızı	İyot Sayısı	Trans (%)
5 psi	0,1	0,17	67,6	50,5
5 psi	0,55	0,28	57,2	51,2
5 psi	1	0,91	67,7	57,9
27,5 psi	0,1	0,61	78,6	43,0
27,5 psi	0,55	0,79	67,2	54,7
27,5 psi	1	0,97	78,3	43,3
50 psi	0,1	0,89	67,8	48,6
50 psi	0,55	1,06	59,6	50,8

Hidrojenasyon tepkimelerinde önemli olan diğer bir parametre karıştırma hızıdır. Çünkü tepkimenin sürekliliği bakımından, önce doymamış bileşiklerin tepkime ortamından katalizör yüzeyine transferleri, doyma tepkimesinden sonra ise katalizör yüzeyinden desorbe edilip yağa geriye dönmeleri gerekmektedir. Karıştırma hızının artmasıyla fazlar arası transfer dirençlerinin azalması ve katalizör yüzeyinde bulunan hidrojen miktarının artmasıyla, doyma tepkimelerinin artması ve yan tepkimelerinin azalması söz konusu olmaktadır (Kayahan 2002, Albright and Wisniak 1962). Diğer taraftan reaksiyona girecek trigliseritlerin katalizör destek maddesiyle etkileşiminin söz konusu olması nedeniyle (Anderson *et al.* 1993, Balakos and Hernandez 1997), karıştırma hızının artmasıyla bu etkileşim azalacağından, bileşenlerin katalizör yüzeyinden desorpsiyonu kolaylaşmakta ve dolayısıyla kütle transferi hızlanmaktadır (Anderson *et al.* 1993).

Hidrojenasyon tepkimesi ekzotermik bir tepkime olup, bir çift bağın doyurulmasıyla 27-28 kcal/mol'lük bir ısı açığa çıkmaktadır (Kayahan 2002). Açığa çıkan bu ısı, kısmen tepkime ürünlerinin metal yüzeyinden desorpsiyonunda kullanılmaktadır (Rodrigo *et al.* 1992). Hidrojenasyon tepkimesinin pek çok araştırmada (Nielsen *et al.* 1960, Albright and Wisniak 1962, Albright 1965, Albright *et al.* 1970, Krishnaiah and Sarkar 1990, Filip and Stetina 1995) birinci derece kinetiğine uygun olarak gerçekleştiği kabul edilmesine rağmen, reaksiyonun pseudo-first dereceden gerçekleştiğini kabul eden

araştırmacılar da mevcuttur (Balakos and Hernandez 1997, Schmidt 2000). Hidrojenasyonun başlangıcında ortamda çok fazla doymamış bağların bulunması nedeniyle, bunlardan birkaç tanesinin doyurulması tepkime hızına etki yapmamaktadır. Diğer taraftan, hidrojen gazının katalizör yüzeyinde sürekli yinelenmesi nedeniyle, tepkimeye giren bileşenler hiçbir önem taşımamakta ve tepkime “pseudo zero” derece kinetik yasalarına uyum sağlamaktadır. Fakat doymamış bileşenlerin azalmasıyla reaksiyona girecek çift bağların hidrojenasyon tepkimesine etkisi artmakta ve tepkime birinci derece kinetik yasalarına uyum sağlamaktadır (Patterson 1983).

Hidrojenasyon tepkimesi genel şekliyle şematize edildiğinde;



şeklinde özetlenebilir. Fakat doymamış yağ asitlerinin trigliseritlerdeki yerleşimine göre tepkimenin karakteristiği farklı olabilmektedir.

Doğada sentezlenen trigliseritlerdeki yağ asitlerinin dağılımı, istatistiki dağılım kuralına uymamaktadır. Yani sentez sırasında bir seçicilik söz konusu olmaktadır. Örneğin, yaklaşık %25 oranında doymuş yağ asitleri içeren pamuk yağı istatistiki dağılım kuralına göre %1,6 oranında doymuş trigliseritleri içermelidir. Fakat gerçekte bu yağ ancak %1'nin birkaç ondası kadar üstünde bu bileşenleri içermektedir. %60 oranda doymuş yağ asitleri içeren ve istatistiki dağılım kuralına göre %22 oranda doymuş trigliserit içermesi gereken koko yağında ise, bu rakam sadece %2-3 civarındadır (Formo 1954). Bitkisel yağların doğada sentezi sırasında trigliserit molekülünün β -yerleşimi, trigliseritlerin ve dolayısıyla oluşan yağların erime noktasını, katı yağ oranını (KYO veya SFC) ve diğer fiziksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Hidrojene yağların fiziksel özellikleri, doymamış yağ asitlerinin doyurulmasına bağlıdır. Tepkime sırasında yan ürün olarak oluşan trans- izomerlerin ergime noktaları, cis-formlarınkine kıyasla daha yüksektir (Kayahan 2002). Hidrojenasyon sırasında oluşan tüm doymuş yağ asitlerinin trigliserit molekülünde yer aldıkları pozisyon da yağın fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Literatürde hidrojenasyon sırasında yağ asitlerinin

trigliseritlerde bulundukları pozisyonlarına bağlı olarak doyurma ve izomerizasyon tepkimelerine uğrama özelliklerine dair oldukça çelişkili bilgiler mevcuttur.

Mattson and Volpenhein (1962) interesterifiye soya yağının 165°C’de, atmosferik hidrojen basıncı altında ve %0,03 nikel ile hidrojenasyonu sırasında tüm yağ asitlerinin trigliseritlerdeki pozisyonlarına bağlı olmaksızın doyurulma tepkimesine katıldıklarını saptamışlardır. Çalışmada ayrıca trans izomerlerin de, trigliseritlerin tüm yerleşimlerinde aynı oranda oluştukları tespit edilmiştir.

Tumer *et al.* (1964) zeytinyağını farklı özellikteki nikel ve paladyum katalizörleri eşliğinde, yaklaşık 50 iyot sayısına kadar hidrojene etmişlerdir. Araştırmada trans izomerlerin trigliserit molekülünde yer aldıkları pozisyonlara bağlı olmaksızın oluştuğu saptanmıştır. Fakat çalışmada β -yerleşimdeki yağ asitlerinin tayini amacıyla kullanılan enzimatik metot ile bu metotla hidrolize edilen yağ oranın her defada farklı olması, sonuçların sağlıklı olup olmadığına dair kuşku yaratmaktadır.

Drozdowski (1977) interesterifiye soya ve kanola yağlarını 160°C’de ve atmosferik hidrojen basıncı altında 2 farklı nikel, katalizör ile hidrojene ettiklerinde, stearik asit oranındaki artışın trigliserit moleküllerinin 1,3-pozisyonlarında daha yüksek olduğunu saptamışsa da, β -yerleşimdeki çoklu doymamış yağ asitlerinin oranlarında da artışlar belirlemiştir. Araştırmacı, hidrojenasyon koşullarının değişmesiyle bu durumun değişebileceği düşüncesini de ortaya koymuştur.

Ilsemann *et al.* (1979) 180°C, 505 kPa hidrojen basıncı altında ve bakır (Cu-1800 - bakır kromit) katalizörü kullanarak soya yağını hidrojene etmişlerdir. Araştırmada oluşan trans yağ asitlerinin ağırlıklı olarak trigliseritlerin β -yerleşimlerinde bulunduklarını tespit etmişlerdir. Ayrıca 18:2 yağ asitlerinin, 18:3 yağ asitlerinden farklı olarak 1,3-pozisyonlarında bulunduklarında, daha hızlı bir şekilde hidrojene oldukları saptanmıştır. Fakat araştırmada kullanılan katalizörün bakırlı olması nedeniyle, hidrojene yağda stearik asitte bir artış görülemediğinden, söz konusu bulguların farklı doyurma mekanizmasından kaynaklanmış olabileceği düşüncesi akla gelmektedir.

Görüldüğü gibi yağın hidrojenasyonu gerçekte, eşzamanlı ve birbirini takip eden tepkimeleri kapsamaktadır. İşlem parametrelerinin değişmesi, bu tepkimeler üzerine ayrı ayrı etkili olmakta ve tepkime oluşum seyrini belirlemektedir (Albright and Wisniak 1962, Stefanovic and Albright 1969). İşlem parametrelerinin değişmesi sonucunda, oluşan izomer yağ asidi ile genel yağ asidi içeriğine bağlı olarak, son ürünün ergime noktası yanında, diğer fiziksel özellikleri de değişmektedir (Chu and Lin 1991). Bu nedenle istenen ürün özelliklerini elde etmek için, tüm bu etkenlerin seçiminde dikkatli davranmak gerekmektedir.

3 MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

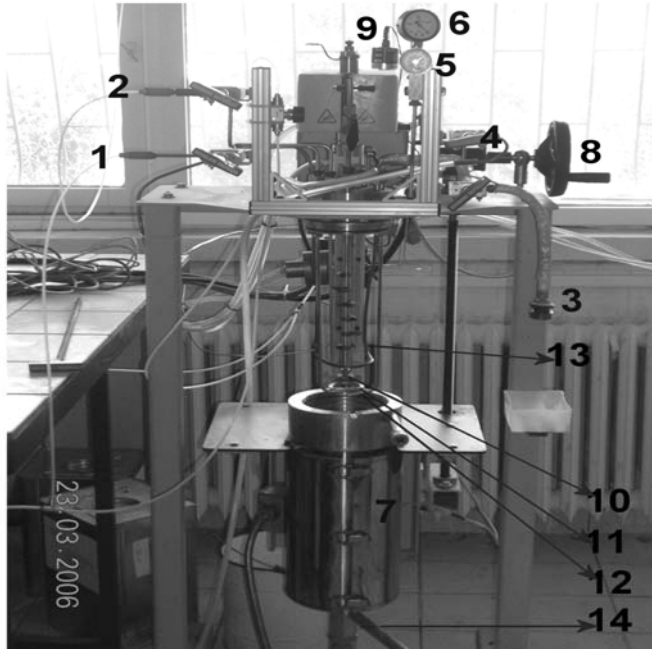
Materyal olarak, Besler A. Ş.'den temin edilen asitliği giderilmiş, ağartılmış ve deodorize edilmiş soya yağı, katalizör olarak ise, Engelhard (NJ, USA) firmasından temin edilen Nysosel 222 (%22 Ni/SiO₂) kullanılmıştır. 37 yağ asidi metil esterlerinin karışımı (Supelco 37 mix), cis-vaksenik asidin metil ester ve linoleik asit izomerlerinin metil esterler karışımı Supelco'dan (Bellefonte, PA, USA) temin edilmiştir. Vaksenik ve cis-12-oktadesenoik asitlerin metil esterleri ile, konjuge linoleik asit metil esterleri ve linolenik asidin cis-trans izomerlerinin metil esterlerinin karışımları ise, Sigma-Aldrich'ten (St. Louis, MO, USA) temin edilmiştir.

3.2 Yöntemler

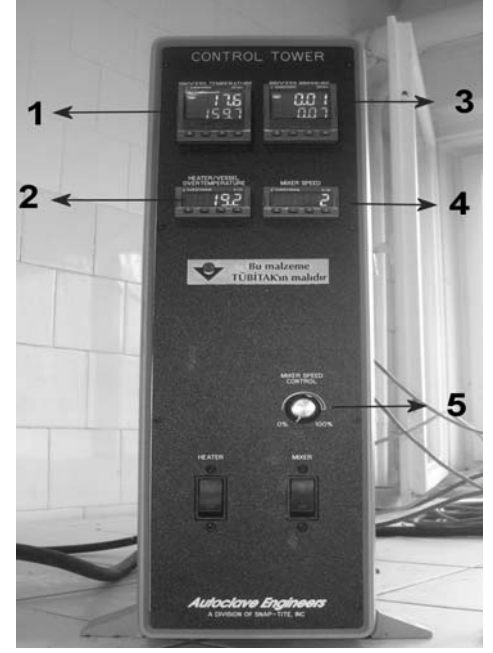
Çalışmada öncelikle seçilen materyalden değişik koşullarda ve niteliklerde örnekler elde etmek üzere hidrojenasyon denemeleri yapılmış, daha sonra elde edilen örneklerde belirli nitelikleri saptamak üzere, farklı analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır.

3.2.1 Hidrojenasyon

Denemelerde kullanılan yağın içerdiği doymamış yağ asitlerinde bulunan çift bağların nikel katalizörü eşliğinde hidrojenasyonu, 316ss paslanmaz çelikten yapılmış ve sıcaklık, basınç ve karıştırma hızı kontrolü olan dört litrelik Snap-Tite (Autoclave Engineers, Pennsylvania, USA) reaktöründe gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



(a)



(b)

Şekil 3.1 a. Araştırmada kullanılan hidrojenasyon reaktörü, b. kontrol kasası

(a) 1-Gaz girişi, 2-Gaz çıkışı, 3-Yağ filtrasyon düzeneği, 4-Vakum vanası, 5-Manometre, 6-Vakummetre, 7-Reaktörün ceket ısıtıcısı, 8-Reaktörün açma/kapama kolu, 9-Basınç transmitter'i, 10-Karıştırıcı, 11- Gaz püskürtücüleri, 12-Örnek alma borusu, 13-Soğutma spirali, 14-Yağ tahliye borusu.

(b) 1-Ceket ısıtıcı ayarlama/gösterme, 2-Reaktör içi sıcaklığının göstergesi, 3-Basınç ayarlama/gösterme, 4-Karıştırma hızı göstergesi, 5-Karıştırıcı kontrol düğmesi.

Reaktör haznesinin içerisine 2300 gram soya yağı alınmış ve ağırlıkça %0,03 oranında aktif katalizör ilave edilmiştir. Oksidasyonu engellemek amacıyla reaktörden birkaç kez azot gazı geçirilmiş ve böylece yağın ve reaktörün içerisinde bulunabilecek nem ve hava uzaklaştırılmıştır. Daha sonra yağ/katalizör karışımı azot atmosferi altında karıştırılarak ısıtılmaya başlanmıştır. Yağın iyice kurutulması amacıyla, sıcaklık 100°C'yi aştığında, reaktör içine birkaç kez daha azot gazı uygulanmıştır. Yağ/katalizör karışımı tepkime sıcaklığına ulaştığında, azot gazı sistemden uzaklaştırılmış ve hidrojen gazı verilmiştir. Hidrojen gazının veriliş anı tepkimenin başlangıç noktası olarak kabul edilmiştir. Hidrojenasyon tepkimeleri 3 farklı sıcaklıkta (150, 165 ve 180 $\pm 0,5^\circ\text{C}$), 3 farklı hidrojen basıncı altında (1, 2 ve 3 $\pm 0,04$ bar H_2) ve 2 farklı karıştırma hızında (500 ve 750 ± 3 devir/dak) ve %0,03 aktif nikel katalizörü eşliğinde gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.2.1.1). 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyonlar ise, sadece 3 bar'lık basınç altında ve 150°C ile 180°C'lerde uygulanmıştır. Tepkimeleri izlemek

amacıyla belirli sürelerde örnekler alınmış ve katalizörün yağdan uzaklaştırılması için, reaktörün örnek alma borusuna eklenen filtrasyon düzeneğinde yağ filtre edilmiştir. Elde edilen örnekler hemen azot gazından geçirilip analizler süresince -10°C’de muhafaza edilmiştir.

Çizelge 3.2.1.1 Hidrojenasyon denemelerinde kullanılan koşullar

Sıcaklık		150°C			165°C		180°C		
Basınç	1 bar	500 devir/dak	750 devir/dak		500 devir/dak	750 devir/dak	500 devir/dak	750 devir/dak	
	2 bar	500 devir/dak	750 devir/dak		500 devir/dak	750 devir/dak	500 devir/dak	750 devir/dak	
	3 bar	500 devir/dak	750 devir/dak	1000 devir/dak	500 devir/dak	750 devir/dak	500 devir/dak	750 devir/dak	1000 devir/dak

3.2.2 Analiz yöntemleri

3.2.2.1 Yağ asitleri ve izomerlerinin analizi

Yağ asidi metil esterlerinin hazırlanmasında, Anonymous (1987)’de belirtilen yöntem kullanılmıştır. Örnekler esterleştirildikten sonra, çalışma koşulları aşağıda verilen gaz kromatografisine enjekte edilmiş ve yağ asitleri bileşimine ait sonuçlar %metil esterleri olarak verilmiştir.

Gaz Kromatografisi : ThermoQuest 2000
Dedektör : FID
Kolon : Fused Silica Kapillar Kolon DB 23 (60 m x 0,25 mm ve 0,25 µ film kalınlığı)
Taşıyıcı Gaz : He, 0,3 mL/dak
Split Oranı : 1:80

Sıcaklıklar

Enjeksiyon bloğu : 230°C
Kolon : 195°C
Dedektör : 240°C

3.2.2.2 Katı Yağ Oranı Analizi (KYO)

Katı yağ oranı A.O.C.S. Official Method Cd 16b-93'e göre yapılmıştır, (Anonymous 1989 a). Ölçümler Maran SFC (Resonance Instrument Ltd., Witney, UK) NMR cihazı kullanılarak; 0, 10, 21,1, 33,3 ve 40,6°C'lerde ve sabit frekansta (20 MHz) gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.3 Kayma Noktası Analizi

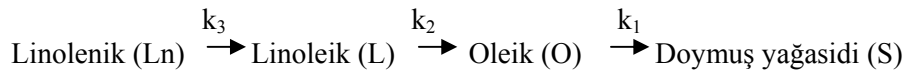
A.O.C.S. Official Method Cc 3-25 (Anonymous 1989 b)'e göre yapılmıştır.

3.2.2.4 İyot Sayısı

A.O.C.S. Official Method Cd 1c-85 (Anonymous 1989 c)'e göre yapılmıştır.

3.2.2.5 Tepkimelere ait seçicilik değerlerinin hesaplanması

Seçicilik değerlerinin (S_{32} ve S_{21}) hesaplanmasında yağ asitlerinin aşağıdaki şemaya göre tepkimeye girdikleri ve her kademenin birinci dereceden gerçekleştiği kabul edilmiştir.



Buna göre linolenik asit miktarı,

$$Ln = Ln_0 * e^{-k_3 t}$$

eşitliğine göre hesaplanırken, linoleik asit miktarı ,

$$L = Ln_0 * (k_3 / (k_2 - k_3)) * (e^{-k_3 t} - e^{-k_2 t}) + L_0 * e^{-k_2 t}$$

eşitliğinden yararlanılarak bulunabilmekte ve aynı ürünlerdeki oleik asit miktarı ise, aşağıda verilen eşitlik yardımı ile hesap edilebilmektedir.

$$O = L_{n0} * (k_3 / (k_2 - k_3)) * (k_2 / (k_1 - k_3)) * (e^{-k_3 t} - e^{-k_1 t}) - L_{n0} * (k_3 / (k_2 - k_3)) * (k_2 / (k_1 - k_2)) * e^{-k_2 t} + L_{n0} * (k_2 / (k_1 - k_2)) * (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) + O_0 * e^{-k_1 t}$$

Bu eşitliklerde, O = oleik asit, L = linoleik asit ve Ln = linolenik asitlerin mol yüzdeleri ifade edip, k₁, k₂ ve k₃ ise, tepkimenin t anındaki hız sabitelerini göstermektedir.

S₃₂ ve S₂₁ değerleri,

$$S_{32} = k_3 / k_2 \text{ ve } S_{21} = k_2 / k_1$$

eşitlikleri kullanılarak A.O.C.S. Official Method Tz 1b-79 (Anonymous 1989 d)'de belirtilen bilgisayar programı kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.2.6 Genel reaksiyon hız sabitlerinin(k) hesaplanması

Hidrojenasyon tepkimesi sırasında çift bağların hidrojenle doyurulması sonucu yağın iyot sayısı düşmektedir. Hidrojenasyon birinci dereceden gerçekleşen bir tepkimedir. Böylece tepkimenin reaksiyon hızını hesaplamak için, tepkime sırasında yağın iyot sayısındaki düşüşler değerlendirilmiş ve $\ln(IV_0/IV_t) \pm kt$ eşitliğinden t'ye karşı $\ln(IV_0/IV_t)$ grafiği çizilmiş ve elde edilen eğimden her tepkimeye ait genel k değerleri (dak⁻¹) cinsinden tespit edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Materyale Ait Kimyasal ve Fiziksel Özellikler

Materyal olarak kullanılan soya yağına ait yağ asitleri bileşimi ve iyot sayısı Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Materyalde saptanan yağ asitleri bileşimi ve iyot sayısı

Yağ asidi	Oran (%)
14:0	0,08
16:0	10,12
16:1	0,08
18:0	4,62
18:1 trans	-
18:1 cis	22,55
18:1 Toplam	22,55
18:2 trans	0,31
18:2 cis	54,23
18:2 Toplam	54,82
KLA	0,28
18:3 trans	0,79
18:3 cis	5,94
18:3 Toplam	6,73
20:0	0,39
20:1	0,18
22:0	0,43
<i>İyot Sayısı</i>	133,2

Çizelge 4.1 incelendiğinde görüleceği gibi, soya yağında %15,64 oranında doymuş ve %84,37 oranında doymamış yağ asitlerinin bulunduğu, yağın iyot sayısının ise, 133,2 olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan, bitkisel yağlarda eser miktarlarda sentezlenmesine rağmen, hammadde olarak kullanılan soya yağında toplam %1,38 oranında trans yağ asitlerinin varlığı da saptanmıştır. Bunlardan trans - linolenik asitlerin oranı %0,79 olarak belirlenirken, trans linoleik asitlerin oranı %0,31 ve konjuge linoleik asitlerin oranı ise, %0,28 olarak bulunmuştur. Buna karşın başlangıçtaki soya yağında trans 18:1 yağ asitlerine rastlanmamıştır. Soya yağının bu düzeyde trans izomerleri içermesi, yağın tam rafine olmasıyla açıklanabilmektedir. Çünkü yağların rafinasyon aşamaları

sırasında konjuge ve trans yağ asitlerine dönüşümleri söz konusu olmaktadır (Patterson 1992, Kamm *et al.* 2001).

4.2 Farklı Tepkime Koşullarında Yapılan Hidrojenasyon Tepkimeleri Sonucu Elde Edilen Yağların Özellikleri

4.2.1 150°C'deki hidrojenasyon

Hidrojenasyon reaksiyonlarında en düşük sıcaklık olarak seçilen 150°C'de, denemeler 1, 2, ve 3 bar hidrojen basınçları altında ve 500 ile 750 devir/dak karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aynı sıcaklıkta ve 3 bar hidrojen basıncında 1000 devir/dak karıştırma hızı da denenmiştir.

4.2.1.1 1 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon

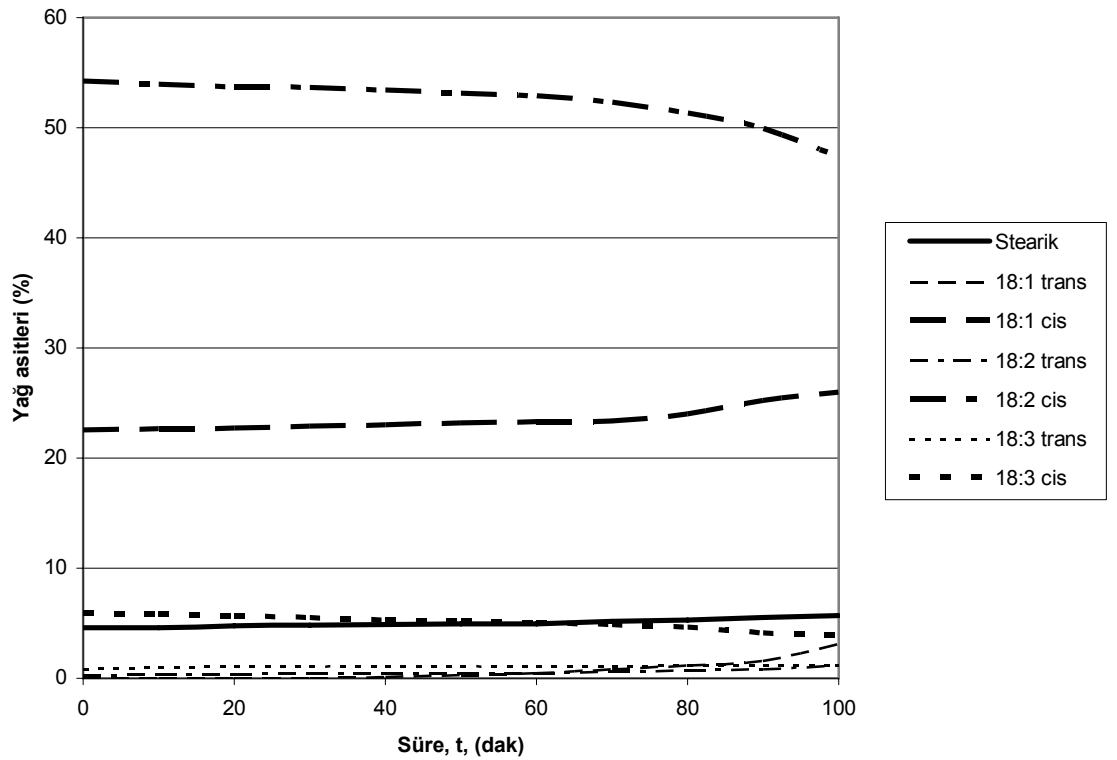
500 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile, iyot sayıları Çizelge 4.2'de, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise, Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 150°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesi sırasında alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	4,62	4,79	4,83	4,88	4,93	4,97	5,15	5,29	5,53	5,69
18:1 tr	0	0,01	0,02	0,02	0,10	0,31	0,49	0,84	1,19	1,56	3,07
18:1 cis	22,55	22,68	22,75	22,89	23,00	23,21	23,32	23,38	24,01	25,24	26,01
18:2 tr	0,31	0,37	0,37	0,38	0,40	0,44	0,49	0,56	0,69	0,8	1,15
18:2 cis	54,23	53,98	53,72	53,65	53,44	53,12	52,9	52,31	51,32	49,95	47,39
18:3 tr	0,79	1,00	1,03	1,06	1,09	1,10	1,05	1,08	1,19	1,17	1,19
18:3 cis	5,94	5,83	5,7	5,52	5,31	5,19	5,04	4,89	4,66	4,12	3,97
Toplam tr	1,38	1,63	1,77	1,83	1,97	2,27	2,47	2,97	3,45	3,90	5,66
KLA	0,28	0,26	0,35	0,37	0,38	0,42	0,45	0,49	0,38	0,37	0,25
İ.S.	133,2	133,2	132,7	132,4	131,9	131,4	130,9	130,1	128,9	126,6	124,2

Çizelge incelendiğinde, stearik asit oranının tepkimenin 100. dakikasında %4,62'den %5,69'a yükseldiği, toplam trans yağ asitlerinin oranında ise %1,38'den %5,66'a kadar sürekli bir artış gösterdiği saptanmıştır. Bu koşullarda gerçekleştirilen tepkimenin çok yavaş olması nedeniyle, yağın iyot sayısı 100. dakikada 133,2'dan sadece 9 birim azalarak 124,2'ye düşmüştür. 18:1 cis yağ asitlerinin oranında artış görülürken, 18:2 ve 18:3 cis yağ asitlerinde azalma meydana gelmiş ve 100 üncü dakikada söz konusu yağ asitlerinin oranları sırasıyla %26,01, %47,39 ve %3,97 olarak tespit edilmiştir. Bu arada konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 70. dakikada ve %0,49 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.1'de stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinin miktarlarında zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.



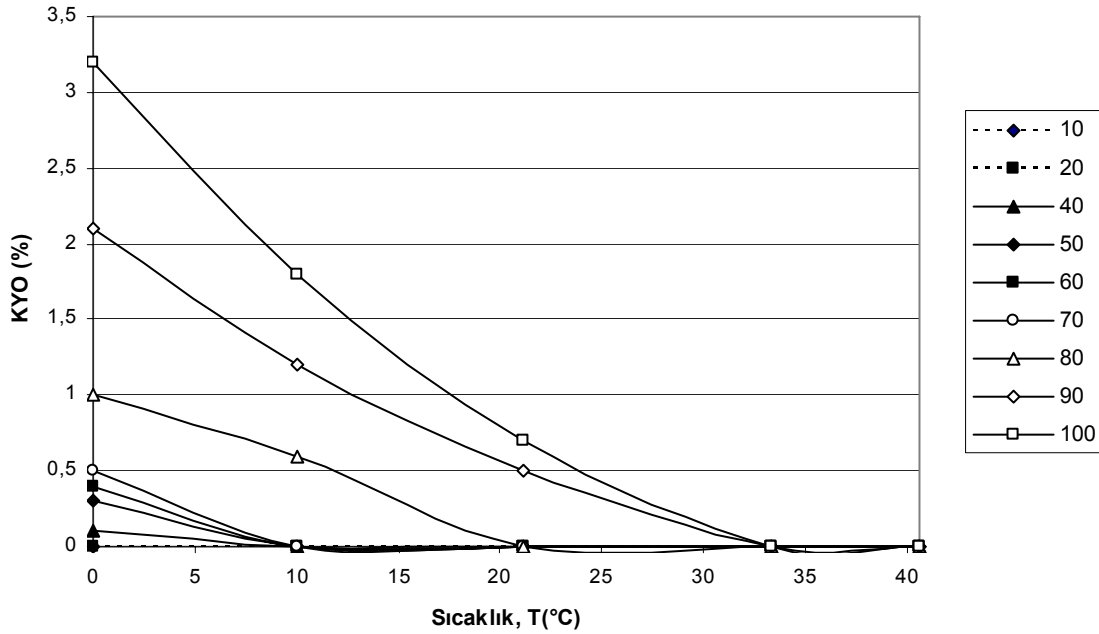
Şekil 4.1 150°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde, alınan örneklerle ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarında oluşan değişimler

Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi, yapılan hidrojenasyon sırasında alınan örneklerin hiçbirisi kayma noktasının 15°C’yi aşması için yeterli miktarda doyurulmadığı gibi, katı yağ oranlarında da önemli bir artış görülememiştir.

Çizelge 4.3 150°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dk.)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	40	<15	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
5	50	<15	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
6	60	<15	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
7	70	<15	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
8	80	<15	1,0	0,6	0,0	0,0	0,0
9	90	<15	2,1	1,2	0,5	0,0	0,0
10	100	<15	3,2	1,8	0,7	0,0	0,0

Şekil 4.2’de hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içerikleri, bir grafik halinde verilmiştir.



Şekil 4.2 150°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

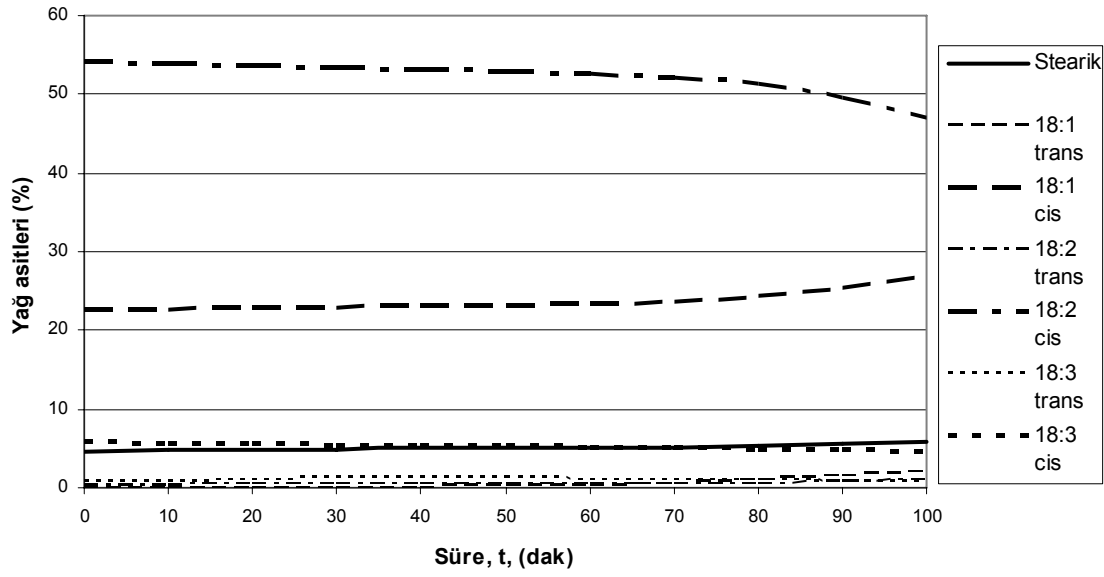
750 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit, izomer yağ asitleri oranları ve iyot sayıları Çizelge 4.4'de, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 150°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde, alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	4,82	4,86	4,93	4,96	4,98	5,06	5,2	5,36	5,61	5,92
18:1 tr	0	0,01	0,02	0,04	0,06	0,16	0,29	0,53	0,89	1,44	2,05
18:1 cis	22,55	22,73	22,79	22,94	23,02	23,13	23,47	23,62	24,4	25,4	26,92
18:2 tr	0,31	0,36	0,41	0,49	0,51	0,53	0,58	0,61	0,62	0,75	1,07
18:2 cis	54,23	53,82	53,54	53,35	53,24	53,00	52,62	52,22	51,26	49,55	46,95
18:3 tr	0,79	0,88	0,92	1,17	1,22	1,19	1,09	1,06	0,95	0,84	0,83
18:3 cis	5,94	5,7	5,62	5,37	5,3	5,28	5,18	5,05	4,92	4,8	4,62
Toplam tr	1,38	1,65	1,83	2,13	2,19	2,25	2,37	2,58	2,77	3,36	4,27
KLA	0,28	0,40	0,48	0,44	0,40	0,36	0,41	0,39	0,31	0,34	0,32
İ.S.	133,2	132,5	132,2	132,1	131,9	131,5	130,9	130,1	128,7	126,7	124,0

Söz konusu çizelge incelendiğinde, stearik asit oranının tepkimenin 100. dakikasında %5,92'ye kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitleri oranında ise, %1,38'den %4,27'e kadar bir artış görüldüğü ve trans 18:1 asitlerin oranının da, %2,05'olarak tespit edildiği görülmektedir. Tepkimede 100 dakikalık süre sonunda soya yağının iyot sayısı 133,2'den sadece 124,0'e kadar düşüş oluşmuştur. 18:1 cis yağ asitlerinin oranında artış görülmesine karşın, 18:2 ve 18:3 cis yağ asitlerinde azalma meydana gelmiş ve 100. dakikada söz konusu yağ asitlerinin oranları sırasıyla %26,92, %46,95 ve %4,62 olarak belirlenmiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 20. dakikada ve %0,48 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.3'de verilen grafikte, stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinde zamana karşı değişimler gösterilmiştir.

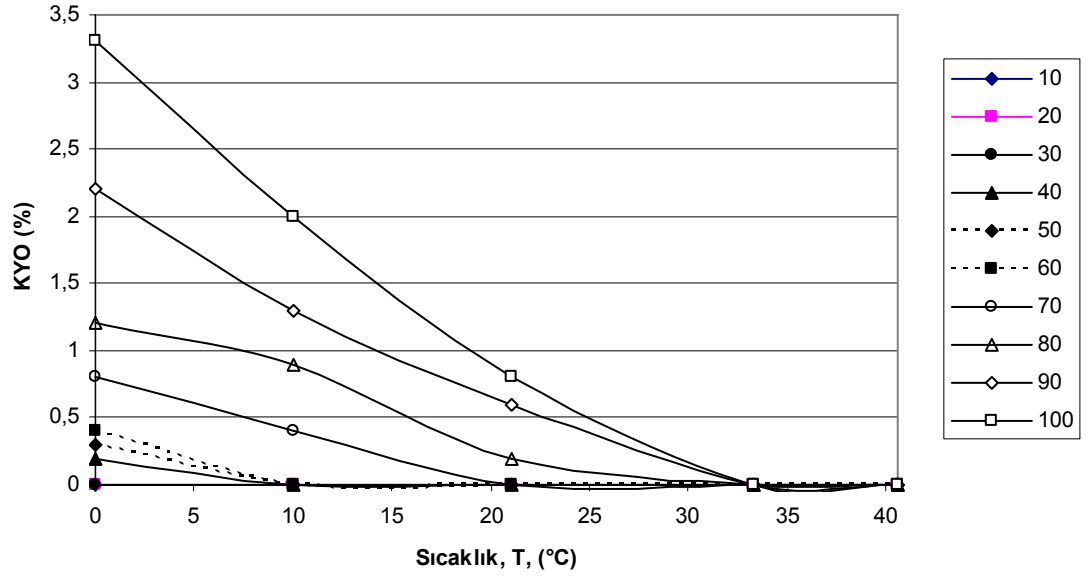


Şekil 4.3 150°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerle ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarında oluşan değişimler

Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi, 100 dakikalık hidrojenasyon sonunda alınan yağ örneğinin kayma noktası 15°C’yi aşmadığı gibi, örneklerin katı yağ oranlarında da önemli bir artış görülemedi. Nitekim Şekil 4.4’de verilen grafikte görüldüğü gibi, 21,1°C’de hemen hemen hiç katı fraksiyon saptanmamıştır.

Çizelge 4.5 150°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	40	<15	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
5	50	<15	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
6	60	<15	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
7	70	<15	0,8	0,4	0,0	0,0	0,0
8	80	<15	1,2	0,9	0,2	0,0	0,0
9	90	<15	2,2	1,3	0,6	0,0	0,0
10	100	<15	3,3	2,0	0,8	0,0	0,0



Şekil 4.4 150°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

4.2.1.2 2 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon

500 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

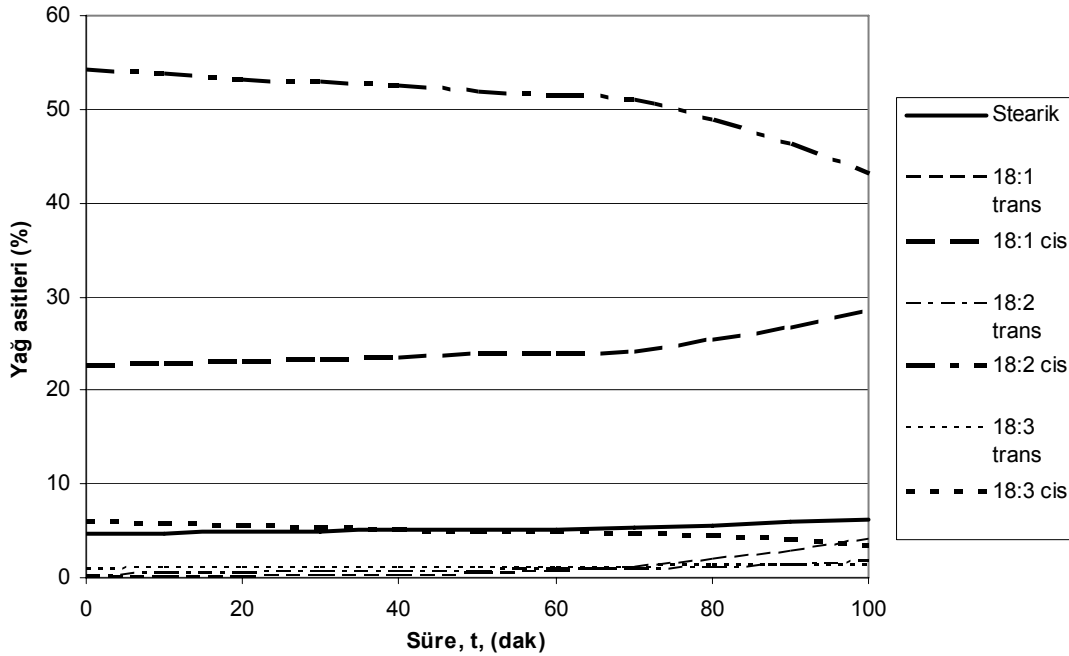
Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait, stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları Çizelge 4.6'da, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise, Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.6 150°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	4,73	4,87	4,95	5,04	5,17	5,23	5,38	5,52	5,91	6,14
18:1 tr	0	0,03	0,09	0,14	0,22	0,41	0,68	1,16	1,95	2,83	4,02
18:1 cis	22,55	22,78	23,05	23,32	23,52	23,87	23,98	24,16	25,42	26,66	28,63
18:2 tr	0,31	0,41	0,45	0,58	0,69	0,74	0,87	0,92	1,09	1,38	1,74
18:2 cis	54,23	53,71	53,26	52,91	52,48	51,83	51,43	50,96	48,8	46,41	43,2
18:3 tr	0,79	1,04	1,09	1,12	1,1	1,13	1,16	1,10	1,18	1,25	1,31
18:3 cis	5,94	5,72	5,51	5,30	5,23	5,00	4,87	4,61	4,42	3,96	3,41
Toplam tr	1,38	1,75	2,02	2,24	2,44	2,84	3,18	3,61	4,59	5,78	7,37
KLA	0,28	0,27	0,39	0,40	0,43	0,56	0,47	0,43	0,37	0,33	0,30
İ.S.	133,2	132,7	132,1	131,5	131,0	130,1	129,6	128,5	126,4	123,4	119,9

Çizelge incelendiğinde, stearik asit oranının tepkimenin 100. dakikasında %4,62'den %6,14'e kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitleri oranının ise, %1,38'den %7,37'a kadar sürekli olarak arttığı görülmüştür. Bu koşullarda gerçekleştirilen tepkimenin yavaş olması nedeniyle, yağın iyot sayısında 100. dakikada 133,2'den sadece 119,9'a kadar düşüş tespit edilmiştir. 18:1 cis yağ asitlerinin oranında artış görülürken, 18:2 ve 18:3 cis yağ asitlerinde azalma meydana gelmiş ve 100. dakikada söz konusu yağ asitlerinin oranları sırasıyla %28,63, %43,2 ve %3,41 olarak belirlenmiştir. Buna karşın konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı, en fazla 50. dakikada ve %0,56 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.5'de stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinde zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.

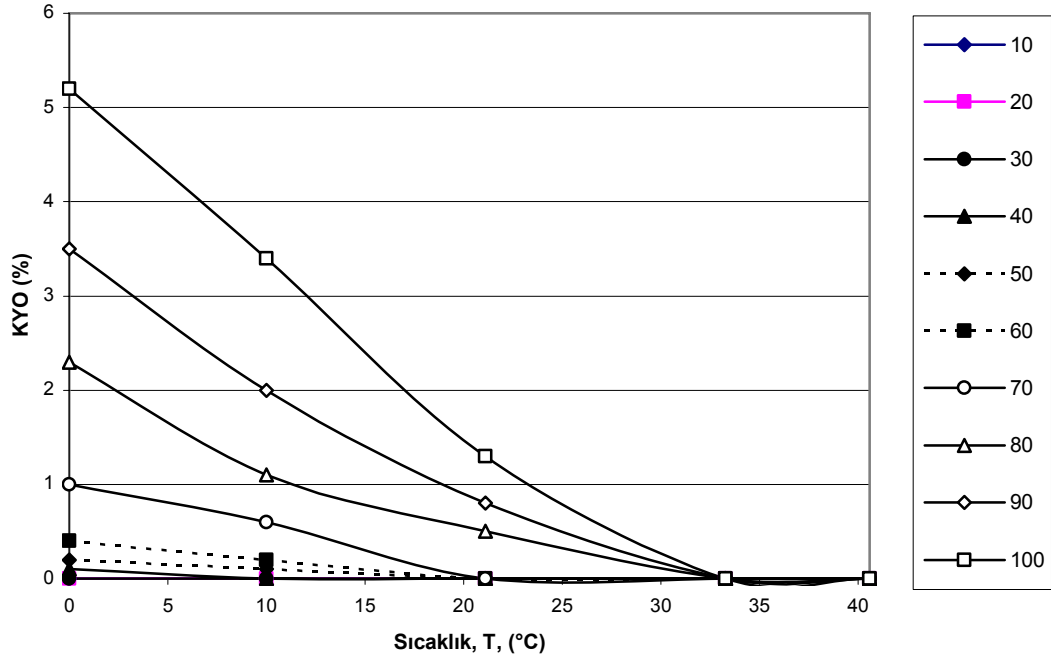
Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi, 100 dakikalık hidrojenasyon sonunda alınan örneğin kayma noktası 17,1°C olarak tespit edilmiş ve katı yağ oranlarında da önemli bir artış görülmemiştir. Ayrıca Şekil 4.6'da da, hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içerikleri grafik halinde verilmiştir.



Şekil 4.5 150°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki (%) değişimler

Çizelge 4.7 150°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	40	<15	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
5	50	<15	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
6	60	<15	0,4	0,2	0,0	0,0	0,0
7	70	<15	1,0	0,6	0,0	0,0	0,0
8	80	<15	2,3	1,1	0,5	0,0	0,0
9	90	<15	3,5	2,0	0,8	0,0	0,0
10	100	17,1	5,2	3,4	1,3	0,0	0,0



Şekil 4.6 150°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği.

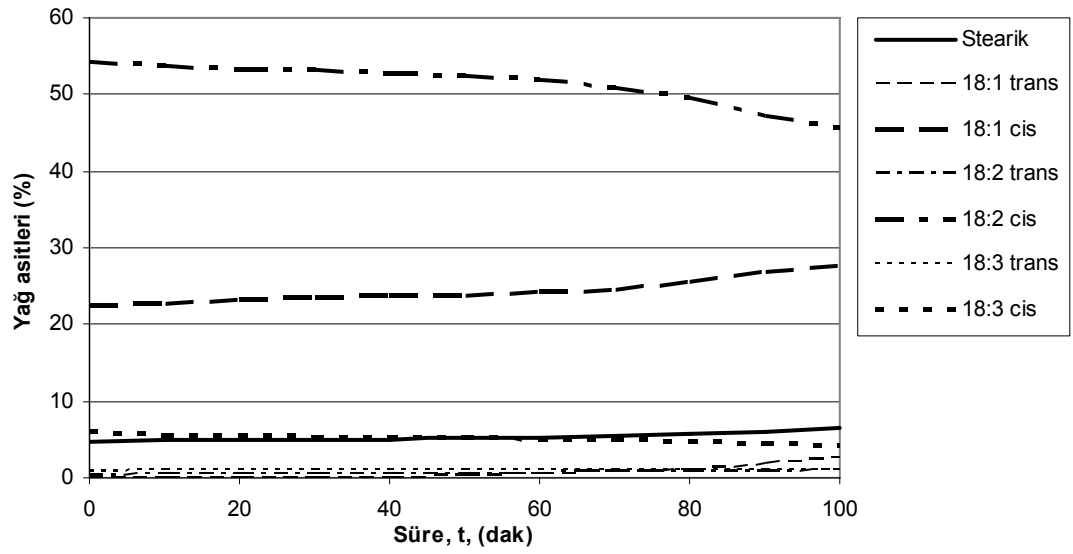
750 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile, iyot sayıları Çizelge 4.8'de, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise, Çizelge 4.9'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 150°C , 2 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	4,86	4,90	4,97	5,06	5,18	5,30	5,47	5,68	6,05	6,42
18:1 tr	0	0,02	0,05	0,08	0,12	0,21	0,40	0,72	0,98	1,89	2,65
18:1 cis	22,55	22,82	23,20	23,38	23,62	23,75	24,24	24,61	25,49	26,97	27,54
18:2 tr	0,31	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,55	0,74	0,79	0,85	1,01
18:2 cis	54,23	53,78	53,3	53,21	52,8	52,46	51,88	50,86	49,62	47,12	45,60
18:3 tr	0,79	1,02	1,03	0,98	1,07	0,98	1,07	1,01	1,00	0,92	0,95
18:3 cis	5,94	5,54	5,44	5,33	5,21	5,13	5,01	4,9	4,82	4,51	4,21
Toplam tr	1,38	1,73	1,89	1,83	2,01	2,15	2,26	2,89	3,08	4,03	4,93
KLA	0,28	0,28	0,38	0,31	0,33	0,46	0,25	0,42	0,31	0,37	0,33
İ.S.	133,2	132,4	131,9	131,4	130,9	130,3	129,5	128,5	127,0	123,9	121,9

Çizelge incelendiğinde, stearik asit oranının tepkimenin 100. dakikasında %4,62'den %6,42'e kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitleri oranında ise %1,38'den %4,93'a kadar artış saptanmıştır. Bu koşullarda gerçekleştirilen tepkimenin yavaş olması nedeniyle, yağın iyot sayısında 100. dakikada 133,2'den sadece 121,9'a kadar bir düşüş tespit edilmiştir. 18:1 cis yağ asitlerinin oranında artış görülürken, 18:2 ve 18:3 cis yağ asitlerinde azalma meydana gelmiş ve 100. dakikada söz konusu yağ asitlerinin oranları sırasıyla; %27,54, %45,60 ve %4,21 olarak tespit edilmiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 50. dakikada ve %0,46 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.7'de verilen grafikte stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinin miktarlarında zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.

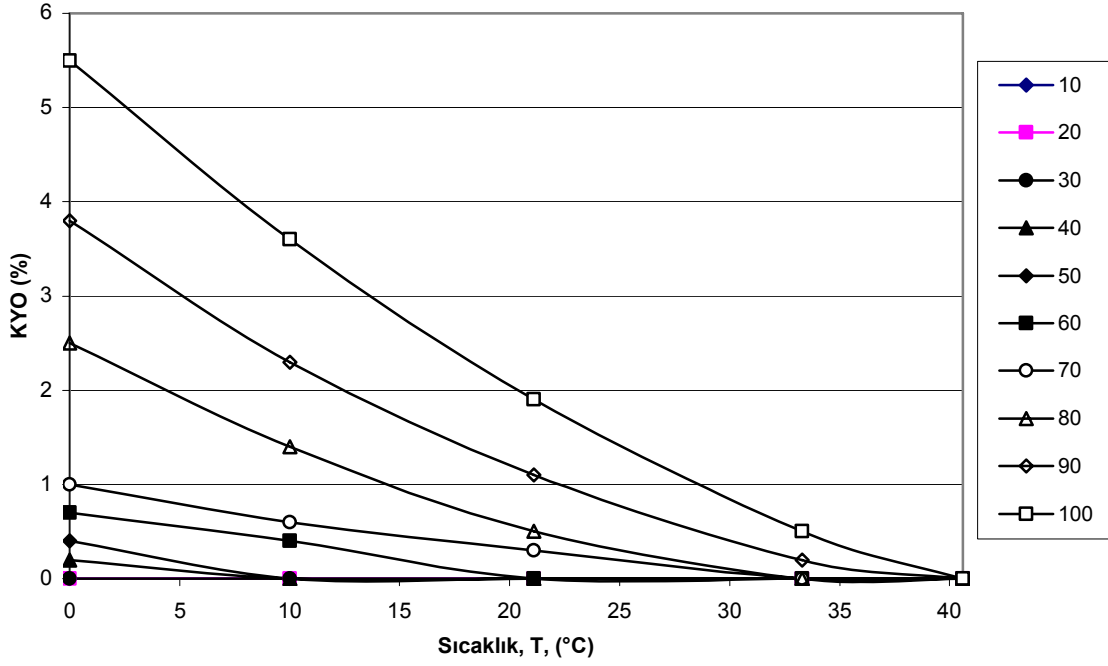


Şekil 4.7 150°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler

Çizelge 4.9’da görüldüğü gibi, 100 dakikalık hidrojenasyon sonunda alınan örneğin kayma noktası 17,6°C olarak tespit edilmiş ve buna paralel olarak da, katı yağ oranlarında da önemli bir artış görülememiştir. Ayrıca Şekil 4.8’de hidrojenasyon sırasında elde edilen bu yağların grafik halinde katı yağ içerikleri verilmiştir.

Çizelge 4.9 150°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	40	<15	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
5	50	<15	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
6	60	<15	0,7	0,4	0,0	0,0	0,0
7	70	<15	1,0	0,6	0,3	0,0	0,0
8	80	<15	2,5	1,4	0,5	0,0	0,0
9	90	<15	3,8	2,3	1,1	0,2	0,0
10	100	17,6	5,5	3,6	1,9	0,5	0,0



Şekil 4.8 150°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği.

4.2.1.3. 3 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon

500 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

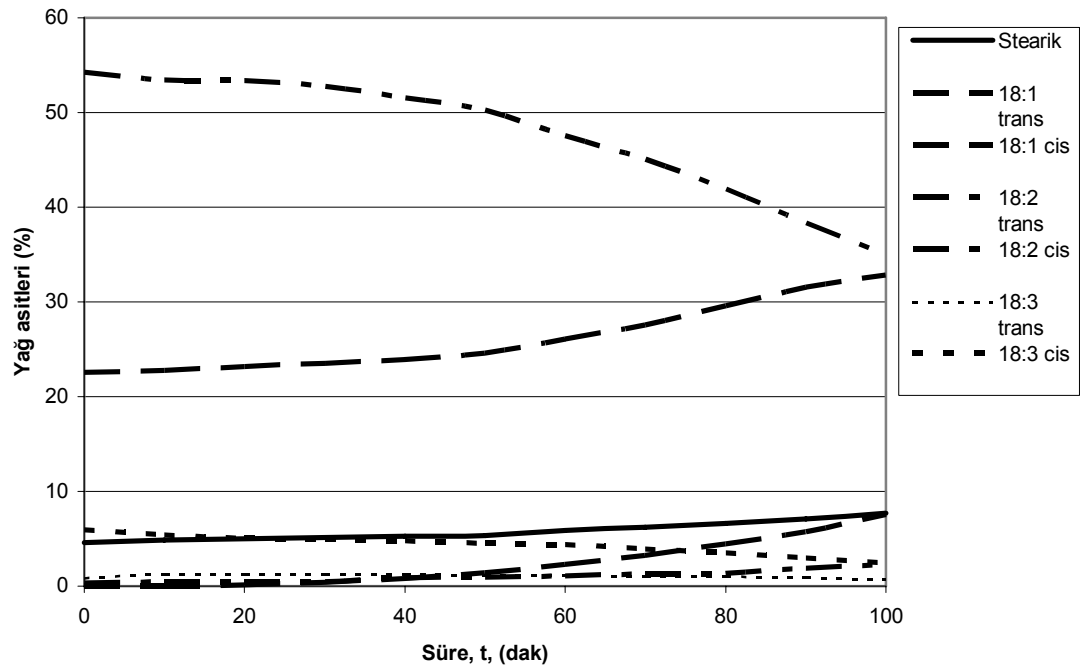
Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları, Çizelge 4.10'da, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise, Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.10 150°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerle ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	4,89	4,97	5,13	5,24	5,37	5,86	6,22	6,63	7,07	7,71
18:1 tr	0	0,04	0,13	0,43	0,78	1,39	2,28	3,23	4,43	5,75	7,56
18:1 cis	22,55	22,80	23,17	23,48	23,90	24,58	26,06	27,60	29,62	31,57	32,84
18:2 tr	0,31	0,46	0,49	0,51	0,89	0,94	1,09	1,26	1,38	1,91	2,28
18:2 cis	54,23	53,46	53,37	52,77	51,58	50,29	47,55	45,1	41,92	38,3	35,02
18:3 tr	0,79	1,26	1,21	1,22	1,20	1,16	1,10	1,02	0,98	0,9	0,65
18:3 cis	5,94	5,43	5,06	4,91	4,77	4,54	4,38	3,94	3,5	2,95	2,41
Toplam tr	1,38	2,12	2,17	2,41	3,21	3,92	4,87	5,88	7,08	8,81	10,71
KLA	0,28	0,36	0,34	0,26	0,33	0,43	0,42	0,36	0,28	0,25	0,22
İ.S.	133,2	132,4	131,5	130,5	129,5	127,9	124,8	121,5	117,6	113,3	108,7

Çizelge incelendiğinde, stearik asit oranının tepkimenin 100. dakikasında %4,62'den %7,71'e kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitleri oranında ise, %1,38'den %10,71'a kadar sürekli bir artış görülmüştür. 100 dakikalık hidrojenasyonun sonunda yağın iyot sayısında 133,2'den 108,7'ye kadar bir düşüş tespit edilmiştir. Cis-18:1, 18:2 ve 18:3 yağ asitlerinin oranları 100. dakikada sırasıyla; %32,84, %35,02 ve %2,41 olarak tespit edilmiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 50. dakikada ve %0,43 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.9'da verilen grafikte, stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinin miktarlarında zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.

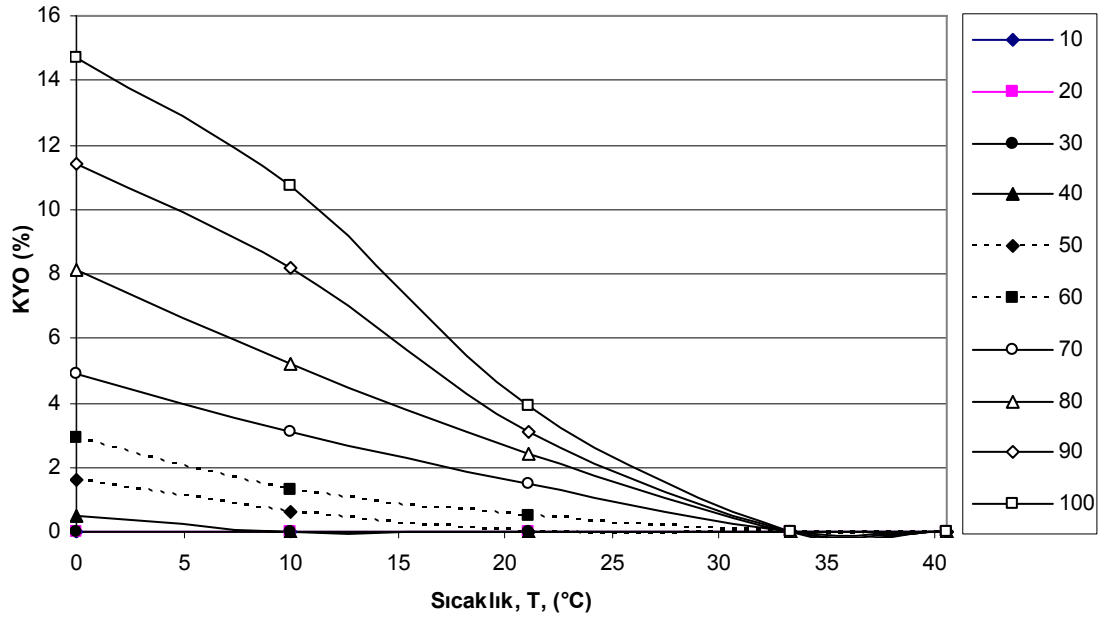
Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi tepkime sırasında alınan ilk 7 yağ örneğinin kayma noktaları 15°C'den daha düşük olup, 100. dakikanın sonunda alınan örneğin kayma noktası 22,1°C olarak belirlenmiştir. Son örneğin N_{21,1} değeri %3,9 olarak tespit edilmiş, ancak 33,3°C'de tüm örneklerin katı yağ içerikleri sıfır olarak belirlenmiştir. Şekil 4.10'da de hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içerikleri grafik halinde verilmiştir.



Şekil 4.9 150°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.

Çizelge 4.11 150°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	40	<15	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
5	50	<15	1,6	0,6	0,0	0,0	0,0
6	60	<15	2,9	1,3	0,5	0,0	0,0
7	70	<15	4,9	3,1	1,5	0,0	0,0
8	80	18,2	8,1	5,2	2,4	0,0	0,0
9	90	19,5	11,4	8,2	3,1	0,0	0,0
10	100	22,1	14,7	10,7	3,9	0,0	0,0



Şekil 4.10 150°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

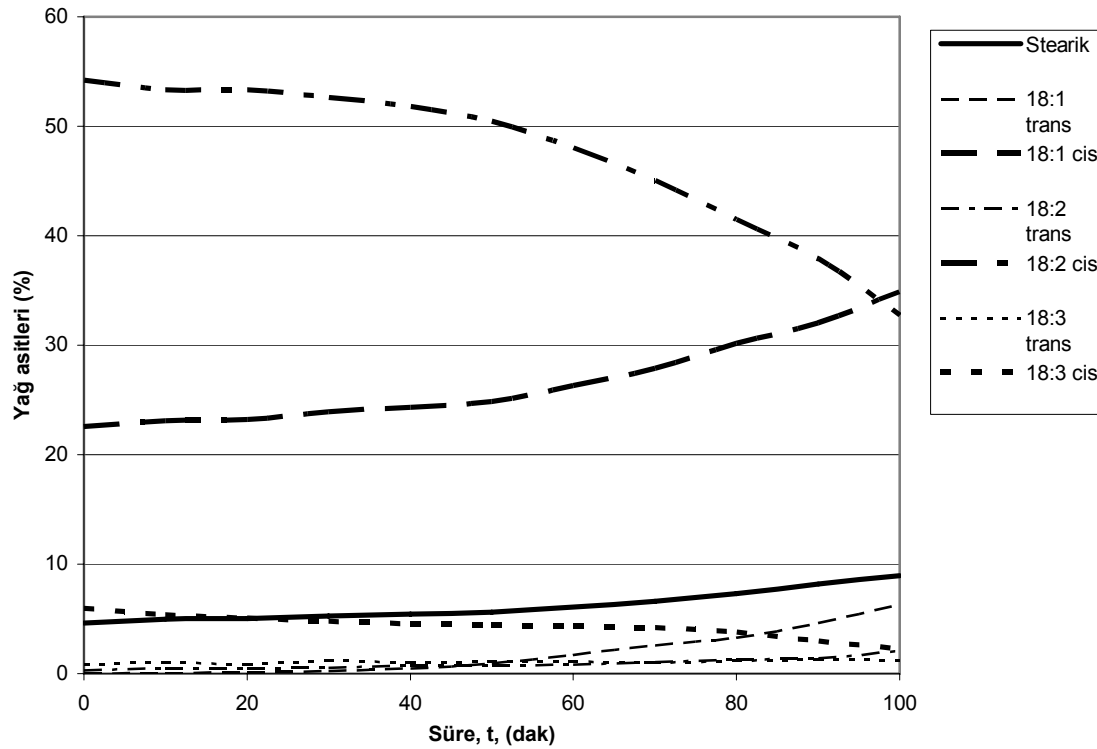
750 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları Çizelge 4.12'de, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise, Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.12 150°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	4,95	5,03	5,24	5,42	5,63	6,07	6,62	7,29	8,16	8,92
18:1 tr	0	0,03	0,09	0,22	0,48	0,96	1,68	2,56	3,25	4,64	6,31
18:1 cis	22,55	23,09	23,2	23,91	24,33	24,86	26,31	27,9	30,17	32,05	34,88
18:2 tr	0,31	0,48	0,49	0,50	0,71	0,78	0,81	1,06	1,30	1,39	2,11
18:2 cis	54,23	53,34	53,35	52,63	51,8	50,48	47,99	45,02	41,44	37,89	32,77
18:3 tr	0,79	1,03	0,86	1,14	1,03	1,11	1,11	0,97	1,15	1,28	1,25
18:3 cis	5,94	5,4	5,09	4,78	4,59	4,46	4,31	4,19	3,78	2,97	2,28
Toplam tr	1,38	1,91	1,99	2,13	2,53	3,28	4,00	4,93	5,99	7,65	9,82
KLA	0,28	0,37	0,55	0,27	0,31	0,43	0,40	0,35	0,29	0,34	0,16
İ.S.	133,2	131,8	131,1	129,9	128,7	127,5	124,6	121,2	117,2	112,3	106,3

Çizelge incelendiğinde, stearik asit oranının tepkimenin 100. dakikasında %4,62'den %8,92'e kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitleri oranında ise %1,38'den %9,82'a kadar bir artış saptanmıştır. Yağın iyot sayısı 50. dakikanın sonunda 127,5 olarak tespit edilmiş, 100. dakikanın sonunda ise 106,3 olarak belirlenmiştir. İyot sayısındaki düşüşün özellikle 80 dakikalık sürenin sonunda hızlandığı gözlenmiştir. 18:1 cis yağ asitlerinin oranında artış görülürken, 18:2 ve 18:3 cis yağ asitlerinde azalma meydana gelmiş ve 100. dakikada söz konusu yağ asitlerinin oranları sırasıyla %34,88, %32,77 ve %2,28 olarak tespit edilmiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 20. dakikada ve %0,55 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.11'de verilen grafikte, stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinin miktarlarında zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.



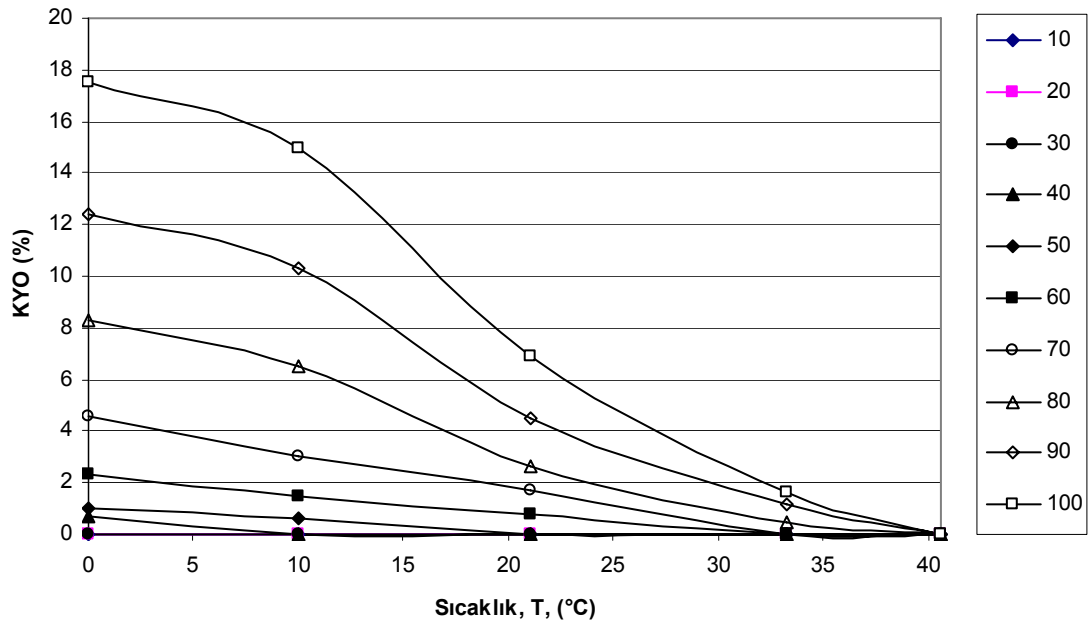
Şekil 4.11 150°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler

Çizelge 4.13'de görüldüğü gibi, alınan ilk 7 örneğin kayma noktaları 15°C'nin altında tespit edilmiştir. Son 3 örneğin kayma noktalarının tümü 20°C'nin üzerindedir ve 100. dakikanın sonunda alınan yağ örneğinin kayma noktası 29,0°C olarak belirlenmiştir.

Alınan ilk 3 örneğin KYO değerleri 0 olarak tespit edilmiştir. İyot sayıları ve kayma noktalarında da olduğu gibi, son üç örneğe ait KYO değerlerinde de ilk 7 yağ örneğine göre daha önemli değişimler gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.2.1.3.4’de hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içeriklerinin grafiği verilmiştir.

Çizelge 4.13 150°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	40	<15	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
5	50	<15	1,0	0,6	0,0	0,0	0,0
6	60	<15	2,3	1,5	0,8	0,0	0,0
7	70	<15	4,6	3,0	1,7	0,0	0,0
8	80	22,4	8,3	6,5	2,6	0,5	0,0
9	90	26,9	12,4	10,3	4,5	1,2	0,0
10	100	29,0	17,5	15,0	6,9	1,6	0,0



Şekil 4.12 150°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

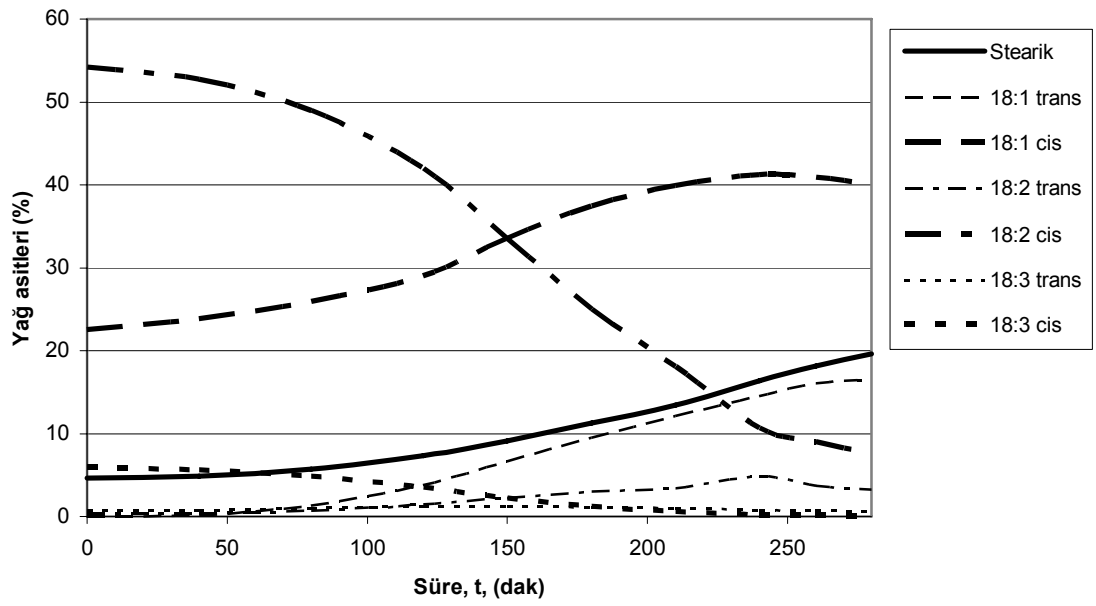
1000 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin farklı zaman dilimlerinde alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları, Çizelge 4.14’de, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise, Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.14 150°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).

Süre (dak)	0	40	80	120	150	180	210	240	260	280
18:0	4,62	4,85	5,71	7,32	9,12	11,29	13,42	16,36	18,14	19,62
18:1 tr	0	0,14	1,33	3,80	6,62	9,49	12,15	14,55	16,03	17,53
18:1 cis	22,55	23,89	25,97	29,03	33,55	37,49	39,92	41,21	40,96	40,05
18:2 tr	0,31	0,40	0,51	1,55	2,23	3,03	3,43	4,89	3,73	3,24
18:2 cis	54,23	52,71	48,96	42,01	33,52	25,04	18,10	10,63	9,03	7,53
18:3 tr	0,79	0,77	1,01	1,18	1,20	1,11	1,02	0,81	0,71	0,64
18:3 cis	5,94	5,62	4,89	3,56	2,27	1,21	0,61	0,24	0,14	0,09
Toplam tr	1,38	1,68	3,16	6,81	10,26	13,71	16,71	20,25	20,47	20,41
KLA	0,28	0,37	0,32	0,28	0,21	0,09	0,11	0,00	0,00	0,00
İ.S.	133,2	131,2	126,3	117,6	106,9	96,1	87,4	78,4	74,1	70,8

Çizelge incelendiğinde, stearik asit oranının tepkimenin 280. dakikasında %4,62’den %19,62’ye kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitleri oranında ise 260. dakikada %1,38’den %20,47’e kadar bir artış görülüp 280. dakikanın sonunda %20,41 olarak belirlenmiştir. Yağın iyot sayısı 120. dakikanın sonunda 117,6 olarak tespit edilmiş ve 280. dakikanın sonunda 70,8 olarak belirlenmiştir. 18:1 cis yağ asitlerinin oranında artış görülürken, 18:2 ve 18:3 cis yağ asitlerinde azalma meydana gelmiştir ve 280. dakikada söz konusu yağ asitlerinin oranları sırasıyla %40,05, %7,53 ve %0,09 olarak tespit edilmiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 40. dakikada ve %0,37 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.13’de verilen grafikte stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinin miktarlarında zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.



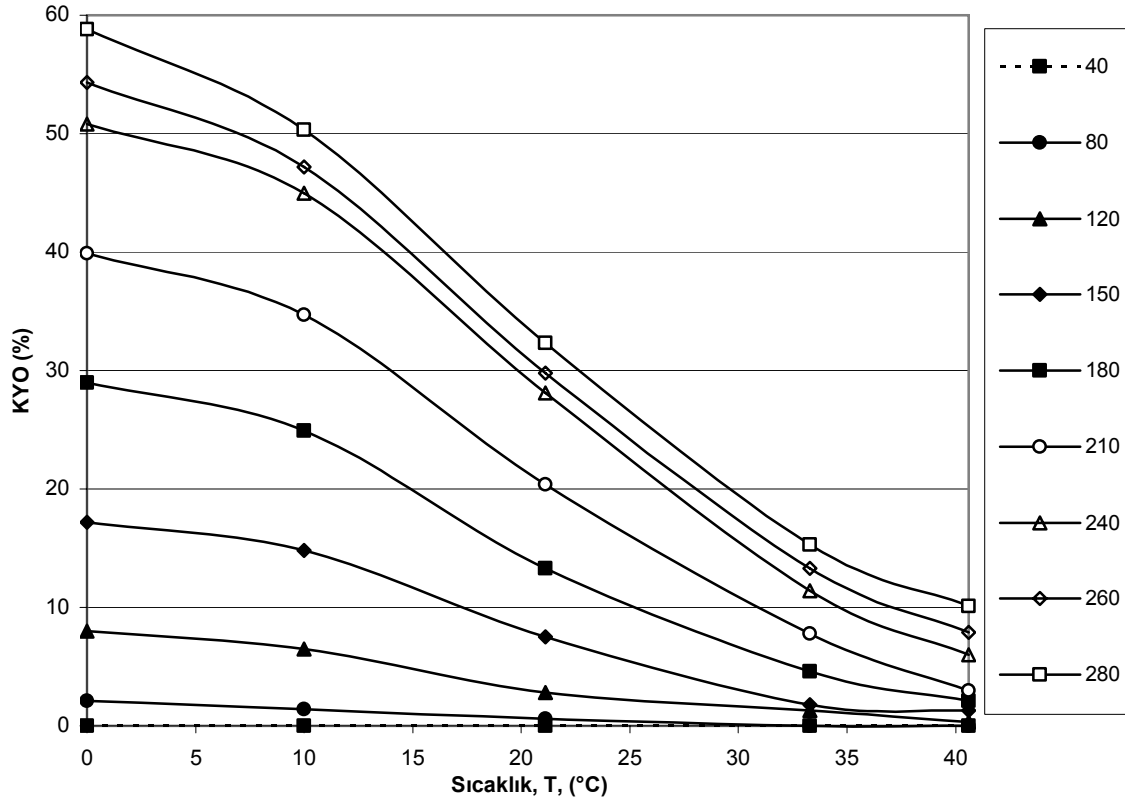
Şekil 4.13 150°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerle ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler

Çizelge 4.15 150°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	40	<15	0	0	0	0	0
2	80	17,5	2,1	1,4	0,6	0	0
3	120	28,6	8,0	6,5	2,8	1,3	0,3
4	150	35,0	17,2	14,8	7,5	1,8	1,3
5	180	37,8	29,0	24,9	13,3	4,6	2,1
6	210	39,8	39,9	34,7	20,4	7,8	3,0
7	240	42,3	50,8	45,0	28,1	11,4	6,0
8	260	43,8	54,3	47,2	29,8	13,3	7,9
9	280	44,8	58,8	50,3	32,3	15,3	10,1

Çizelge 4.15’de görüldüğü gibi, tepkimenin 40. dakikasında alınan örneğin kayma noktası 17,5°C olarak belirlenirken, 210. dakikanın sonundaki örneğin kayma noktası ise yaklaşık 40°C olarak tespit edilmiştir. Tepkimenin sonlandırıldığı 280. dakikada alınan örneğin kayma noktası 44,8°C olarak bulunmuştur. KYO değerlerinde ise alınan ilk 7 örnek arasında benzer artışlar görülürken, daha sonra elde edilen örneklerde bu

artış yavaşlamış ve 280. dakikada alınan örneğin KYO değerleri sırasıyla %58,8 , %50,3 , %23,3 , %15,3 ve %10,1 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.14'de hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içerikleri grafik halinde verilmiştir.



Şekil 4.14 150°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

4.2.2 165°C'deki hidrojenasyon

Hidrojenasyon denemeleri 165°C sabit sıcaklık, 1, 2 ve 3 bar hidrojen basınçları ve 500 ve 750 devir/dak karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.1 1 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon

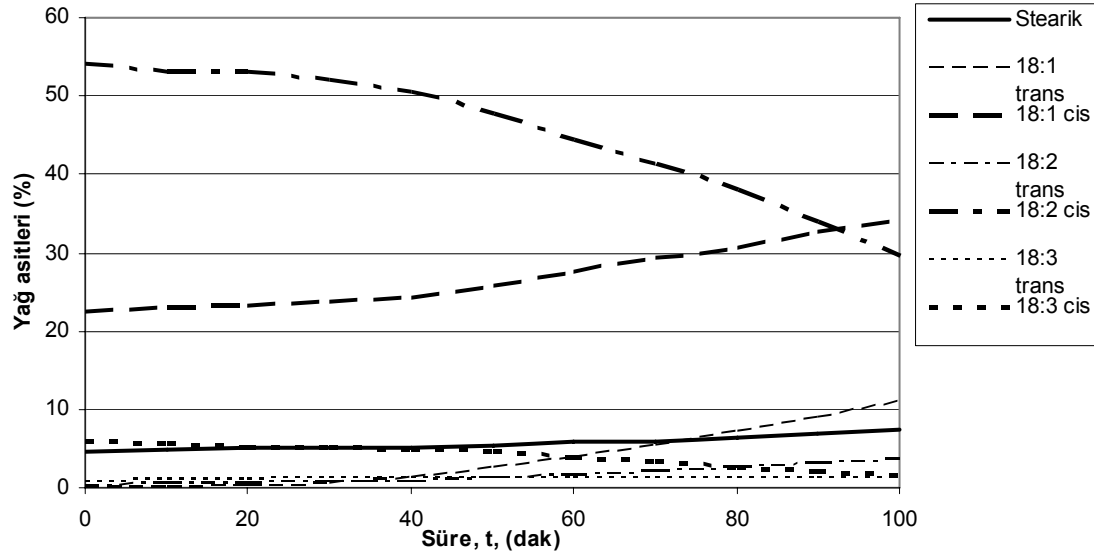
500 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları, Çizelge 4.16'da, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise, Çizelge 4. 17'de verilmiştir.

Çizelge 4.16 165°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	4,96	4,99	5,04	5,13	5,43	5,76	6	6,37	6,79	7,28
18:1 tr	0	0,03	0,19	0,57	1,33	2,43	3,74	5,3	7,11	8,91	10,86
18:1 cis	22,55	23,01	23,27	23,67	24,37	25,91	27,63	29,42	30,61	32,65	34,19
18:2 tr	0,31	0,51	0,6	0,72	0,88	1,15	1,56	1,97	2,53	2,94	3,6
18:2 cis	54,23	53,15	53,01	52,16	50,65	47,77	44,42	41,26	37,94	33,93	29,68
18:3 tr	0,79	1,13	1,01	1,15	1,19	1,17	1,35	1,32	1,3	1,21	1,38
18:3 cis	5,94	5,58	5,22	5,03	4,85	4,49	3,89	3,22	2,65	2,17	1,61
Toplam tr	1,38	2,00	2,17	2,83	3,74	5,15	7,01	8,82	11,16	13,22	16,00
KLA	0,28	0,33	0,38	0,39	0,33	0,41	0,36	0,23	0,22	0,16	0,17
İ.S.	133,2	132,1	131,2	130,5	128,9	125,8	122,0	118,1	114,3	109,7	105,5

Çizelge incelendiğinde, stearik asit oranının, tepkimenin 100. dakikasında %4,62'den %7,28'e kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitleri oranının ise, %1,38'den %16,00'a kadar sürekli arttığı görülmüştür. Bu koşullarda gerçekleştirilen tepkimenin 100. dakikasının sonunda alınan örneğin iyot sayısı 105,5 olarak tespit edilmiştir. Tekli doymamış (18:1) cis yağ asitlerinin oranında yaklaşık 12 birimlik artış görülmüş ve tepkimenin sonunda bu oran %34,19 olarak belirlenmiştir. Çoklu doymamış (18:2 ve 18:3) cis yağ asitlerinde ise, azalma meydana gelmiş ve tepkimenin 100. dakikasında söz konusu yağ asitlerinin oranları sırasıyla; %29,68 ve %1,61 olarak tespit edilmiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 50. dakikada %0,41 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.15'de verilen grafikte stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinin miktarlarında zamana karşı oluşan değişimler verilmiştir.



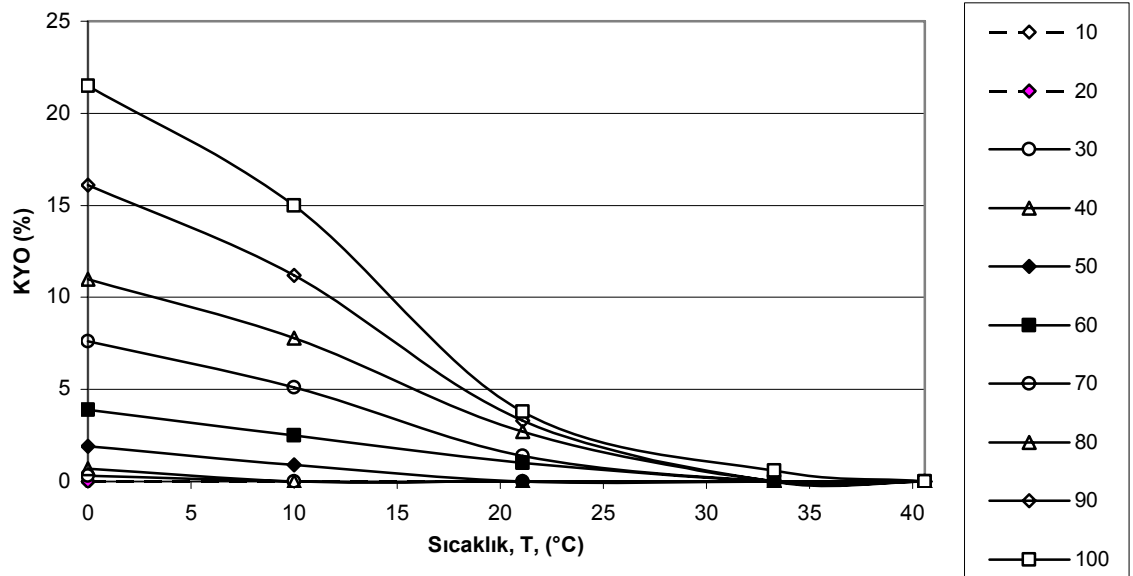
Şekil 4.15 165°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler.

Çizelge 4.17’den görüldüğü gibi, hidrojenasyon sırasında yağın kayma noktası ancak 70 dakika sonra 15°C’nin üzerine çıkabilmiştir. Alınan son örneğin kayma noktası 21,9°C olarak tespit edilmiştir. Elde edilen ilk 5 yağ örneği 21,1°C’de tamamen sıvı nitelik taşırken, 33,3°C’de ise bu durum hemen hemen tüm örnekler için geçerli olmuştur.

Çizelge 4.17 165°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
4	40	<15	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
5	50	<15	1,9	0,9	0,0	0,0	0,0
6	60	<15	3,9	2,5	1,0	0,0	0,0
7	70	16,5	7,6	5,1	1,4	0,0	0,0
8	80	18,4	11,0	7,8	2,7	0,0	0,0
9	90	19,8	16,1	11,2	3,3	0,0	0,0
10	100	21,9	21,5	15,0	3,8	0,6	0,0

Şekil 4.16’da hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içerikleri verilmiştir.



Şekil 4.16 165°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

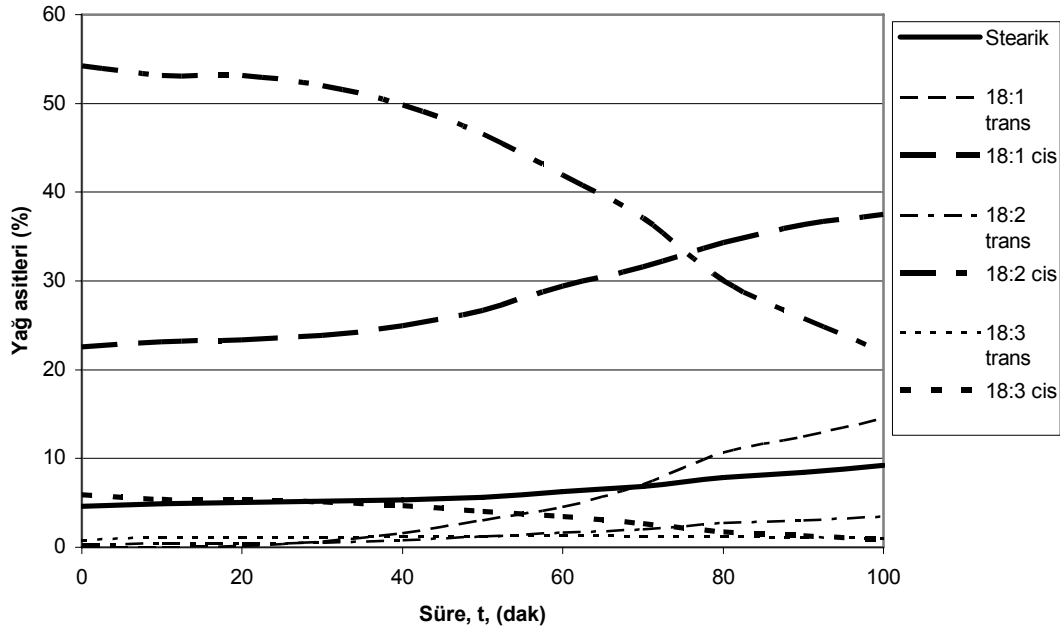
750 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları, Çizelge 4.18'de, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise, Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.18 165°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	4,93	5,04	5,16	5,34	5,62	6,27	6,84	7,89	8,45	9,24
18:1 tr	0	0,03	0,16	0,64	1,57	3,02	4,53	7,09	10,67	12,45	14,48
18:1 cis	22,55	23,17	23,34	23,87	24,98	26,68	29,41	31,62	34,36	36,32	37,47
18:2 tr	0,31	0,45	0,46	0,54	0,78	1,23	1,64	2,02	2,77	3,04	3,46
18:2 cis	54,23	53,16	53,13	51,97	49,8	46,53	41,87	37,08	29,97	25,75	22,03
18:3 tr	0,79	1,13	1,06	1,12	1,21	1,23	1,31	1,2	1,19	1,18	0,98
18:3 cis	5,94	5,44	5,31	5,09	4,71	4,04	3,48	2,66	1,75	1,29	0,88
Toplam tr	1,38	2,04	1,94	2,68	3,90	5,84	7,73	10,53	14,78	16,90	19,08
KLA	0,28	0,42	0,27	0,37	0,35	0,36	0,25	0,22	0,16	0,23	0,16
İ.S.	133,2	132,0	131,4	130,1	127,7	123,8	118,6	112,5	104,4	99,6	94,9

Çizelge incelendiğinde, stearik asidi oranının tepkimenin 100. dakikasında %9,24'ye kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitlerinin oranında ise, %1,38'den %19,08'e kadar bir artış olduğu ve trans 18:1 yağ asitlerinin oranının %14,48 olduğu tespit edilmiştir. Tepkimenin 50. dakikası sonunda alınan örneğin iyot sayısı 123,8 olarak tespit edilirken, 100 dakikalık sürenin sonunda soya yağının iyot sayısı 133,2'den 94,9'a kadar düşürülmüştür. Tekili doymamış (18:1) cis yağ asitlerinin oranında, başlangıçtaki miktarına göre %50'den daha fazla bir artış görülürken, tepkimenin sonunda bu bileşenlerin toplamı %37,47 olarak belirlenmiştir. Linolenik asit oranı ise, %0,88'e kadar düşmüştür. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 10. dakikada ve %0,42 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.17'de verilen grafikte stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinde zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.

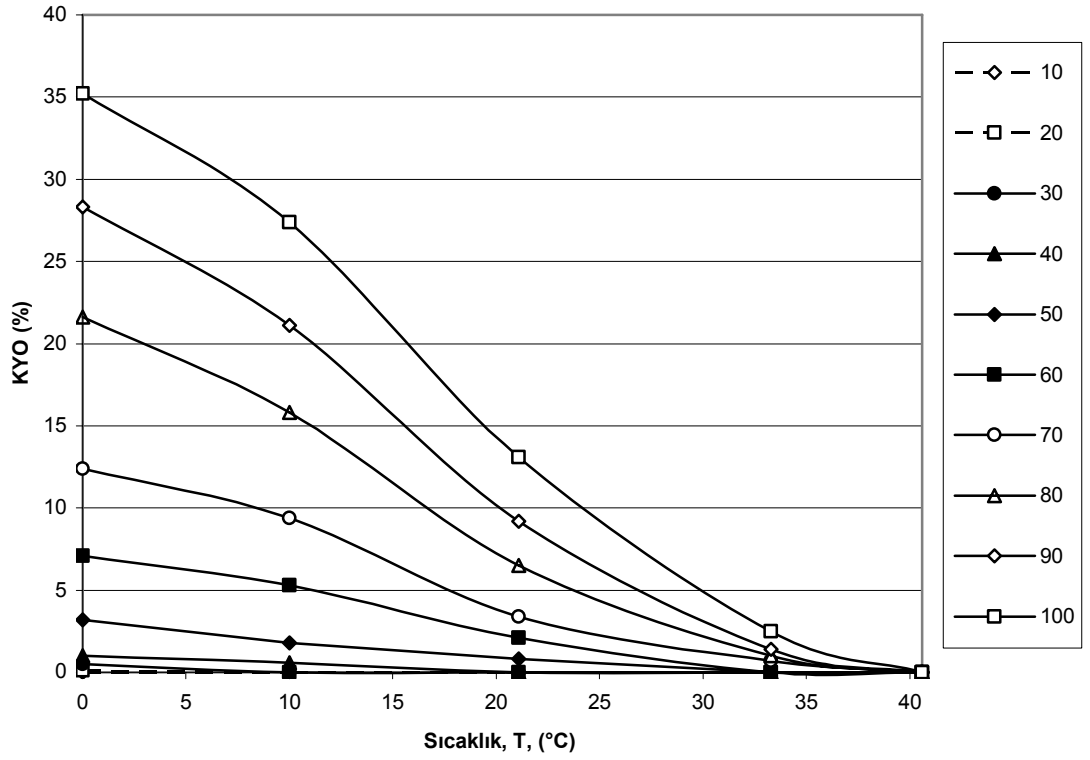


Şekil 4.17 165°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler

Çizelge 4.19'da görüldüğü gibi, 100 dakikalık hidrojenasyon sonunda alınan yağ örneğinin kayma noktası 31,3°C olarak tespit edilirken, N değerleri sırasıyla %35,2 , 27,4 , 13,1, 2,5 ve 0 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.18'de hidrojenasyon sırasında elde edilen yağlar da saptanan katı yağ içeriklerine ait grafik verilmiştir

Çizelge 4.19 165°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
4	40	<15	1,0	0,6	0,0	0,0	0,0
5	50	<15	3,2	1,8	0,8	0,0	0,0
6	60	17,1	7,1	5,3	2,1	0,0	0,0
7	70	19,9	12,4	9,4	3,4	0,7	0,0
8	80	24,8	21,6	15,8	6,5	1,0	0,0
9	90	28,0	28,3	21,1	9,2	1,4	0,0
10	100	31,3	35,2	27,4	13,1	2,5	0,0



Şekil 4.18 165°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

4.2.2.2 2 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon

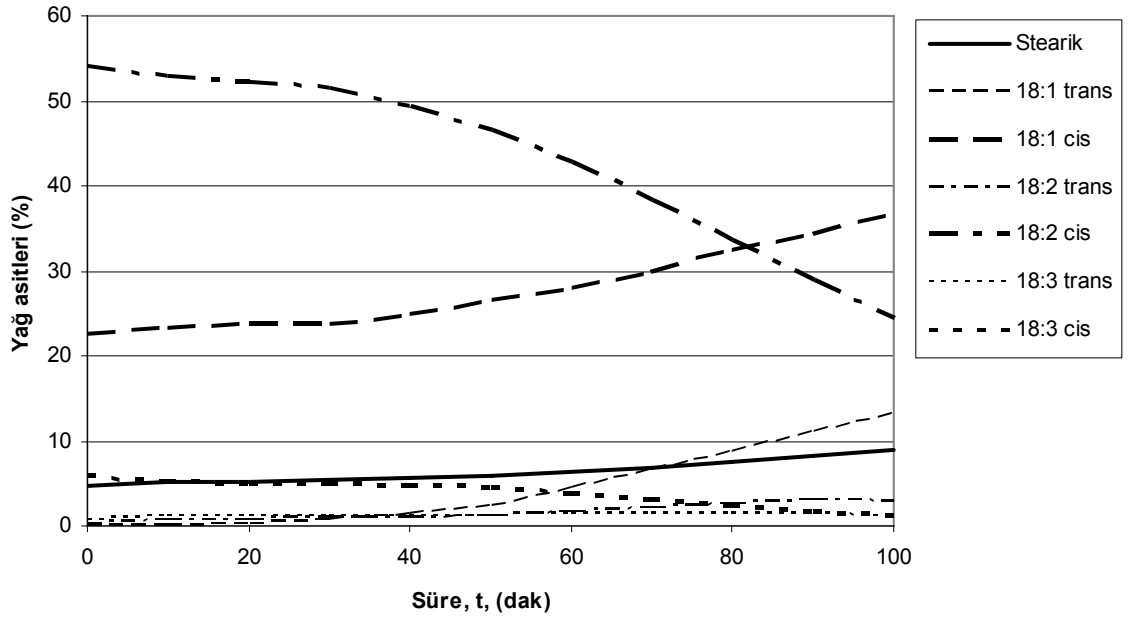
500 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları Çizelge 4.20'de, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise, Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.20 165°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.).

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	5,06	5,18	5,36	5,53	5,85	6,31	6,81	7,44	8,14	8,93
18:1 tr	0	0,1	0,26	0,63	1,39	2,44	4,5	6,6	8,73	11,06	13,07
18:1 cis	22,55	23,41	23,85	23,71	24,94	26,63	28,06	29,99	32,37	34,36	36,81
18:2 tr	0,31	0,59	0,75	0,86	0,94	1,07	1,55	2,15	2,53	3,02	2,94
18:2 cis	54,23	52,9	52,15	51,63	49,5	46,52	42,84	38,32	33,7	28,88	24,49
18:3 tr	0,79	1,09	1,12	1,13	1,17	1,26	1,31	1,42	1,34	1,31	1,1
18:3 cis	5,94	5,24	5,02	4,93	4,82	4,49	3,8	3,04	2,4	1,72	1,22
Toplam tr	1,38	2,09	2,49	3,07	3,91	5,24	7,68	10,54	12,83	15,65	17,31
KLA	0,28	0,31	0,36	0,45	0,41	0,47	0,33	0,37	0,23	0,26	0,19
İ.S.	133,2	131,2	130,3	129,7	127,6	124,4	119,9	114,9	109,3	103,6	97,7

Çizelge incelendiğinde, stearik asit oranının tepkimenin 100. dakikasında %4,62'den %8,93'e kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitleri oranında ise %1,38'den %17,31'e kadar sürekli bir artış görülmüştür. Yağın iyot sayısında 100. dakikada, 133,2'den sadece 97,7'e kadar bir düşüş tespit edilirken, 18:1 cis yağ asitlerinin oranında %36,81'e kadar bir artış gözlenmiştir. Tepkimenin sonunda 18:2 ve 18:3 cis yağ asitlerinin oranları sırasıyla %24,49 ve %1,22 olarak tespit edilmiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 50. dakikada ve %0,47 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.19'da verilen grafikte stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinin miktarlarında zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.

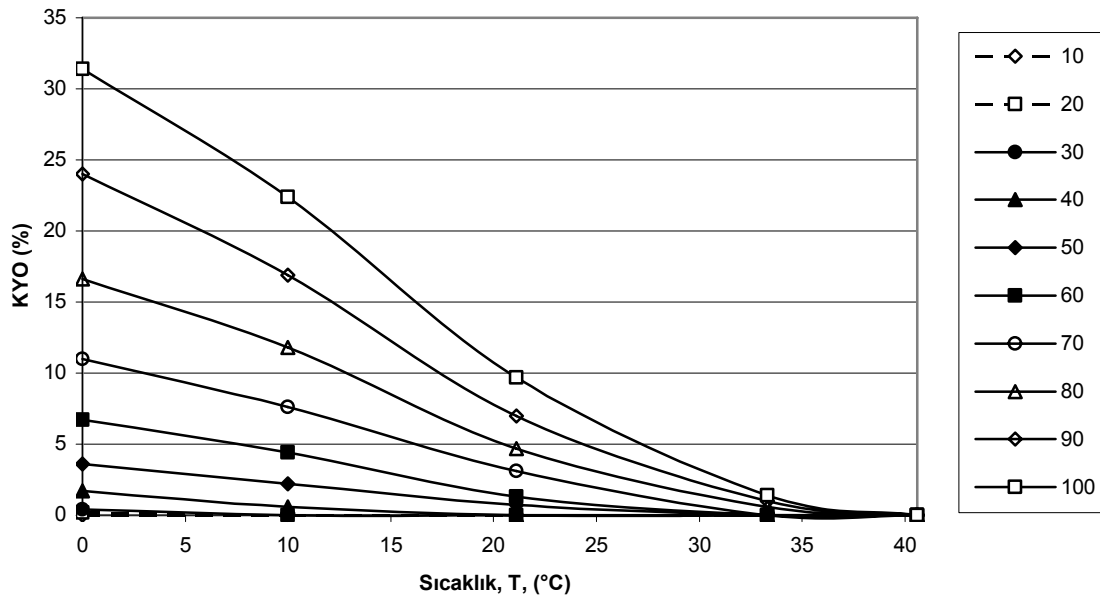


Şekil 4.19 165°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler

Çizelge 4.21’den görüldüğü gibi 60 dakikalık sürenin sonunda alınan örneğin kayma noktası 17,1°C olarak tespit edilirken, 100. dakika sonunda bu değer 26,8°C’e kadar yükselmiştir. 10°C’deki KYO değeri en fazla %31,4’e kadar yükselirken, 21,1 ve 33,3°C’ler için N değerleri sırasıyla %22,4 ve 9,7 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.20’de ise hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içeriklerine ait grafik verilmiştir.

Çizelge 4.21 165°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
4	40	<15	1,7	0,6	0,0	0,0	0,0
5	50	<15	3,6	2,2	0,7	0,0	0,0
6	60	17,1	6,7	4,4	1,3	0,0	0,0
7	70	19,7	11,0	7,6	3,1	0,0	0,0
8	80	21,0	16,6	11,8	4,7	0,6	0,0
9	90	22,1	24,0	16,9	7,0	1,0	0,0
10	100	26,8	31,4	22,4	9,7	1,4	0,0



Şekil 4.20 165°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

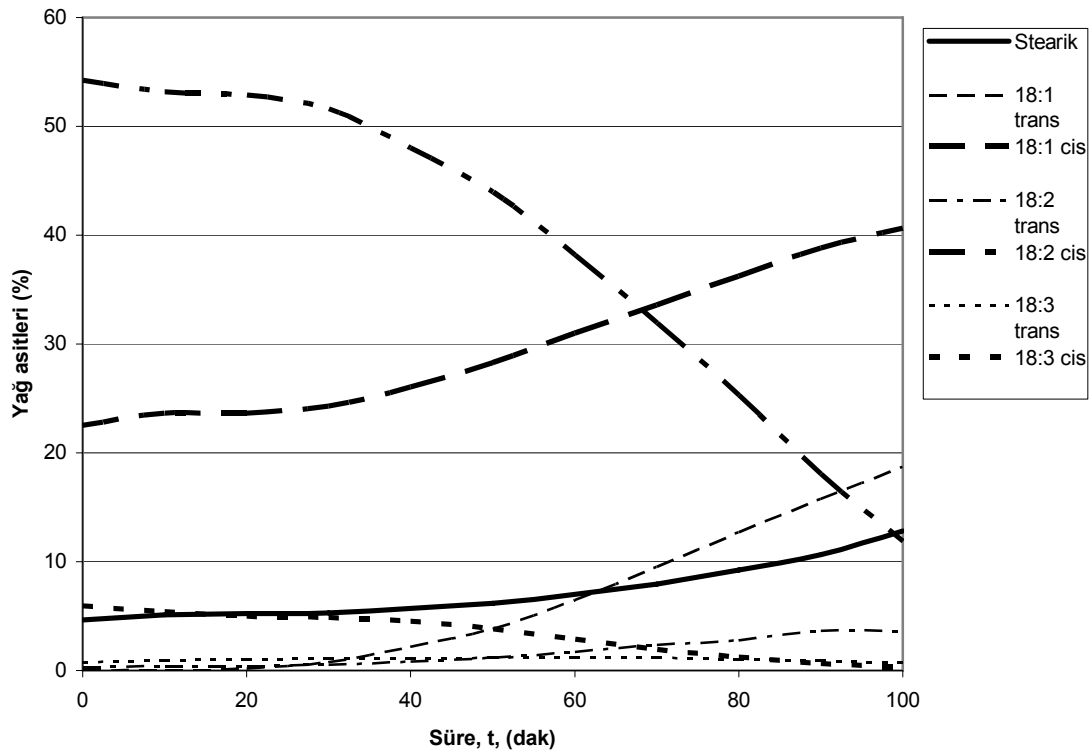
750 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları Çizelge 4.22'de, katı yağ oranları ile kayma noktaları Çizelge 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.22 165°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis, trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	5,12	5,21	5,29	5,69	6,19	7,02	7,95	9,21	10,65	12,83
18:1 tr	0	0,05	0,19	0,74	2,16	3,85	6,45	9,52	12,69	15,79	18,69
18:1 cis	22,55	23,65	23,66	24,27	26,03	28,27	31,01	33,61	36,23	38,85	40,66
18:2 tr	0,31	0,44	0,44	0,54	0,85	1,18	1,73	2,34	2,79	3,67	3,6
18:2 cis	54,23	53,15	52,88	51,58	48,02	43,92	38,16	31,92	25,27	18,07	11,87
18:3 tr	0,79	0,86	1,05	1,11	1,12	1,19	1,23	1,2	1,07	0,9	0,73
18:3 cis	5,94	5,41	5,01	4,91	4,51	3,85	2,91	1,97	1,23	0,65	0,3
Toplam tr	1,38	1,45	1,93	2,68	4,47	6,53	9,67	13,24	16,83	20,47	23,07
KLA	0,28	0,11	0,25	0,29	0,34	0,31	0,27	0,18	0,27	0,12	0,05
İ.S.	133,2	130,1	130,3	129,2	125,4	120,5	113,6	106,0	98,1	89,7	81,4

Çizelge 4.22'e göre, stearik asit oranı tepkimenin 100. dakikasında %4,62'den %12,83'e kadar yükselmiş, toplam trans yağ asitlerinin oranında ise %1,38'den %23,07'e kadar bir artış görülmüştür. Hidrojene yağın iyot sayısı tepkimenin 100. dakikasının sonunda 133,2'den 81,4'e kadar düşmüştür. Tekli doymamış (18:1) cis yağ asitlerinin oranında artış görülürken, 18:2 ve 18:3 cis yağ asitlerinde azalma meydana gelmiştir ve 100. dakikada söz konusu yağ asitlerinin oranları sırasıyla %40,66, %11,87 ve %0,3 olarak tespit edilmiştir. Bu arada konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 40. dakikada ve %0,34 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.21'de verilen grafikte stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinde zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.

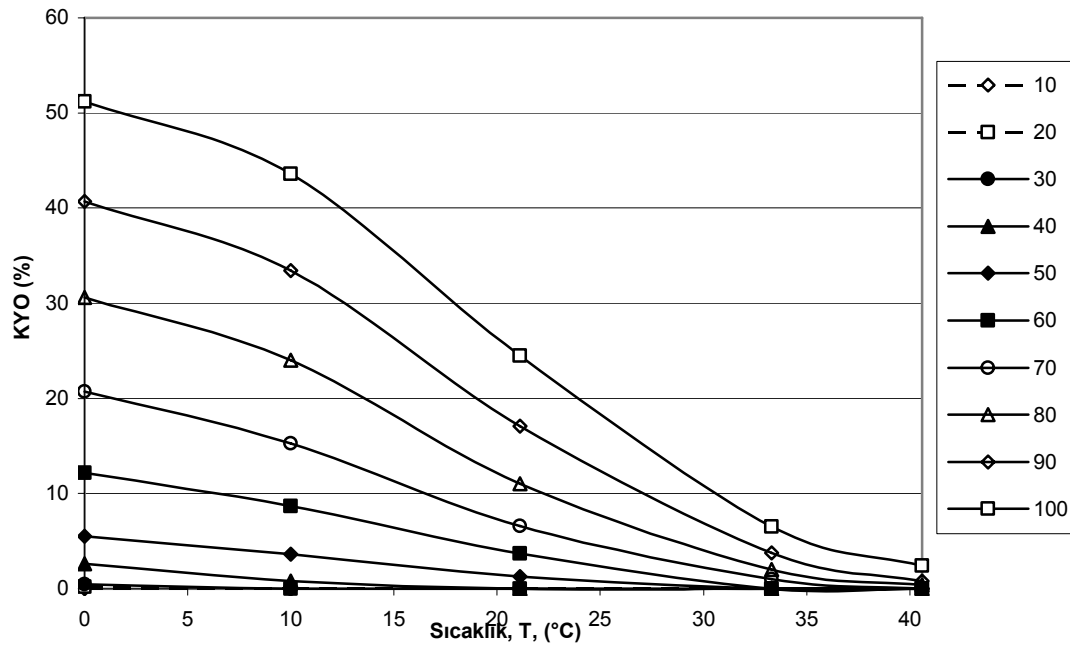


Şekil 4.21 165°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler

Çizelge 4.23'den görüldüğü gibi 50. dakikanın sonunda alınan örneğin kayma noktası 15,5°C'e yükselirken, 80. ve 100. dakikalar sonunda bu değerler sırasıyla 31,9 ve 37,1°C olarak belirlenmiştir. Tepkimenin sonunda alınan örneğe ait KYO değerleri %51,2, 43,6, 24,5, 6,5 ve 2,4 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.22'de ise hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içeriklerine ait grafik verilmiştir.

Çizelge 4.23 165°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
4	40	<15	2,6	0,8	0,0	0,0	0,0
5	50	15,5	5,5	3,6	1,3	0,0	0,0
6	60	22,0	12,2	8,7	3,7	0,0	0,0
7	70	27,6	20,7	15,3	6,6	1,0	0,0
8	80	31,9	30,6	24,0	11,0	2,0	0,4
9	90	34,7	40,7	33,4	17,1	3,8	0,8
10	100	37,1	51,2	43,6	24,5	6,5	2,4



Şekil 4.22 165°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

4.2.2.3 3 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon

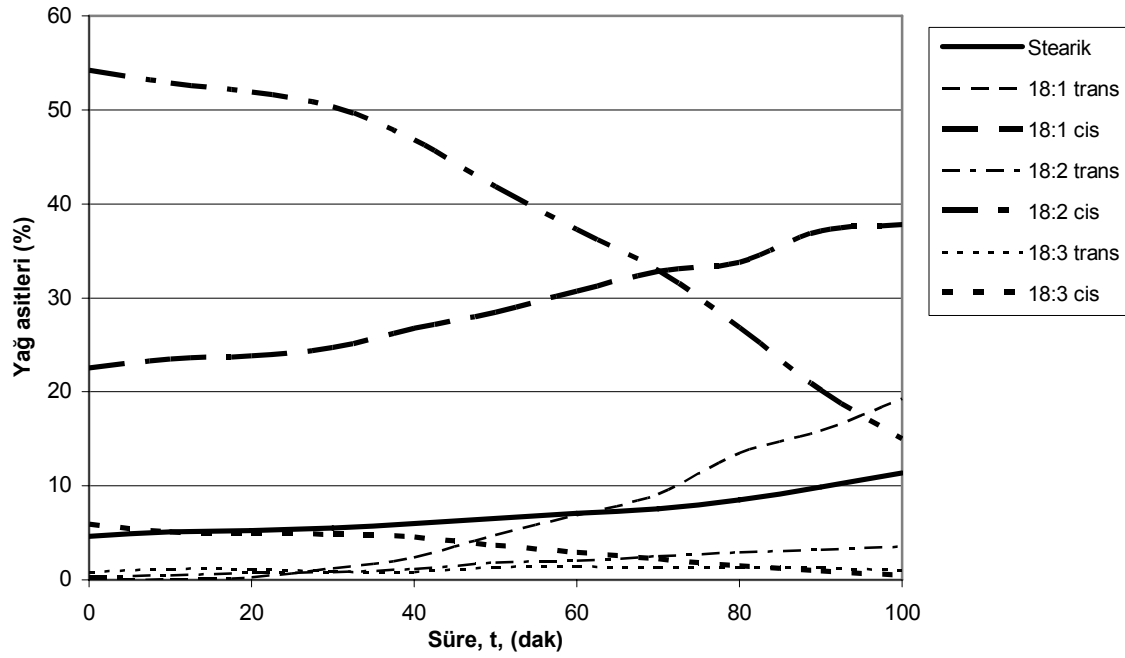
500 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları Çizelge 4.24'de, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise Çizelge 4.25'de verilmiştir.

Çizelge 4.24 165°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	5,11	5,23	5,49	6,00	6,55	7,11	7,58	8,53	9,87	11,37
18:1 tr	0	0,07	0,30	1,22	2,37	4,76	6,90	9,13	13,49	15,86	19,28
18:1 cis	22,55	23,51	23,86	24,72	26,74	28,50	30,69	32,81	33,75	37,13	37,77
18:2 tr	0,31	0,45	0,74	0,82	1,16	1,82	2,07	2,55	2,93	3,23	3,55
18:2 cis	54,23	52,86	51,89	50,34	46,79	41,80	37,24	32,89	26,86	20,19	15,00
18:3 tr	0,79	1,15	1,19	0,92	0,79	1,33	1,42	1,29	1,33	1,30	1,00
18:3 cis	5,94	5,14	5,01	4,82	4,57	3,68	2,91	2,28	1,51	0,94	0,47
Toplam tr	1,38	2,04	2,67	3,29	4,65	8,16	10,74	13,16	18,06	20,58	24,10
KLA	0,28	0,37	0,45	0,34	0,33	0,25	0,35	0,20	0,31	0,19	0,27
İ.S.	133,2	130,9	130,1	127,7	123,8	118,8	113,4	108,1	101,1	93,2	86,3

Çizelge incelendiğinde, stearik asit oranının tepkimenin 100. dakikasında %4,62'den %11,37'e kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitleri oranında ise %1,38'den %24,10'a kadar sürekli bir artış görülmüştür. Hidrojenasyonun 100. dakikası sonunda yağın iyot sayısı 86,3'e kadar düşmüştür. Cis-18:1, 18:2 ve 18:3 yağ asitlerinin oranları 100 üncü dakika sırasıyla %37,77, %15,00 ve %0,47 olarak tespit edilmiştir. Toplam cis 18:1 yağ asitlerinin oranı son 10 dakikada hemen hemen değişmemesine karşın, toplam trans yağ asitlerinin miktarlarında artış görülmüştür. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 20. dakikada ve %0,45 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.23'de verilen grafikte stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinin miktarlarında zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.



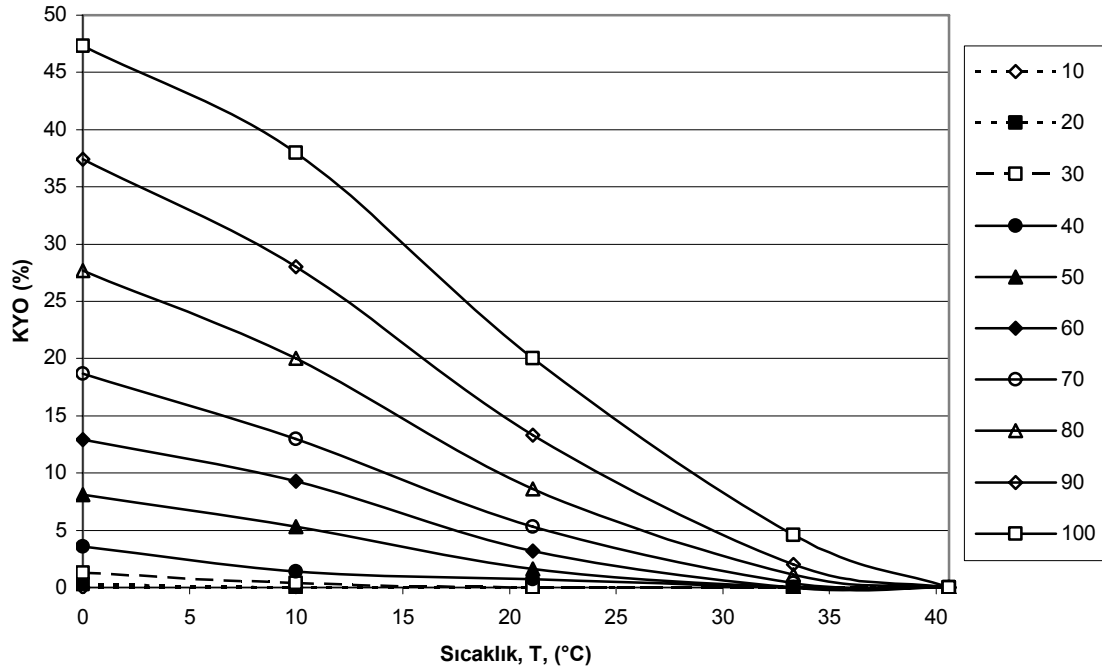
Şekil 4.23 165°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler

Çizelge 4.25 165°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	1,3	0,4	0,0	0,0	0,0
4	40	<15	3,6	1,4	0,7	0,0	0,0
5	50	18,2	8,1	5,3	1,6	0,0	0,0
6	60	20,9	12,9	9,3	3,2	0,0	0,0
7	70	24,6	18,7	13,0	5,3	0,4	0,0
8	80	27,9	27,7	20,0	8,6	1,1	0,0
9	90	33,2	37,4	28,0	13,3	2,0	0,0
10	100	36,4	47,3	38,0	20,0	4,6	0,0

Çizelge 4.25’den görüldüğü gibi tepkime sırasında alınan ilk 4 yağ örneğinin kayma noktaları 15°C’den daha küçük olup, 5. örnekten sonra 2-4 birimlik artışlar halinde devam etmiş ve 100. dakikanın sonunda da 36,4°C’e kadar yükselmiştir. KYO ölçümleri sonucunda, 21,1°C’de ilk 3 örnek hiç katı yağ içermezken, 5 ve 10.

numuneler için bu değerler sırasıyla %1,6 ve 20,0 olarak belirlenmiştir. Son örneğin $N_{21,1}$ değeri %3,9 olarak tespit edilmiş, 33,3°C 'de ise ilk 6 örnekte katı yağ tespit edilememiş, 10. örnekte ise %4,6 oranında katı yağ belirlenmiştir. Şekil 4.24'de hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içeriklerine ait grafik verilmiştir.



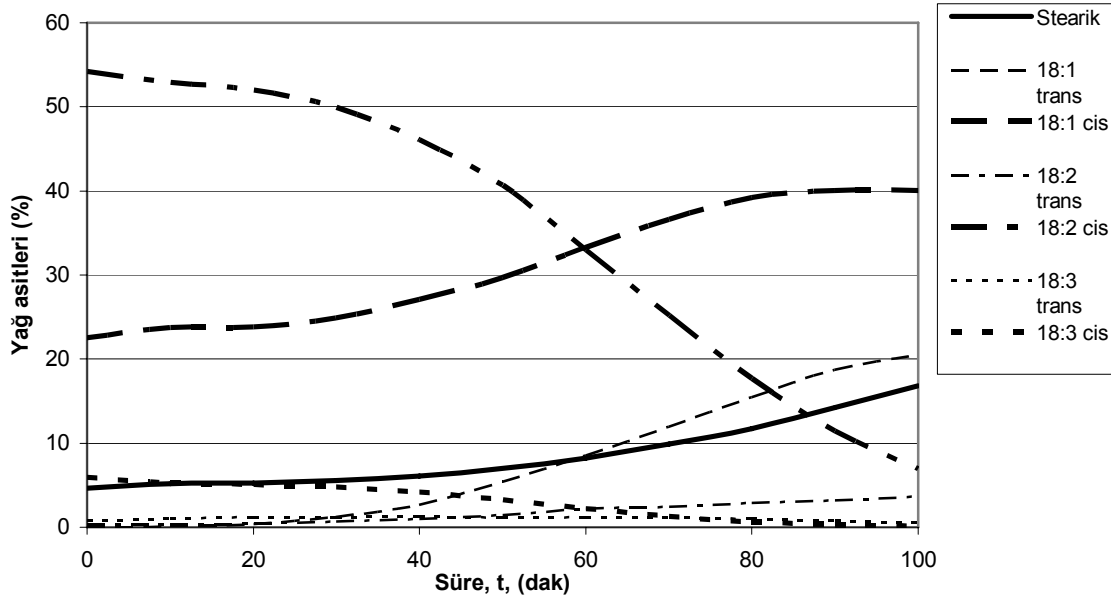
Şekil 4.24 165°C, 3 bar H_2 basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

750 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları Çizelge 4.26'da, katı yağ oranları ile kayma noktaları Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.26 165°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	5,14	5,26	5,54	6,09	7,00	8,22	9,88	11,76	14,22	16,8
18:1 tr	0	0,05	0,40	1,25	2,69	5,38	8,49	11,99	15,47	18,7	20,58
18:1 cis	22,55	23,72	23,81	24,92	27,13	29,68	33,24	36,61	39,21	40,05	40,07
18:2 tr	0,31	0,36	0,49	0,67	1,00	1,47	2,22	2,43	2,92	3,23	3,65
18:2 cis	54,23	52,90	52,02	49,98	46,05	40,63	32,96	25,19	17,67	11,45	6,92
18:3 tr	0,79	1,01	1,19	1,22	1,29	1,12	1,22	1,12	0,96	0,77	0,56
18:3 cis	5,94	5,23	5,09	4,82	4,22	3,29	2,21	1,3	0,64	0,27	0,12
Toplam tr	1,38	1,77	2,56	3,44	5,24	8,15	12,06	15,75	19,45	22,74	24,83
KLA	0,28	0,35	0,49	0,30	0,25	0,18	0,12	0,22	0,10	0,05	0,04
İ.S.	133,2	130,8	130,2	127,8	123,1	116,0	107,0	97,2	87,9	79,5	73,0



Şekil 4.25 165°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler

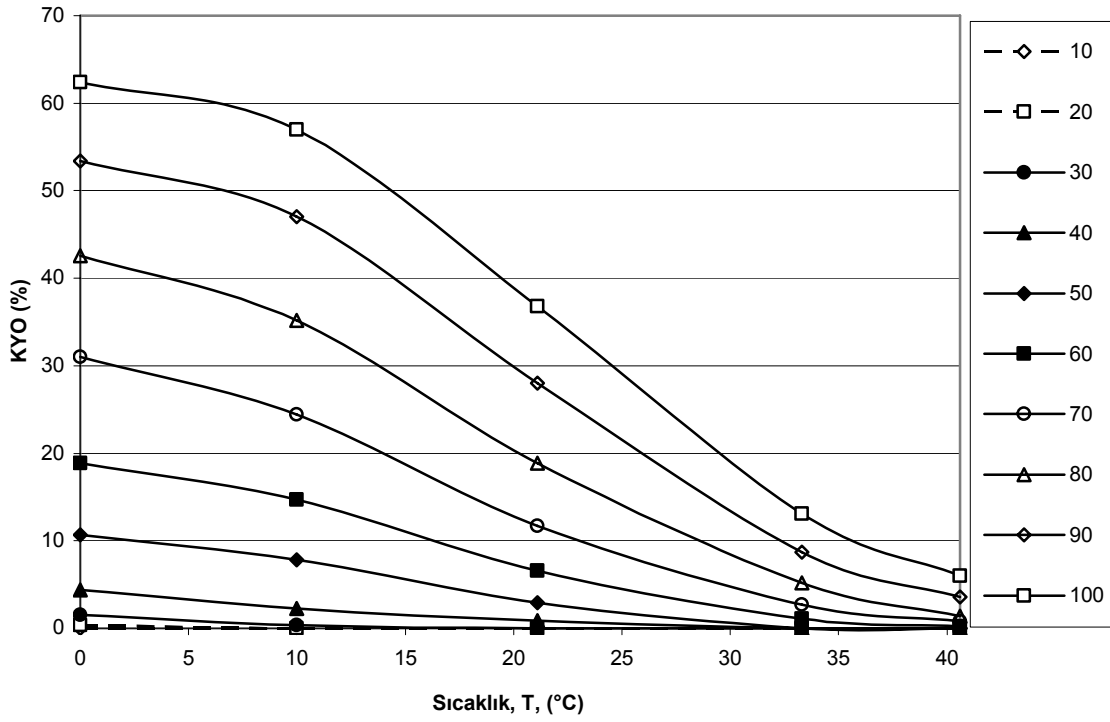
Çizelge incelendiğinde, stearik asit oranının tepkimenin 100. dakikasında %4,62'den %16,8'e kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitlerinin oranında ise %1,38'den %24,83'a kadar bir artış görülmüştür. Yağın iyot sayısı 50. dakikanın sonunda 116,0, 100 üncü dakikanın sonunda ise 73,0 olarak belirlenmiştir. İyot sayısındaki düşüşün

özellikle 40 dakikalık sürenin sonunda hızlandığı tespit edilmiştir. Tekli doymamış (18:1) cis yağ asitlerinin oranında 80. dakikaya kadar sürekli bir artış görülmüş ve elde edilen en yüksek değer (yaklaşık %40) kalan süre içerisinde sabit kalmıştır. Buna karşın 18:2 yağ asitlerinde %6,92'e kadar bir düşüş belirlenirken, 100 üncü dakikanın sonunda ortamda 18:3 yağ asitleri tespit edilememiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 20. dakikada ve %0,49 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.25'de verilen grafikte stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinin miktarlarında zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.

Çizelge 4.27'den de görüldüğü gibi, alınan ilk 4 örneğin kayma noktaları 15°C'nin altında tespit edilirken, son örneğin kayma noktası 42,1°C olarak belirlenmiştir. Alınan ilk örneğin tüm sıcaklıklardaki KYO değerleri 0 olarak tespit edilmiştir. Tepkime sırasında yağ hidrojenle doyuruldukça KYO değerleri artmış ve alınan son 4 örnek 40,6°C'de bile katı yağ içermiştir. Şekil 4.26'da hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içeriklerine ait grafik verilmiştir.

Çizelge 4.27 165°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	1,5	0,4	0,0	0,0	0,0
4	40	<15	4,4	2,3	0,9	0,0	0,0
5	50	20,5	10,7	7,8	2,9	0,0	0,0
6	60	29,1	18,9	14,7	6,6	1,1	0,2
7	70	32,0	31,0	24,4	11,7	2,7	0,8
8	80	35,0	42,6	35,2	18,9	5,2	1,4
9	90	38,9	53,4	47,0	28,0	8,7	3,6
10	100	42,1	62,4	57,0	36,8	13,1	6,0



Şekil 4.26 165°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

4.2.3 180°C'deki hidrojenasyon

Hidrojenasyon reaksiyonlarında en yüksek sıcaklık olarak seçilen 180°C'de, denemeler 1, 2, ve 3 bar hidrojen basınçları altında ve 500 ile 750 devir/dak karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aynı sıcaklıkta ve 3 bar hidrojen basıncında 1000 devir/dak karıştırma hızı da denenmiştir.

4.2.3.1 1 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon

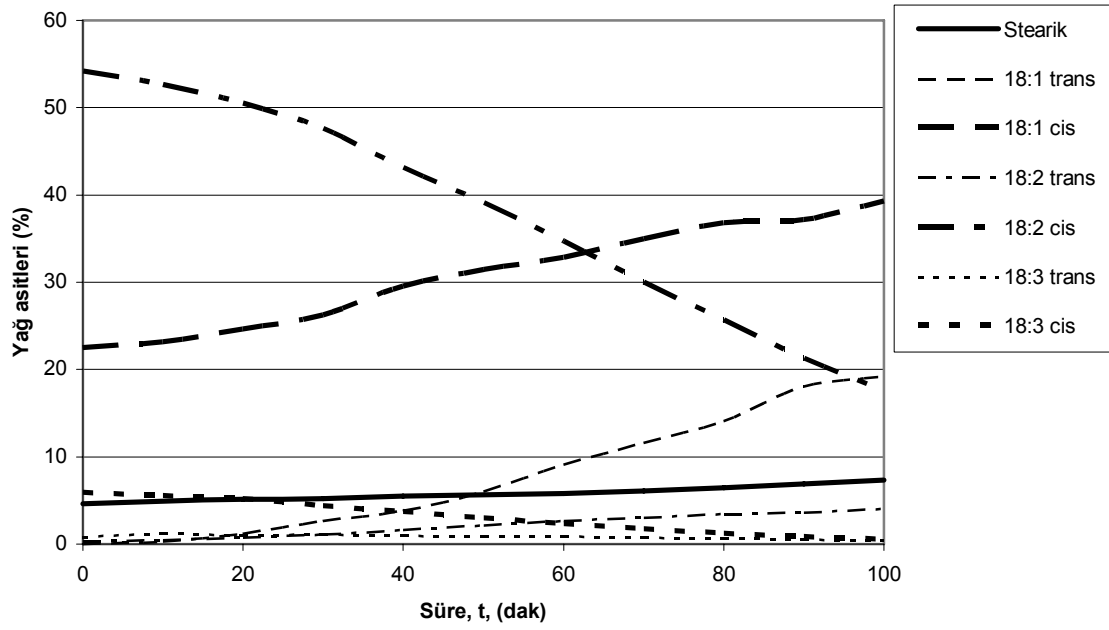
500 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları Çizelge 4.28'de, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise Çizelge 4.29'da verilmiştir.

Çizelge 4.28 180°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerle ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	4,93	5,13	5,23	5,51	5,64	5,83	6,07	6,46	6,91	7,35
18:1 tr	0	0,26	1,14	2,65	3,78	6,04	9,11	11,61	14,1	18,03	19,23
18:1 cis	22,55	23,19	24,61	26,27	29,56	31,47	32,86	34,97	36,81	37,22	39,32
18:2 tr	0,31	0,47	0,74	1,11	1,64	2,10	2,63	3,04	3,44	3,63	4,07
18:2 cis	54,23	52,66	50,56	47,57	43,15	39,07	34,66	30,03	25,66	21,25	17,54
18:3 tr	0,79	1,16	0,99	1,08	0,94	0,88	0,90	0,73	0,58	0,55	0,40
18:3 cis	5,94	5,54	5,20	4,43	3,74	3,04	2,32	1,77	1,26	0,85	0,56
Toplam tr	1,38	2,42	3,22	5,22	6,75	9,47	13,06	15,91	18,51	22,48	23,92
KLA	0,28	0,53	0,35	0,38	0,39	0,45	0,42	0,52	0,40	0,27	0,22
İ.S.	133,2	131,9	129,0	125,4	120,3	115,7	110,8	105,8	100,6	95,7	91,6

Çizelge incelendiğinde, stearik asit oranının tepkimenin 100. dakikasında %4,62'den %7,35'e yükseldiği, toplam trans yağ asitleri oranının ise %1,38'den %23,92'e kadar sürekli bir artış gösterdiği görülmektedir. Bu koşullarda gerçekleştirilen tepkimenin 100. dakikasının sonunda alınan örneğin iyot sayısı 91,6 olarak tespit edilmiştir. Tekli doymamış 18:1 cis yağ asitlerinin oranında sürekli bir artış görülmüş ve tepkimenin sonunda bu bileşenlerin toplamı %39,32 olarak belirlenmiştir. Çoklu doymamış (18:2 ve 18:3) cis yağ asitlerinde tepkime süresince azalma meydana gelmiş ve 100. dakika itibarıyla söz konusu yağ asitlerinin oranları sırasıyla %17,54 ve %0,56 olarak tespit edilmiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 10. dakikada %0,53 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.27'de verilen grafikte stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinin miktarlarında zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.



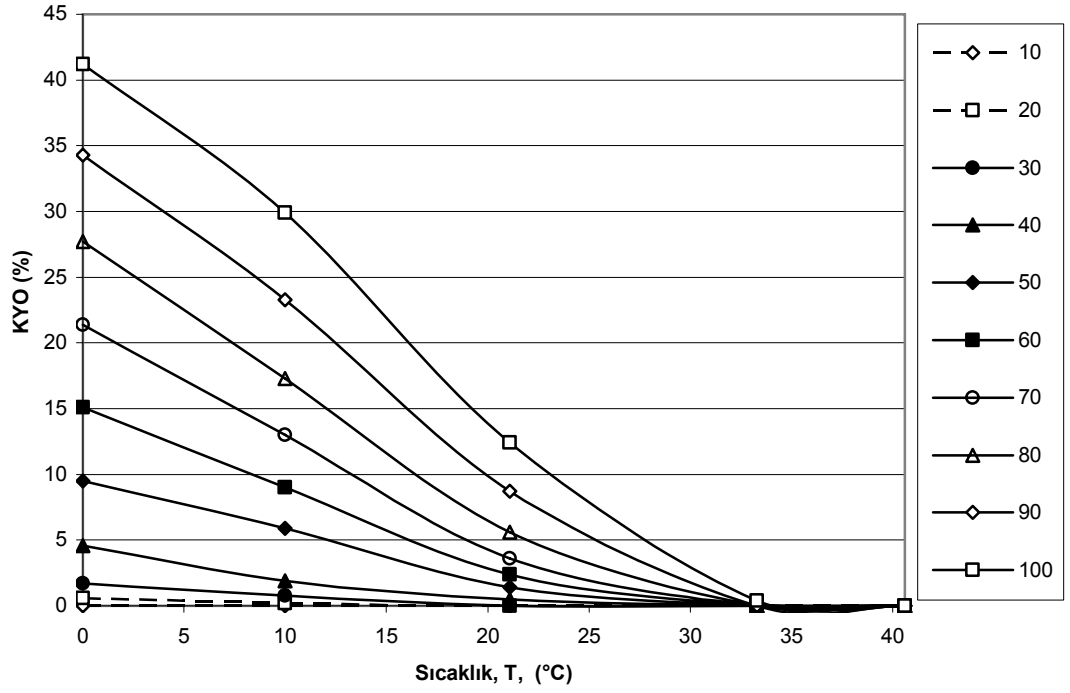
Şekil 4.27 180°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler

Çizelge 4.29 180°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	0,6	0,2	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	1,7	0,8	0,0	0,0	0,0
4	40	<15	4,6	1,9	0,5	0,0	0,0
5	50	<15	9,5	5,9	1,4	0,0	0,0
6	60	17,7	15,1	9,0	2,4	0,0	0,0
7	70	19,4	21,4	13,0	3,6	0,0	0,0
8	80	20,0	27,7	17,3	5,6	0,0	0,0
9	90	24,9	34,3	23,3	8,7	0,0	0,0
10	100	26,5	41,2	29,9	12,4	0,4	0,0

Çizelge 4.29'dan de görüldüğü gibi, hidrojenasyon sırasında ancak 60 dakika sonra yağın kayma noktası 15°C'nin üzerine çıkabilmiştir. Alınan son örneğin kayma noktası 24,9°C olarak tespit edilmiştir. Elde edilen ilk 3 yağ örneği 21,1°C'de tamamen sıvı nitelik taşırken, 33,3°C de ise bu durum hemen hemen tüm örnekler için geçerli olmuştur.

Şekil 4.28’de hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içerikleri grafiği verilmiştir.



Şekil 4.28 180°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

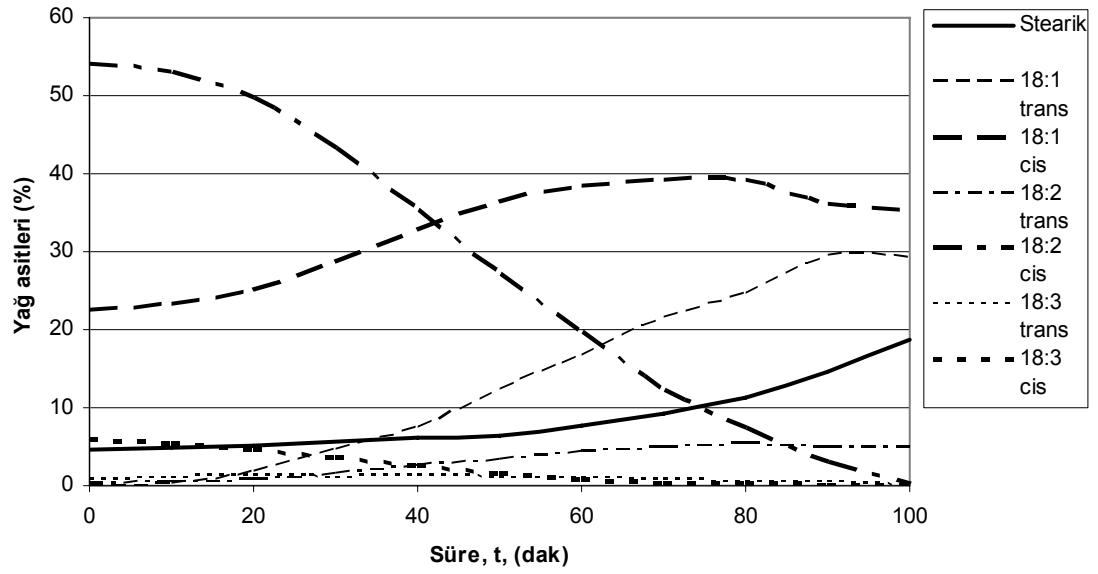
750 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10’ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları Çizelge 4.30’da, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise Çizelge 4.31’de verilmiştir.

Çizelge 4.30 180°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	4,98	5,13	5,57	6,16	6,48	7,66	9,29	11,33	14,56	18,77
18:1 tr	0	0,26	1,89	4,58	7,52	12,24	16,56	21,66	24,49	29,49	29,27
18:1 cis	22,55	23,37	25,14	28,76	32,91	36,37	38,56	39,33	39,11	36,11	35,44
18:2 tr	0,31	0,43	0,78	1,48	2,69	3,45	4,24	4,88	5,41	4,87	4,97
18:2 cis	54,23	53,06	49,64	43,31	35,44	27,22	19,79	12,21	7,53	3,04	0,27
18:3 tr	0,79	0,96	1,18	1,15	1,25	1,15	1,04	0,89	0,61	0,52	0
18:3 cis	5,94	5,43	4,62	3,57	2,50	1,49	0,75	0,32	0,13	0,05	0
Toplam tr	1,38	1,94	4,20	7,55	11,69	17,19	22,01	27,58	30,62	34,97	34,24
KLA	0,28	0,29	0,35	0,35	0,23	0,36	0,17	0,15	0,11	0,08	0,00
İ.S.	133,2	131,4	127,5	120,3	112,0	103,4	94,9	86,3	80,0	72,5	65,4

Çizelge incelendiğinde de görüleceği gibi, stearik asit oranı tepkimenin 100. dakikasında %18,77'ye kadar yükselmiş, toplam trans yağ asitlerinin oranında ise %1,38'den %34,24'e kadar bir artış görülmüştür. Trans 18:1 yağ asitlerinin oranı %29,27olarak tespit edilmiştir. Tepkimenin 30. dakikasının sonunda alınan örneğin iyot sayısı 120,3 olarak tespit edilirken, tepkimenin 100. dakikası sonunda soya yağının iyot sayısı 133,2'den 65,4'e kadar düşürülmüştür. Tekli doymamış (18:1) cis yağ asitlerinin oranında 70. dakikaya kadar sürekli bir artış gözlenmiş, 80 nci dakikadan sonra ise bu oran %39,11 olarak belirlenmiştir. Son örnekte (100 dakikanın sonunda) ise bu oran %35,44'e kadar inmiştir. Ayrıca 100. dakikanın sonunda linoleik asit oranı %0,27 olarak belirlenirken, ortamdaki linolenik asidin tamamının doyurulduğu tespit edilmiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en ise fazla 50. dakikada ve %0,36 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.29'da verilen stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinin miktarlarında zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.

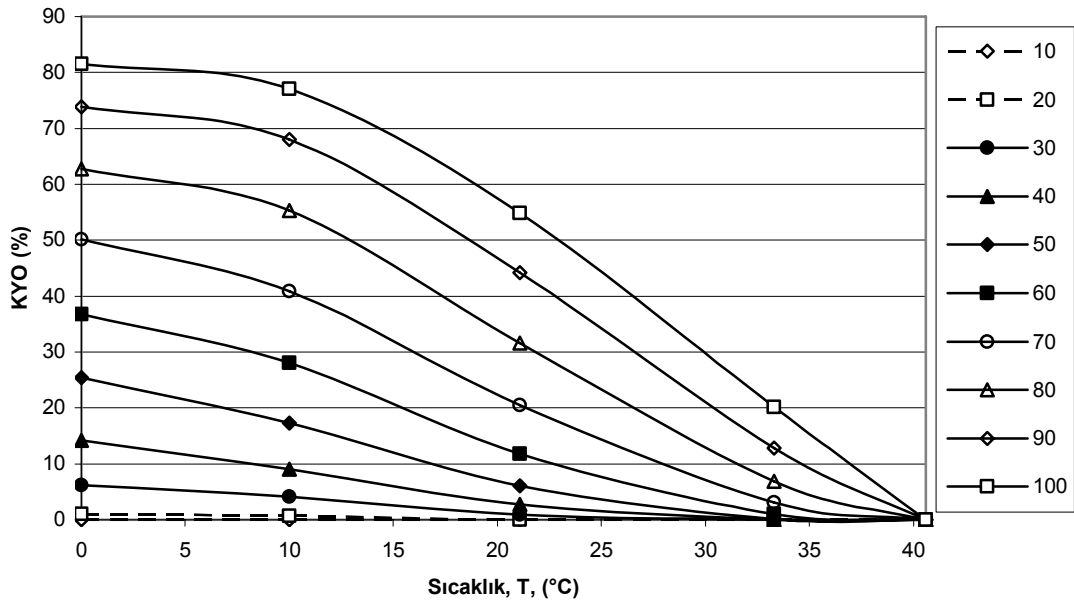


Şekil 4.29 180°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerle ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler

Çizelge 4.31’den görüldüğü gibi, tepkimenin 40. dakikasının sonunda alınan örneğin kayma noktasının 18,0°C’ye yükseldiği, 70. dakikanın sonunda bu değerin 30°C’yi aştığı ve 100. dakikanın sonunda ise 43,4°C’ye ulaştığı tespit edilmiştir. Hidrojenasyon sonunda(100. dakika) alınan örneğin KYO değerleri, ölçüm yapılan en düşük sıcaklıktan başlayarak sırasıyla, %81,5, 77,1, 54,9, 20,1 ve 0 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.30’da ise hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içeriklerine grafik verilmiştir.

Çizelge 4.31 180°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	1,0	0,7	0,0	0,0	0,0
3	30	<15	6,2	4,1	0,9	0,0	0,0
4	40	18,0	14,2	9,0	2,8	0,0	0,0
5	50	23,9	25,4	17,3	6,1	0,1	0,0
6	60	28,6	36,8	28,0	11,8	1,0	0,0
7	70	30,5	50,2	40,9	20,5	3,1	0,0
8	80	35,6	62,8	55,3	31,6	6,9	0,0
9	90	37,4	73,8	68,0	44,2	12,8	0,0
10	100	43,4	81,5	77,1	54,9	20,1	0,0



Şekil 4.30 180°C, 1 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

4.2.3.2 2 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon

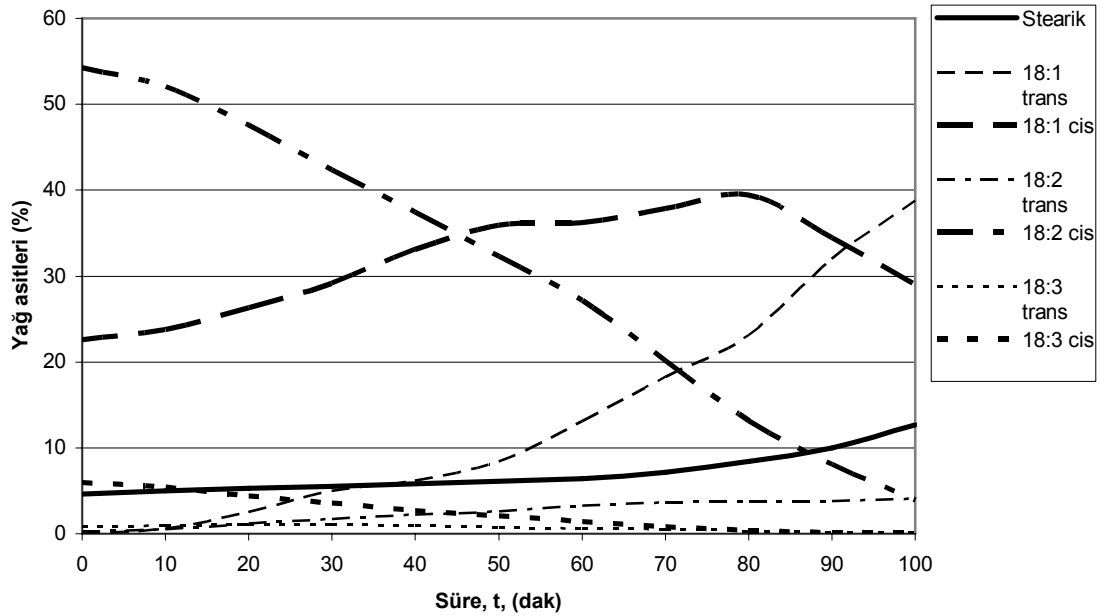
500 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarında alınan örneklere ait stearik asit ve izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları Çizelge 4.32'de, katı yağ oranları ile kayma noktaları ise Çizelge 4.33'de verilmiştir.

Çizelge 4.32 180°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	5,02	5,30	5,50	5,79	6,08	6,39	7,12	8,42	9,98	12,69
18:1 tr	0	0,60	2,57	5,03	6,19	8,41	13,15	18,24	23,1	31,95	38,77
18:1 cis	22,55	23,77	26,32	29,11	33,06	35,89	36,2	37,88	39,41	34,46	28,96
18:2 tr	0,31	0,54	1,18	1,70	2,20	2,58	3,28	3,66	3,79	3,82	4,09
18:2 cis	54,23	52,02	47,52	42,37	37,38	32,26	27,11	20,16	13,12	8,07	3,93
18:3 tr	0,79	0,98	1,06	1,01	0,97	0,77	0,63	0,49	0,30	0,14	0,12
18:3 cis	5,94	5,41	4,42	3,60	2,68	2,05	1,44	0,84	0,37	0,16	0,08
Toplam tr	1,38	2,47	5,17	8,12	9,79	12,42	17,56	22,72	27,41	36,04	43,07
KLA	0,28	0,34	0,35	0,38	0,43	0,65	0,50	0,33	0,22	0,13	0,10
İ.S.	133,2	130,5	125,3	119,5	113,6	108,0	102,4	94,5	86,1	79,6	73,6

Çizelgeye göre, stearik asit oranı tepkimenin 100. dakikasında %4,62'den %12,69'e kadar yükselmiş, toplam trans yağ asitleri oranında ise %1,38'den %43,07'e kadar sürekli bir artışın olduğu saptanmıştır. Yağın iyot sayısı 100 dakikada 133,2'den 73,6'ya kadar bir düşüş göstermiş, 18:1 cis yağ asitlerinin oranında ise 80. dakikaya kadar bir artış gözlenmiş ve bu değer %39,41'e ulaşmıştır. Tepkimenin son 20 dakikasında ise 18:1 cis yağ asitlerinin oranı %28,96'a kadar düşmüştür. Tepkimenin sonunda linoleik asit oranı %3,93 olarak belirlenirken, 100 dakikalık hidrojene üründe hemen hemen hiç linolenik asit tespit edilememiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 50. dakikada ve %0,65 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.31'de stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinde zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.



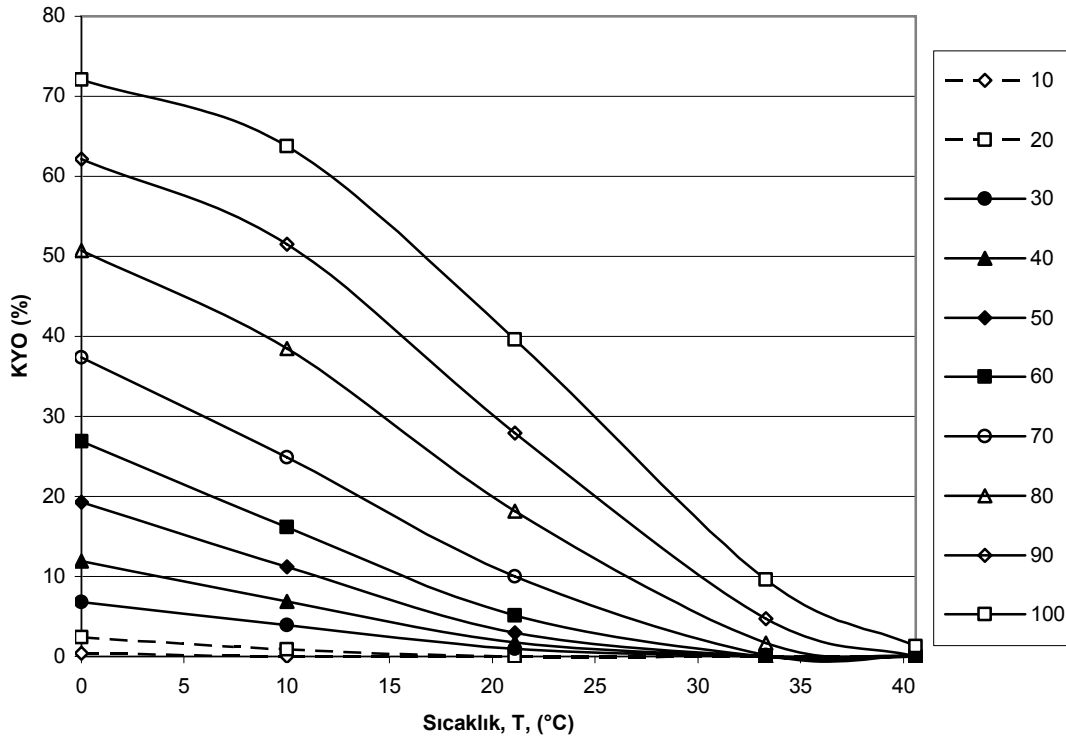
Şekil 4.31 180°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki değişimler

Çizelge 4.33'den, 60 dakikalık sürenin sonunda alınan örneğin kayma noktasının 20°C üstüne çıktığı, 80. dakikadan sonra bu değer 30°C'yi aştığı ve 100. dakikanın sonunda ise 37,9°C'ye kadar yükseldiği görülmektedir. Tepkimenin 70. dakikasına kadar alınan tüm örnekler 33,3°C 'de tamamen sıvı nitelik taşıırken, 100. dakikanın sonunda alınan örneğin KYO değerleri en düşük ölçüm sıcaklığından başlayarak sırasıyla, %72,1, 63,8,

39,6, 9,6 ve 1,3 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.32’de ise hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içeriklerine ait grafik verilmiştir.

Çizelge 4.33 180°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	2,4	0,9	0,0	0,0	0,0
3	30	15,7	6,8	3,9	1,0	0,0	0,0
4	40	17,6	11,9	6,9	1,8	0,0	0,0
5	50	18,9	19,3	11,2	3,0	0,0	0,0
6	60	20,1	26,9	16,2	5,1	0,0	0,0
7	70	25,1	37,4	24,9	10,0	0,2	0,0
8	80	30,0	50,7	38,5	18,2	1,7	0,0
9	90	32,6	62,2	51,5	27,9	4,7	0,0
10	100	37,9	72,1	63,8	39,6	9,6	1,3



Şekil 4.32 180°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

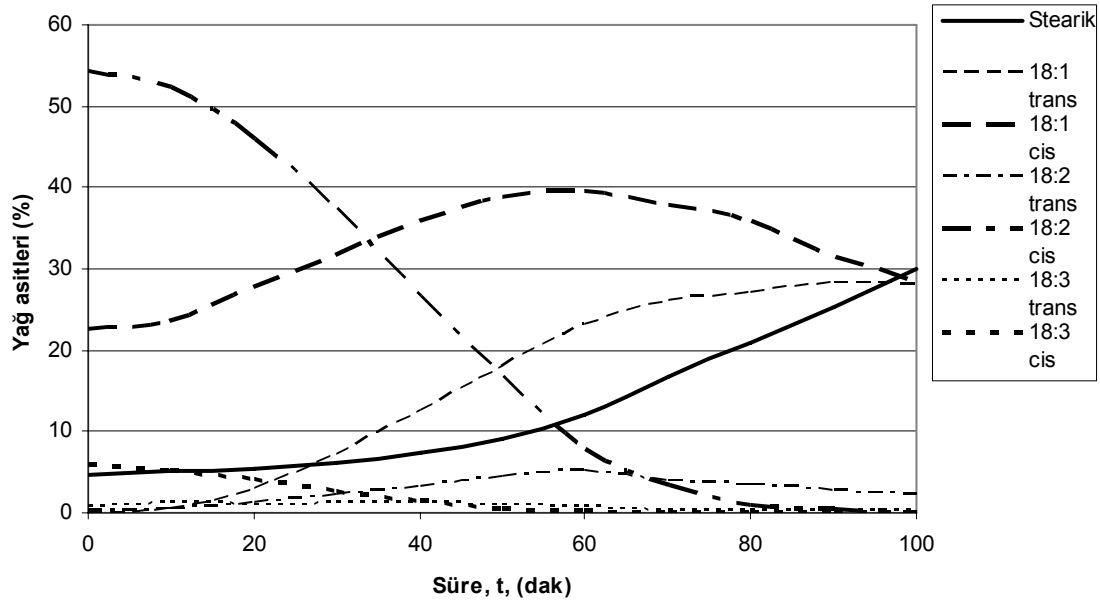
750 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarla alınan örneklere ait stearik asit izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları Çizelge 4.34'de, katı yağ oranları ile kayma noktaları Çizelge 4.35'de verilmiştir.

Çizelge 4.34 180°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	5,06	5,33	6,1	7,44	9,16	12,08	16,79	20,98	25,37	29,96
18:1 tr	0	0,5	3,01	7,07	12,63	17,86	23,1	26,13	27,15	28,4	27,91
18:1 cis	22,55	23,72	27,68	31,75	35,89	38,97	39,53	37,94	35,82	31,55	28,45
18:2 tr	0,31	0,55	1,21	2,23	3,29	4,48	5,10	3,96	3,50	2,82	2,29
18:2 cis	54,23	52,32	45,96	37,49	26,68	16,63	7,94	3,52	1,03	0,42	0
18:3 tr	0,79	1,13	1,08	1,21	1,16	0,94	0,7	0,36	0,25	0,23	0,17
18:3 cis	5,94	5,25	4,07	2,77	1,46	0,58	0,16	0	0	0	0
Toplam tr	1,38	2,43	5,65	10,64	17,24	23,40	29,00	30,50	30,90	31,45	30,37
KLA	0,28	0,25	0,35	0,14	0,16	0,12	0,10	0,05	0,01	0,00	0,00
İ.S.	133,2	130,7	123,3	113,9	101,7	90,5	79,6	69,8	63,3	58,3	53,3

Çizelge incelendiğinde, stearik asidinin oranı tepkimenin 100.ncü dakikasında %4,62'den %29,96'a kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitlerinin oranında ise %1,38'den %30,37'e kadar artış saptanmıştır. Hidrojene yağın iyot sayısı tepkimenin 100ncü dakikanın sonunda 133,2'den 53,3'e kadar düşmüştür. 18:1 cis yağ asitlerinin oranında artış 60nci dakikaya kadar görülürken en yüksek oranları o dakikada %39,53 olup oranı tepkimenin son 40 dakikasında %28,45'e kadar düşmüştür görülürken. Bununla birlikte bu koşullarda yapılan hidrojenasyon sonucu cis-18:2 ve 18:3 yağ asitleri tamamen doyurulurken son üründe bunların trans izomerlerinin oranları sırasıyla %2,29 ve %0,17 olarak belirlenmiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı ise en fazla 20nci dakikada %0,35 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.33'de stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinde zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.



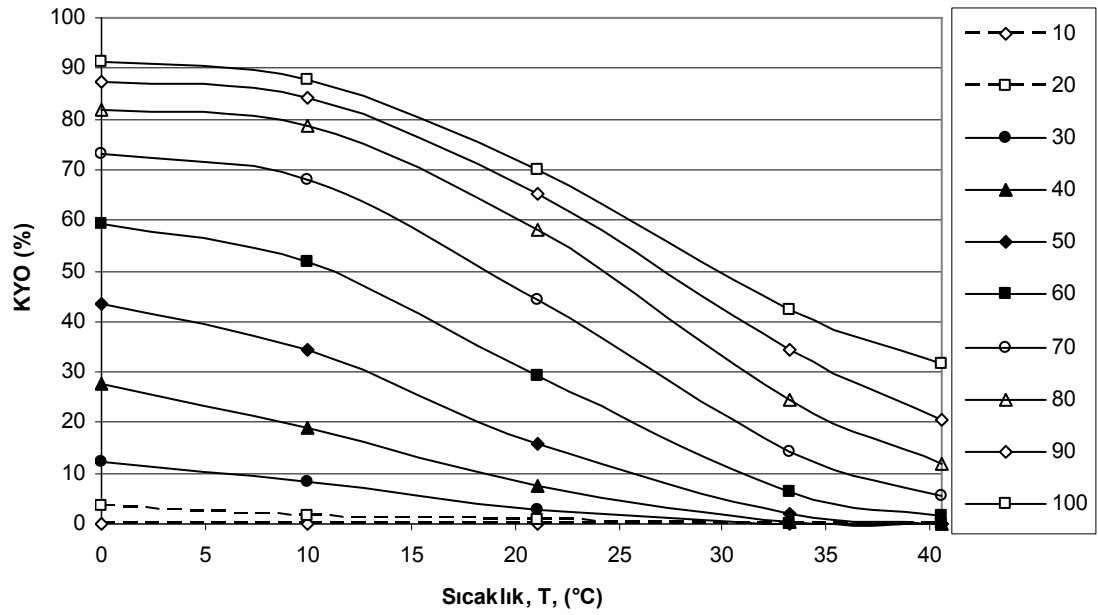
Şekil 4.33 180°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki (%) değişimler

Çizelge 4.35’den görüldüğü gibi 40. dakikanın sonunda alınan örneğin kayma noktası 25,9°C’e yükselirken 60. ve 100. dakikalar sonunda bu değerler sırasıyla 31,3 ve 49,4 olarak belirlenmiştir. Elde edilen yağ örneklerin ilk 5i 40,6°C’de hiç katı yağ içermezken, son örneğin %31,8 oranında katı yağ içerdiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.34’de ise hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içerikleri grafiği verilmiştir.

Çizelge 4.35 180°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	3,5	1,7	0,6	0,0	0,0
3	30	18,3	12,3	8,3	2,9	0,0	0,0
4	40	25,9	27,6	19,1	7,6	0,4	0,0
5	50	29,2	43,5	34,3	15,7	1,9	0,0
6	60	31,3	59,3	51,7	29,3	6,5	1,5
7	70	39,1	73,1	68,1	44,4	14,3	5,7
8	80	44,5	81,9	78,6	58,2	24,6	11,7
9	90	47,2	87,4	84,1	65,3	34,4	20,6
10	100	49,4	91,2	87,9	70,0	42,2	31,8



Şekil 4.34 180°C, 2 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

4.2.3.3 3 bar hidrojen basıncı altında yapılan hidrojenasyon

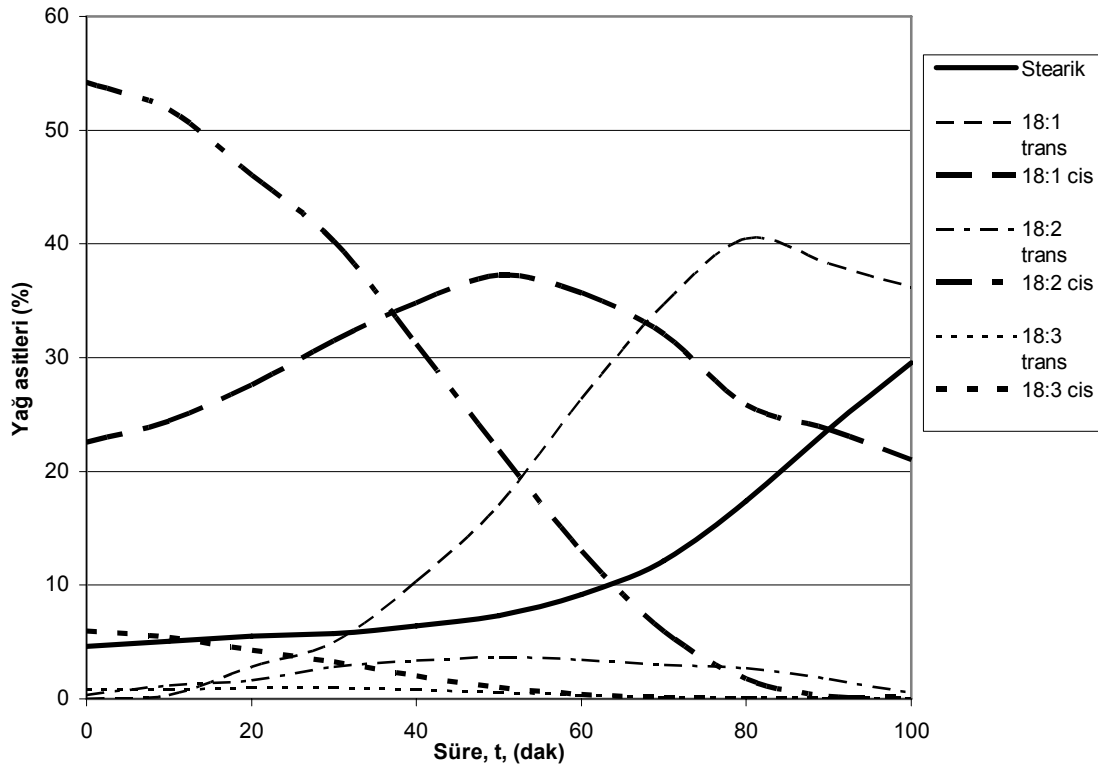
500 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarla alınan örneklere ait stearik asit izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları Çizelge 4.36'da, katı yağ oranları ile kayma noktaları Çizelge 4.37'de verilmiştir.

Çizelge 4.36 180°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	5,07	5,50	5,76	6,41	7,33	9,16	12,14	17,41	23,69	29,54
18:1 tr	0	0,36	2,80	4,97	10,32	16,99	26,32	34,66	40,46	38,25	36,17
18:1 cis	22,55	24,4	27,56	31,46	34,77	37,26	35,69	32,04	25,85	23,68	20,97
18:2 tr	0,53	1,16	1,65	2,79	3,38	3,68	3,42	2,99	2,68	1,77	0,53
18:2 cis	51,79	51,79	46,04	40,22	31,19	21,82	12,99	5,92	1,76	0,24	0,14
18:3 tr	0,79	0,78	1,01	1,03	0,78	0,59	0,32	0,13	0,14	0,06	0,04
18:3 cis	5,94	5,38	4,25	3,28	2,02	1,03	0,39	0,12	0,00	0,00	0,00
Toplam tr	1,38	2,05	5,35	7,99	14,34	21,27	30,57	38,00	43,69	41,12	38,05
KLA	0,28	0,36	0,38	0,34	0,45	0,31	0,26	0,18	0,11	0,13	0,08
İ.S.	133,2	129,9	123,4	116,8	106,8	96,0	85,2	75,4	66,5	59,3	53,1

Çizelge incelendiğinde, stearik asidinin oranı tepkimenin 100.ncü dakikasında %4,62'den %29,54'e kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitlerinin oranında ise %1,38'den 80nci dakikada %43,69'a kadar sürekli bir artış görülüp daha sonra azalmaya başlamıştır ve 100 dakikanın sonunda %38,05 olarak tespit edilmiştir. Trans yağ asitlerinden tekli doymamışların oranları %36,17 olarak belirlenmiştir. 100 dakikalık hidrojenasyonun sonunda yağın iyot sayısı 53,1'e kadar düşmüştür. Linolenik asit 80 dakikada tamamen doyurulurken aynı linoleik asit de 90 dakikada hemen hemen hidrojenle doyurulmuştur. Cis 18:1 yağ asitleri oranı 50 dakikada %37,26'ya kadar ulaşp daha sonra azalmaya başlamış ve 100 dakikanın sonunda %20,97 olarak belirlenmiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı ise en fazla 40nci dakikada %0,45 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.35'de verilen grafikte stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinin miktarlarında zamana karşı değişimler gösterilmiştir.

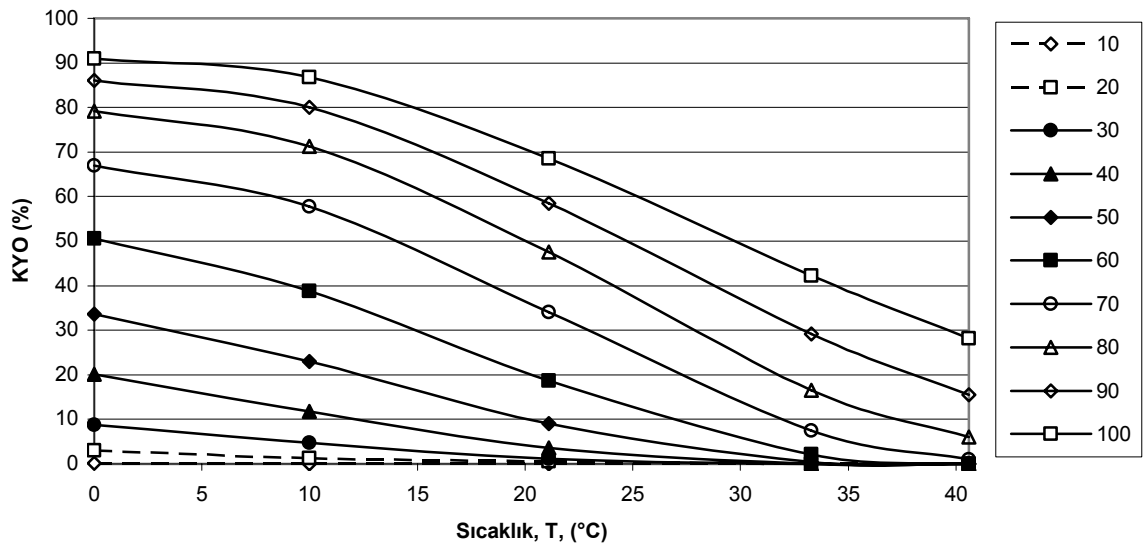


Şekil 4.35 180°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki (%) değişimleri

Çizelge 4.37’den görüldüğü gibi tepkime sırasında yağ oldukça hızlı bir şekilde doyurulmuş ve kayma noktası değerlerinde 40nci dakikadan sonra her 20 dakikalık periyotlarda yaklaşık olarak 10°C’lik artışlar tespit edilmiştir. Alınan son örneğin kayma noktası 47,5°C olarak tespit edilmiştir. Alınan ilk örnek tüm sıcaklıklarda tamamen sıvı nitelik taşıırken diğer 9 yağ örnekleri 21,1°C’de değişik oranlarda katı yağ içermiştir. 33,3°C’de alınan son 5 örnek katı değişik oranlarda katı yağ içerirken, 40,6°C’de bunların sayısı 4 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.36’de ise hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içerikleri grafiği verilmiştir.

Çizelge 4.37 180°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	<15	3,0	1,3	0,6	0,0	0,0
3	30	15,8	8,8	4,7	1,1	0,0	0,0
4	40	21,8	20,1	11,8	3,6	0,0	0,0
5	50	22,4	33,6	23,0	9,1	0,5	0,0
6	60	31,5	50,6	38,8	18,7	2,1	0,0
7	70	34,2	66,9	57,8	34,1	7,5	1,0
8	80	40,8	79,1	71,3	47,6	16,5	6,0
9	90	42,5	86,0	80,1	58,5	29,1	15,5
10	100	47,5	90,9	86,8	68,5	42,3	28,1



Şekil 4.36 180°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 500 devir/dak karıştırma

hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerle ait KYO grafiği

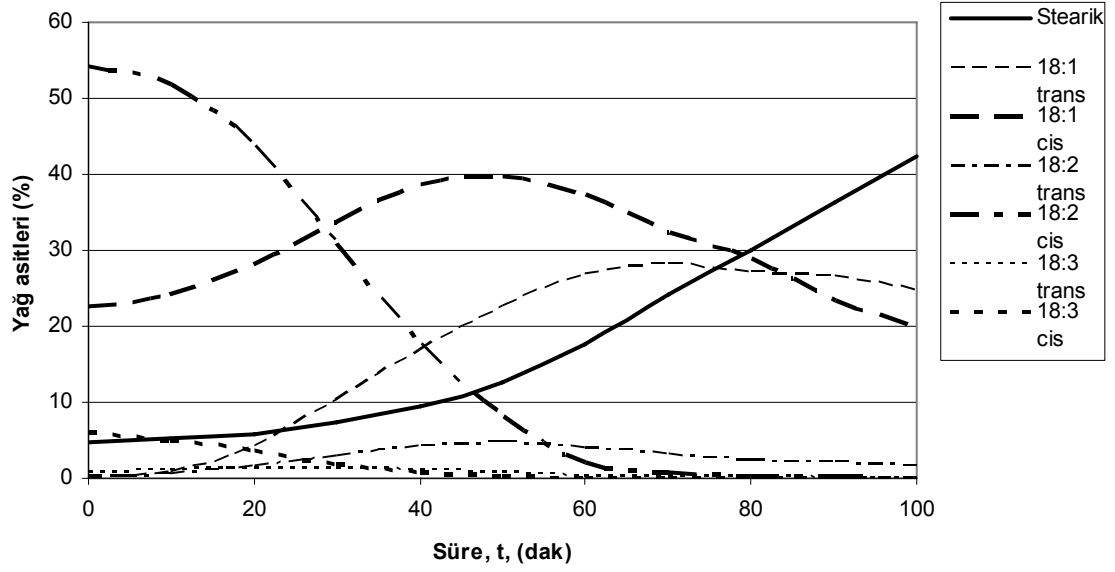
750 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin 10'ar dakikalık periyotlarla alınan örneklerle ait stearik asit izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları Çizelge 4.38'de, katı yağ oranları ile kayma noktaları Çizelge 4.39'da verilmiştir

Çizelge 4.38 180°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerle ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
18:0	4,62	5,22	5,88	7,37	9,4	12,59	17,69	24,2	29,99	36,35	42,41
18:1 tr	0	0,73	4,21	10,27	16,77	22,73	26,91	28,03	26,99	26,68	24,62
18:1 cis	22,55	24,08	28,27	33,72	38,68	39,68	37,32	32,46	28,99	23,36	20,08
18:2 tr	0,31	0,62	1,54	2,95	4,15	4,69	4,06	3,07	2,30	2,21	1,66
18:2 cis	54,23	51,75	43,62	30,87	17,68	8,03	2,22	0,67	0,27	0,17	0
18:3 tr	0,79	1,09	1,23	1,24	1,01	0,70	0,38	0,22	0,14	0	0
18:3 cis	5,94	5,03	3,74	1,96	0,72	0,16	0,02	0	0	0	0
Toplam tr	1,38	2,67	7,21	14,78	22,22	28,28	31,46	31,40	29,45	28,89	26,28
KLA	0,28	0,23	0,22	0,32	0,29	0,16	0,10	0,08	0,02	0,00	0,00
İ.S.	133,2	129,7	120,7	106,3	91,4	79,0	68,0	59,8	53,5	47,5	41,6

Çizelge incelendiğinde, stearik asidinin oranı tepkimenin 100ncü dakikasında %4,62'den %42,41'e kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitlerinin oranında ise 60 dakikada %1,38'den %31,46'a kadar artış gösterip daha sonra düşmeye başlamıştır ve 100 dakikanın sonunda %26,28 olarak belirlenmiştir.görölmüştür. Yağın iyot sayısı 40nci dakikanın sonunda 91,4 olarak tespit edilip, 100ncü dakikanın sonunda 41,6'ya kadar düşmüştür. 18:1 cis yağ asitlerinin oranında 50nci dakikaya sürekli bir artış görölürken bu değerin %39,68'e kadar ulaştıktan sonra azalmaya başladığı ve tepkimenin sonunda %20,08'e kadar azalmıştır. Bununla birlikte, 18:3 yağ asitleri 90 dakikada tamamen doyurulurken 100 dakikanın sonunda ortamda çoklu doymamış yağ asitlerinden sadece %1,66 oranında trans 18:2 yağ asitlerinin kaldığı tespit edilmiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı en fazla 30ncu dakikada %0,32 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.37'de stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinin miktarlarında zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.

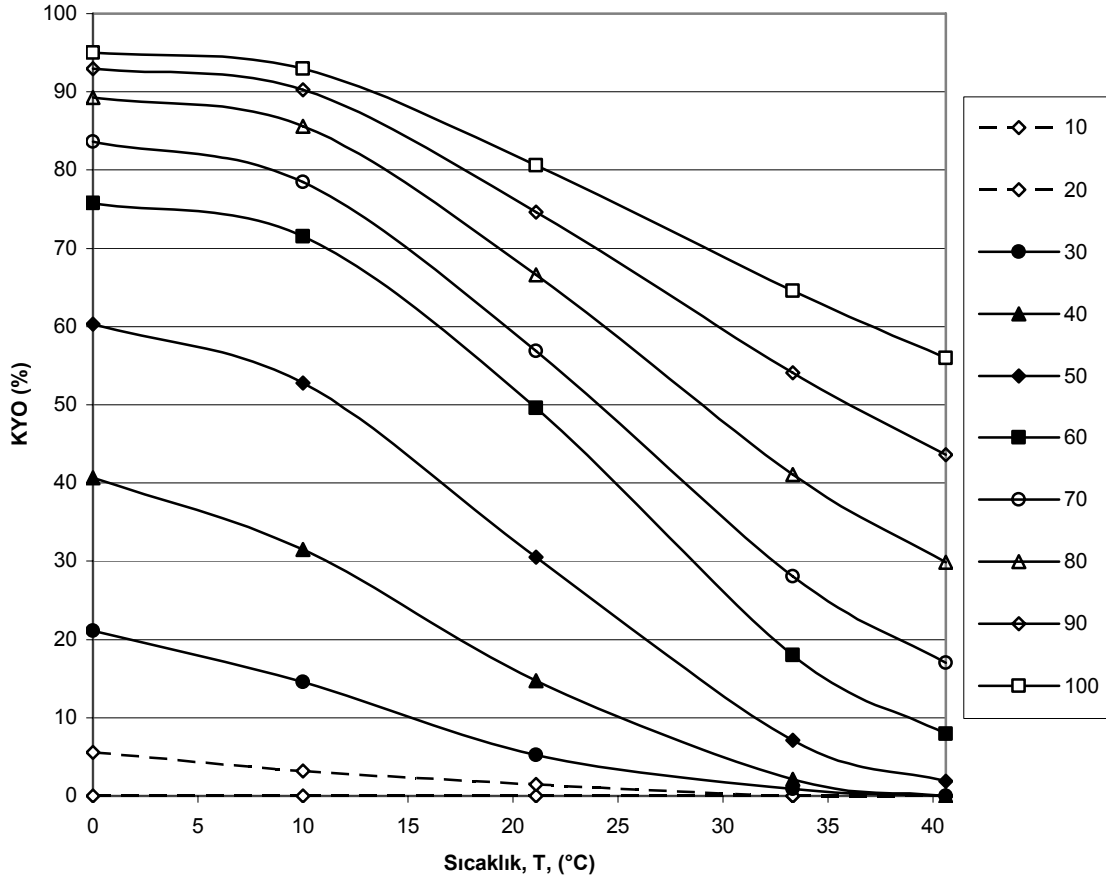


Şekil 4.37 180°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki (%) değişimler

Çizelge 4.39'dan görüldüğü gibi tepkime sırasında yağ oldukça hızlı bir şekilde doymurulmuş ve alınan son örneğin kama noktası 54,1°C olarak tespit edilmiştir. Alınan ilk örnek tüm sıcaklıklarda tamamen sıvı nitelik taşırken diğer 9 yağ örnekleri 21,1°C'de değişik oranlarda katı yağ içermiştir. 33,3°C'de alınan son 8 yağ örnekleri katı değişik oranlarda katı yağ içerirken, 40,6°C'de bunların sayısı 5 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.38'de ise hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içerikleri grafiği verilmiştir.

Çizelge 4.39 180°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	20	16,6	5,6	3,2	1,5	0,0	0,0
3	30	25,1	21,1	14,6	5,2	0,9	0,0
4	40	30,6	40,7	31,5	14,7	2,1	0,0
5	50	36,2	60,3	52,8	30,5	7,1	1,9
6	60	42,6	75,8	71,5	49,6	18,0	7,9
7	70	45,1	83,6	78,5	56,9	28,1	17,0
8	80	48,6	89,3	85,6	66,6	41,1	29,9
9	90	51,0	93,0	90,3	74,6	54,1	43,6
10	100	54,1	95,0	93,0	80,6	64,6	56,0



Şekil 4.38 180°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

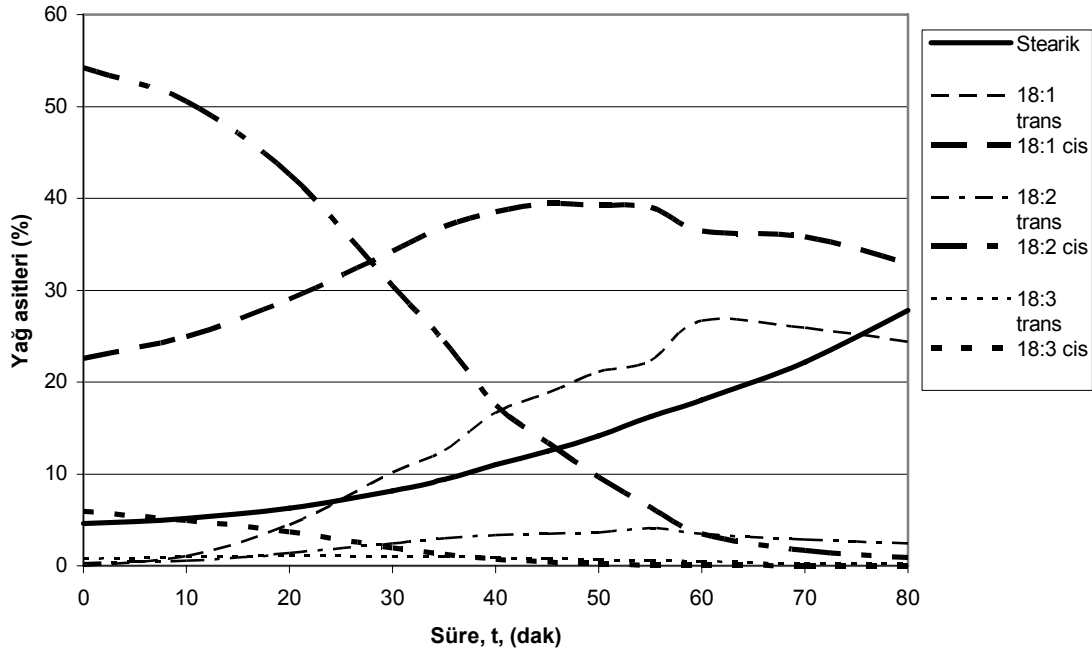
1000 devir/dak karıştırma hızındaki hidrojenasyon

Hidrojenasyonu izlemek amacıyla tepkimenin farklı periyotlar sonunda alınan örneklere ait stearik asit izomer yağ asitleri oranları ile iyot sayıları Çizelge 4.40'da, katı yağ oranları ile kayma noktaları Çizelge 4.41'de verilmiştir

Çizelge 4.40 180°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait 18 karbonlu doymuş yağ asitleri ile doymamış yağ asitlerinin cis trans ve konjuge formlarının oranları (%) ve iyot sayıları (İ.S.)

Süre (dak)	0	10	20	30	35	40	45	50	55	60	70	80
18:0	4,62	5,19	6,28	8,18	9,38	10,99	12,44	14,14	16,23	18,05	22,19	27,79
18:1 tr	0	1,08	4,45	10,15	12,56	16,63	18,80	21,10	22,32	26,71	25,94	24,42
18:1 cis	22,55	24,96	29,02	34,23	36,94	38,53	39,45	39,26	39,01	36,43	35,84	32,96
18:2 tr	0,31	0,59	1,40	2,44	2,99	3,35	3,45	3,61	4,10	3,45	2,84	2,44
18:2 cis	54,23	50,51	42,57	30,45	24,37	17,47	13,40	9,65	6,33	3,51	1,65	0,93
18:3 tr	0,79	1,00	1,13	1,04	1,08	0,94	0,77	0,69	0,59	0,51	0,24	0,20
18:3 cis	5,94	4,92	3,69	1,93	1,25	0,68	0,39	0,20	0,10	0,05	0,00	0,00
Toplam tr	1,38	3,15	7,17	13,98	16,78	21,03	23,08	25,48	27,09	30,67	29,02	27,06
KLA	0,28	0,48	0,19	0,35	0,15	0,11	0,06	0,08	0,07	0,00	0,00	0,00
İ.S.	133,2	128,4	119,0	104,5	97,2	88,8	83,3	78,1	73,5	68,6	62,2	56,3

Çizelge incelendiğinde, stearik asidinin oranı tepkimenin 80nci dakikasında %4,62'den %27,79'a kadar yükseldiği, toplam trans yağ asitlerinin oranında ise 60 dakikada %1,38'den %30,67'e kadar artış gösterip daha sonra düşmeye başlamıştır ve 80 dakikanın sonunda %27,06 olarak belirlenmiştir. Yağın iyot sayısı 40nci dakikanın sonunda 88,8 olarak tespit edilip, 80nci dakikanın sonunda 56,3'e kadar düşmüştür. 18:1 cis yağ asitlerinin oranında 40nci dakikaya kadar bir artış görülürken bu değer %39,45'e kadar ulaştıktan sonra azalmaya başladığı ve tepkimenin sonunda %32,96'ya kadar azalmıştır. Bununla birlikte, 18:3 yağ asitleri 80 dakikada hemen hemen tamamen doyurulurken 18:2 yağ asitlerinin oranı %3,37 olarak tespit edilmiştir. Konjuge 18:2 yağ asitlerinin oranı ise en fazla 10ncu dakikada %0,48 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.39'de verilen grafikte stearik asit ile 18 karbonlu cis ve trans yağ asitlerinde zamana karşı oluşan değişimler gösterilmiştir.

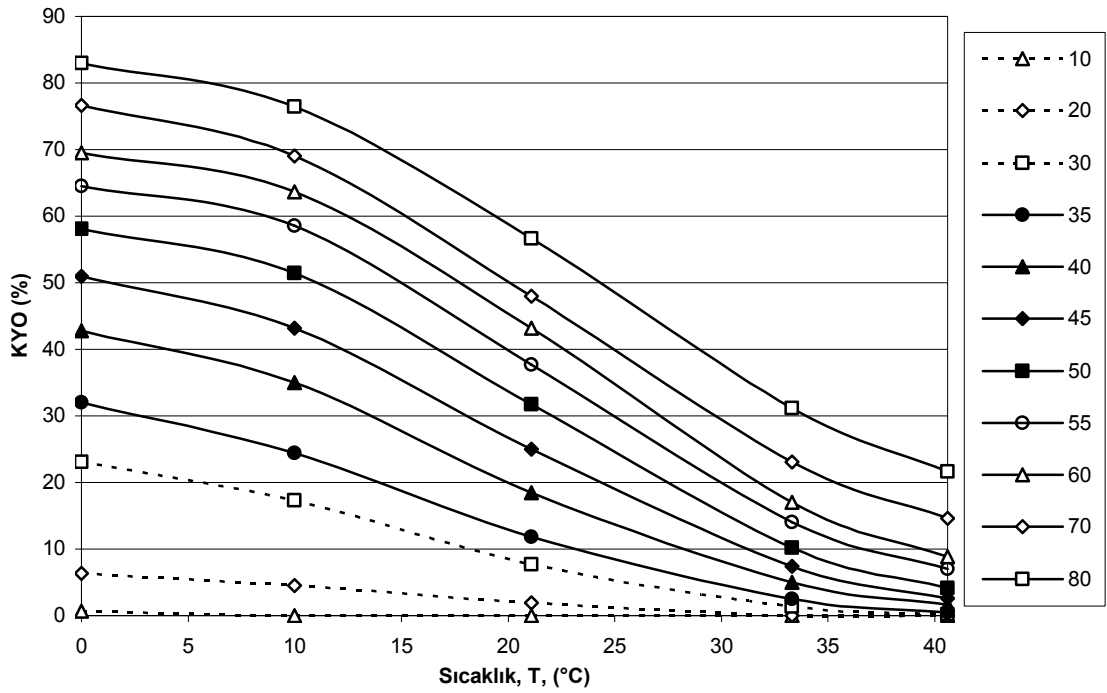


Şekil 4.39 180°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait stearik asit ile 18 karbonlu doymamış yağ asitlerinin cis ve trans oranlarındaki (%) değişimler

Çizelge 4.41'den görüldüğü gibi tepkime sırasında yağ oldukça hızlı bir şekilde doyurulmuş ve alınan son örneğin kama noktası 46,5°C olarak tespit edilmekle birlikte Bu örneğe ait N değerleri sırasıyla 83,0 , 76,4 , 56,6 , 31,2, 21,6 olarak saptanmıştır. Bunun yanı sıra tepkimenin 20 ile 30ncü dakikalarında yağın kayma noktası 20,5°C'ten 32,0'a kadar yükselmiş ve kayma noktalarındaki daha sonraki artışlar 2°C'yi aşmamıştır. Fakat KYO değerlerindeki artışlar arasında benzerlik göstermiştir. Şekil 4.40'da ise hidrojenasyon sırasında elde edilen yağların katı yağ içerikleri grafiği verilmiştir.

Çizelge 4.41 180°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklerin KYO değerleri ve kayma noktaları (K.N.)

Örnek No:	Süre (dak)	K.N. (°C)	KYO Değerleri (%)				
			N ₀	N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	N _{40,6}
1	10	<15	0,7	0	0	0	0
2	20	20,5	6,3	4,5	1,9	0	0
3	30	32,0	23,1	17,3	7,7	1,3	0,2
4	35	35,0	32,0	24,4	11,8	2,5	0,5
5	40	37,5	42,8	35,0	18,5	5,0	1,6
6	45	38,6	51,0	43,2	25,0	7,4	2,6
7	50	39,1	58,1	51,4	31,7	10,2	4,1
8	55	41,0	64,5	58,6	37,7	14,0	7,0
9	60	42,8	69,5	63,7	43,2	17,0	8,8
10	70	44,5	76,6	69,0	48,0	23,1	14,6
11	80	46,5	83,0	76,4	56,6	31,2	21,6



Şekil 4.40 180°C, 3 bar H₂ basıncı altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon denemesinde alınan örneklere ait KYO grafiği

4.3 Farklı Koşullar Altında Gerçekleşen Hidrojenasyon Tepkimelerine ait Seçicilik Değerleri

Hidrojenasyon tepkimelerine ait seçicilik değerlerini bulmak için her yağ asidinin birinci derece kinetik yasalarına göre tepkimeye katıldığı kabul ederek hesaplanmıştır. Çizelge 4.42’de hidrojenasyon tepkimelerine ait S_{32} ve S_{21} seçicilik değerleri verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, Nysosel katalizörüne ait S_{32} değerlerinin tüm tepkimelerde genellikle 1 ile 2 arasında değiştiği görülmektedir. Buna karşın S_{21} değerinin tepkime koşullarına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla S_{21} seçicilik de artmaktadır. Örneğin, 3 bar hidrojen basıncı ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan denemelerde tepkime sıcaklığın 150°C’den 180°C’ye kadar yükselmesiyle yağın iyot sayısı 80 civarında olduğunda S_{21} değeri 4,96’dan 7,31’e kadar yükselmiştir. Hidrojen basıncı 1 bar ve karıştırma hızı 500 devir/dak olan denemelerde sıcaklığın 165°C’den 180°C’ye artmasıyla 110 civarındaki iyot sayısında S_{21} değeri 7,19’dan 12,42’ye kadar artmıştır. Buna karşın hidrojen basıncı ve karıştırma hızındaki artışlar S_{21} seçicilik değerlerinin düşürdüğü görülmüştür. Örneğin, 180°C ve 750 devir/dak karıştırma hızındaki denemelerde hidrojene edilen yağ yaklaşık 80 iyot sayısında olduğunda, hidrojen basıncı 1 bar’dan 3 bar’a yükselmesiyle S_{21} değeri 11,88’den 10’a kadar düşmüştür. Tepkime sıcaklığı 180°C ve hidrojen basıncı 3 bar olan tepkimelerde, karıştırma hızının 500 devir/dak’dan 1000 devir/dak’ya yükselmesiyle, iyot sayısı 80 civarındaki S_{21} değerini 13,4’den 7,98’e kadar azaltmıştır.

Çizelge 4.42 Hidrojenasyon tepkimelerine ait S₃₂ ve S₂₁ seçicilik değerleri ve iyot sayıları

Tepkime koşulları	Örnek no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
150°C 1 bar H ₂ 500 devir/ dak	İyot Sayısı	133,2	132,7	132,4	131,9	131,4	130,9	130,1	128,9	126,6	124,2	
	S ₃₂	-	-	2,16	2,89	2,88	3,33	2,92	2,28	2,48	1,81	
	S ₂₁	-	-	1,13	1,55	1,75	1,89	1,75	2,30	2,70	3,56	
150°C 1 bar H ₂ 750 devir/ dak	İyot Sayısı	132,5	132,2	132,1	131,9	131,5	130,9	130,1	128,7	126,7	124,0	
	S ₃₂	3,16	2,70	2,23	1,96	1,80	2,30	4,46	2,10	1,76	1,40	
	S ₂₁	0,81	0,75	1,00	1,05	1,12	1,55	0,89	2,06	2,51	2,91	
150°C 2 bar H ₂ 500 devir/ dak	İyot Sayısı	132,7	132,1	131,5	131,0	130,1	129,6	128,5	126,4	123,4	119,9	
	S ₃₂	-	1,25	2,07	2,05	2,20	2,15	2,50	1,70	1,60	1,53	
	S ₂₁	-	1,37	1,59	1,61	1,78	1,89	2,08	3,12	3,25	4,34	
150°C 2 bar H ₂ 750 devir/ dak	İyot Sayısı	132,4	131,9	131,4	130,9	130,3	129,5	128,5	127,0	123,9	121,9	
	S ₃₂	2,80	2,21	2,78	2,26	2,60	1,95	1,92	1,53	1,42	1,43	
	S ₂₁	0,92	1,51	1,53	1,51	1,44	1,74	1,94	2,15	2,66	2,73	
150°C 3 bar H ₂ 500 devir/ dak	İyot Sayısı	132,4	131,5	130,5	129,5	127,9	124,8	121,5	117,6	113,3	108,7	
	S ₃₂	-	3,57	2,69	2,32	2,11	1,52	1,57	1,48	1,53	1,78	
	S ₂₁	-	1,38	1,55	1,88	2,49	2,82	3,25	3,98	4,51	4,76	
150°C 3 bar H ₂ 750 devir/ dak	İyot Sayısı	131,8	131,1	129,9	128,7	127,5	124,6	121,2	117,2	112,3	106,3	
	S ₃₂	2,67	5,56	3,11	3,13	2,35	1,62	1,35	1,12	1,22	1,24	
	S ₂₁	1,08	1,27	1,48	1,63	1,92	2,27	2,56	2,91	3,54	3,95	
150°C 3 bar H ₂ 1000 devir/ dak	İyot Sayısı	131,2	126,3	117,6	106,9	96,1	87,4	78,4	74,1	70,8		
	S ₃₂	1,67	1,17	1,33	1,34	1,38	1,33	1,30	1,26	1,21		
	S ₂₁	3,63	2,51	2,75	3,55	4,30	4,96	5,41	5,63	5,78		
165°C 1 bar H ₂ 500 devir/ dak	İyot Sayısı	132,1	131,2	130,5	128,9	125,8	122,0	118,1	114,3	109,7	105,5	
	S ₃₂	-	3,16	2,20	1,58	1,37	1,28	1,42	1,50	1,48	1,40	
	S ₂₁	-	1,34	2,22	3,32	4,20	4,63	5,77	6,26	7,19	7,78	
165°C 1 bar H ₂ 750 devir/ dak	İyot Sayısı	132,0	131,4	130,1	127,7	123,8	118,6	112,5	104,4	99,6	94,9	
	S ₃₂	1,31	2,25	1,76	1,44	1,54	1,28	1,41	1,39	1,35	1,45	
	S ₂₁	1,37	1,49	2,15	3,09	4,14	4,75	5,58	6,50	7,24	7,57	
165°C 2 bar H ₂ 500 devir/ dak	İyot Sayısı	131,2	130,3	129,7	127,6	124,4	119,9	114,9	109,3	103,6	97,7	
	S ₃₂	2,34	2,31	2,22	2,31	1,04	1,17	1,20	1,25	1,29	1,34	
	S ₂₁	1,31	1,57	1,46	2,35	3,20	3,85	4,67	5,53	6,28	7,11	
165°C 2 bar H ₂ 750 devir/ dak	İyot Sayısı	130,1	130,3	129,2	125,4	120,5	113,6	106,0	98,1	89,7	81,4	
	S ₃₂	2,43	2,96	1,92	1,38	1,30	1,33	1,38	1,40	1,40	1,31	
	S ₂₁	1,57	1,33	2,10	3,08	4,01	4,76	5,51	6,37	7,33	8,06	
165°C 3 bar H ₂ 500 devir/ dak	İyot Sayısı	130,9	130,1	127,7	123,8	118,8	113,4	108,1	101,1	93,2	86,3	
	S ₃₂	2,32	1,94	1,96	1,48	1,15	1,18	1,21	1,25	1,14	1,25	
	S ₂₁	1,22	1,48	2,13	2,94	3,70	4,56	5,63	6,51	7,42	7,91	

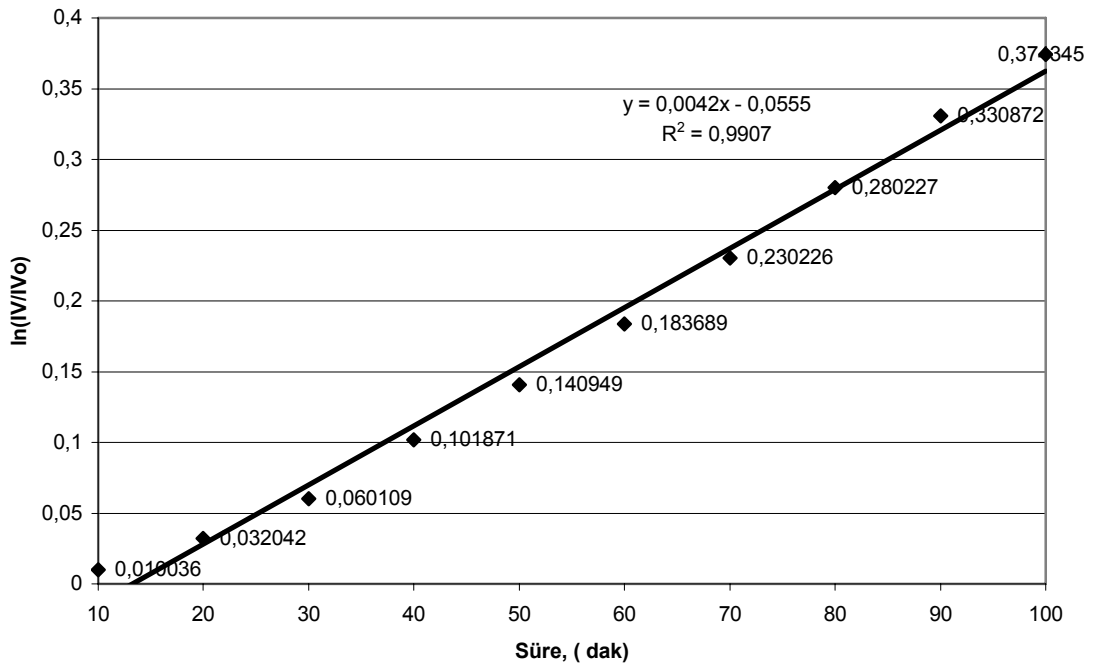
Çizelge 4.42 Hidrojenasyon tepkimelerine ait S₃₂ ve S₂₁ seçicilik değerleri ve iyot sayıları (devamı)

165°C 3 bar H ₂ 750 devir/ dak	İyot Sayısı	130,8	130,2	127,8	123,1	116,0	107,0	97,2	87,9	79,5	73,0	
	S ₃₂	2,41	1,64	1,25	1,71	1,37	1,31	1,31	1,29	1,25	1,24	
	S ₂₁	1,52	1,60	2,25	3,09	3,83	4,70	5,63	6,60	7,16	7,42	
180°C 1 bar H ₂ 500 devir/ dak	İyot Sayısı	131,9	129,0	125,4	120,3	115,7	110,8	105,8	100,6	95,7	91,6	
	S ₃₂	-	1,20	1,49	1,54	1,62	1,64	1,69	1,76	1,72	1,82	
	S ₂₁	-	3,37	5,73	7,46	9,75	12,42	14,71	15,20	16,37	16,95	
180°C 1 bar H ₂ 750 devir/ dak	İyot Sayısı	131,4	127,5	120,3	112,0	103,4	94,9	86,3	80,0	72,5	65,4	
	S ₃₂	2,05	1,58	1,51	1,39	1,41	1,41	1,30	1,35	1,14	-	
	S ₂₁	2,01	4,80	7,35	8,69	13,61	13,08	13,08	11,88	11,45	-	
180°C 2 bar H ₂ 500 devir/ dak	İyot Sayısı	130,5	125,3	119,5	113,6	108,0	102,4	94,5	86,1	79,6	73,6	
	S ₃₂	1,24	1,51	1,50	1,61	1,66	1,73	1,70	1,74	1,81	1,66	
	S ₂₁	2,28	5,21	8,06	9,97	12,13	14,27	16,12	16,50	16,17	14,11	
180°C 2 bar H ₂ 750 devir/ dak	İyot Sayısı	130,7	123,3	113,9	101,7	90,5	79,6	69,8	63,3	58,3	53,3	
	S ₃₂	1,40	1,55	1,39	1,36	1,37	1,28	1,32	1,19	1,07	1,04	
	S ₂₁	2,30	6,24	8,14	9,16	10,37	10,52	9,55	9,19	8,25	7,51	
180°C 3 bar H ₂ 500 devir/ dak	İyot Sayısı	129,9	123,4	116,8	106,8	96,0	85,2	75,4	66,5	59,3	53,1	
	S ₃₂	1,70	1,45	1,43	1,59	1,60	1,67	1,72	1,45	1,50	1,43	
	S ₂₁	2,48	5,06	8,11	10,87	13,39	13,92	13,43	11,59	9,16	7,89	
180°C 3 bar H ₂ 750 devir/ dak	İyot Sayısı	129,7	120,7	106,3	91,4	79,0	68,0	59,8	53,5	47,5	41,6	
	S ₃₂	1,80	1,35	1,34	1,31	1,26	1,17	1,16	1,15	-	-	
	S ₂₁	2,19	4,95	6,88	9,14	10,00	9,78	8,13	7,07	-	-	
180°C 3 bar H ₂ 1000 devir/ dak	İyot Sayısı	128,4	119,0	104,5	97,2	88,8	83,3	78,1	73,5	68,6	62,2	56,3
	S ₃₂	1,68	1,31	1,40	1,33	1,29	1,31	1,27	1,22	1,08	1,20	1,14
	S ₂₁	3,32	4,38	5,81	6,40	7,31	7,76	7,98	7,92	8,99	8,49	7,07

4.4 Farklı Koşullar Altında Gerçekleşen Hidrojenasyon Tepkimelerinin Reaksiyon Hız Sabitlerinin (k) ve Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

4.4.1 Genel reaksiyon hız sabitlerinin (k) hesaplanması

Genel reaksiyon hız sabitini (k) bulmak için, tepkimenin birinci dereceden kinetik yasalarına uygun bir şekilde gerçekleştiğini kabul ederek, $\ln(IV_0/IV_t) = \pm kt$ eşitliğinden, t zamanındaki iyot sayısına ait $\ln(IV_0/IV_t)$ 'nin t'ye karşı grafiği çizilmiş ve elde edilen doğru bu koşullar için k değerini vermiştir. Şekil 4.41'de örnek olarak 180°C, 1 bar hidrojen basıncı ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon tepkimesine ait k değerlerinin grafiği verilmiştir.



Şekil 4.41 180°C, 1 bar H₂ ve 500 devir/dak karıştırma hızında gerçekleşen hidrojenasyon sırasında iyot sayılarına ait $\ln(IV_0/IV_t)$ değerleri.

Şekil 4.41'den de görüldüğü gibi genel reaksiyon hız sabiti (k) 0,0042 dak⁻¹ ve korelasyon katsayısı (R^2)=99,07 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.43’de yapılan hidrojenasyon tepkimelerine ait reaksiyon hız sabitleri (k) ve korelasyon katsayıları (R^2) verilmiştir.

Çizelge 4.43 Hidrojenasyon tepkimelerine ait genel reaksiyon hız sabitleri (k) ve korelasyon katsayıları (R^2)

Tepkime koşulları			Reaksiyon hız sabiti (k) (dak^{-1})	Korelasyon katsayısı (R^2)
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	H_2 Basıncı (bar)	Karıştırma hızı (devir/dak)		
150	1	500	0,0007	0,8611
150	1	750	0,0006	0,8117
150	2	500	0,0010	0,8558
150	2	750	0,0009	0,8739
150	3	500	0,0022	0,9158
150	3	750	0,0023	0,8914
150	3	1000	0,0028	0,9784
165	1	500	0,0026	0,9415
165	1	750	0,0039	0,9319
165	2	500	0,0033	0,9210
165	2	750	0,0054	0,9194
165	3	500	0,0047	0,9424
165	3	750	0,0069	0,9412
180	1	500	0,0042	0,9907
180	1	750	0,0080	0,9881
180	2	500	0,0064	0,9813
180	2	750	0,0106	0,9939
180	3	500	0,0104	0,9862
180	3	750	0,0131	0,9972
180	3	1000	0,0125	0,9936

4.4.2 Aktivasyon enerjisi

Reaksiyonların gerçekleşmesi için ön koşul aktif komplekslerin oluşmasıdır. Bu oluşumlar için, her tepkimede farklı düzeyde olmak üzere ortama enerji verilmelidir. Bu enerjiye aktivasyon enerjisi denir. Genellikle reaksiyonlarda katalizör kullanılarak aktivasyon enerjilerinin düşürülmesi amaçlanır. Böylece tepkimeler daha az ekstrem koşullarda, yani daha düşük sıcaklık derecelerinde ve daha hızlı gerçekleşmektedir.

Araştırmada, aktivasyon enerjisinin hesaplanması için, Arrhenius eşitliğinden yararlanılmıştır.

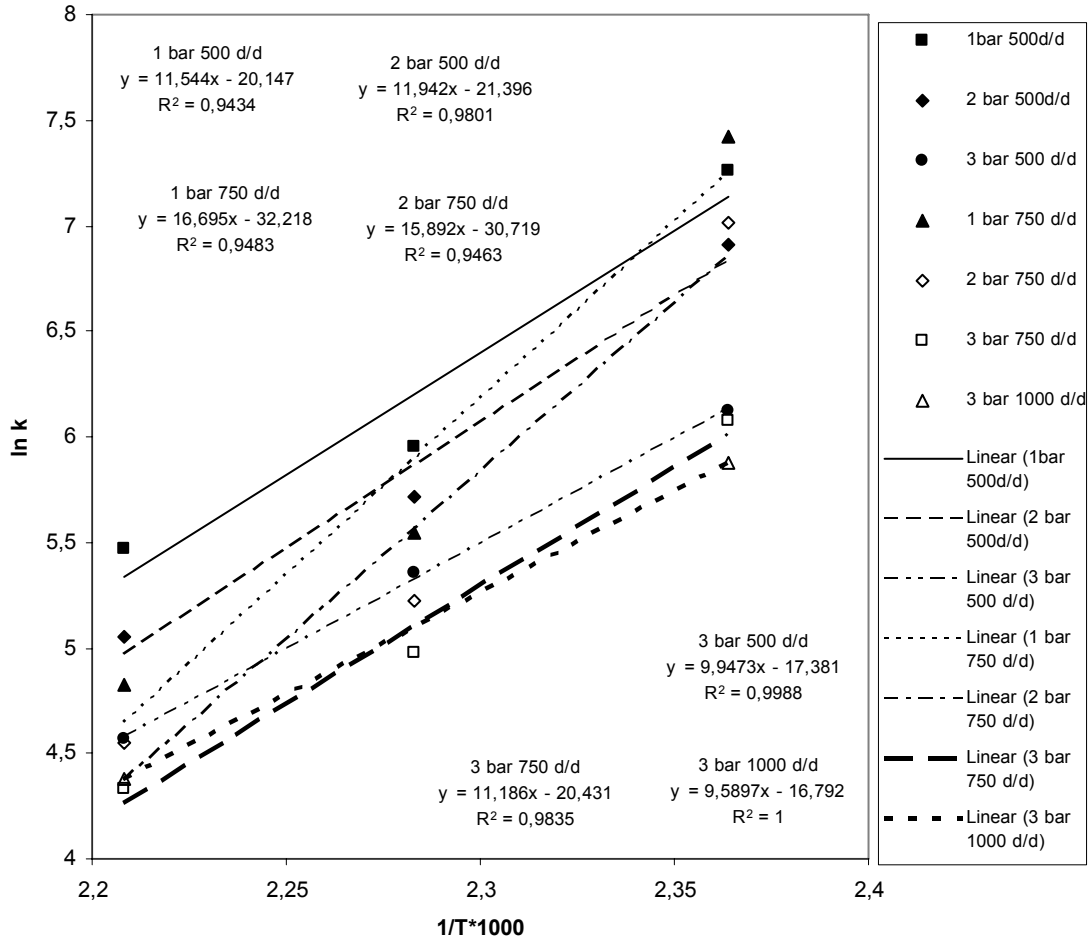
$$k=k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

E_a : aktivasyon enerjisi,

T : mutlak sıcaklık,

R : gaz sabiti: $8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol K.

Hidrojenasyon tepkimelerinin yürütüldüğü sıcaklık dereceleri ve bu sıcaklık derecelerinde elde edilen hız sabitlerinin naturel logaritma değerleri ($\ln k$) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.42). Şekil 4.42'den görüldüğü gibi, $1/T$ 'e karşı $\ln k$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, her tepkime için birer doğru elde edilmiştir. 1 bar H_2 ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan tepkimeler için korelasyon katsayısı (R^2) 0,9434 olarak hesaplanmıştır. Aynı karıştırma hızında fakat daha yüksek hidrojen basınçları (2 ve 3 bar) altında yapılan tepkimeler için bu değerler sırasıyla 0,9801 ve 0,9483 olarak bulunmuştur. 1 bar H_2 ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan tepkimeler için korelasyon katsayısı (R^2) 0,9988 olarak hesaplanmıştır. Aynı karıştırma hızında fakat daha yüksek hidrojen basınçları (2 ve 3 bar) altında yapılan tepkimeler için bu değerler sırasıyla 0,9463 ve 0,9835 olarak bulunmuştur. Bu doğruların eğimlerinin (E_a/R) aritmetik ortalaması 12399 olarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikten de aktivasyon enerjisi (E) değeri =103,08 kJ/mol K olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.42 Farklı koşullar altında gerçekleşen hidrojenasyon tepkimelerine ait aktivasyon enerjisi grafiği

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Araştırmada, rafine soya yağı %0,03 aktif nikel konsantrasyonu eşliğinde ve farklı tepkime koşullarında (sıcaklık, hidrojen basıncı ve karıştırma hızı), farklı sürelerde hidrojene edilmiştir. Tepkime sırasında oluşan trans yağ asitleri ile yağın değişen fiziksel özelliklerini tespit edebilmek için, tepkimeler süresince farklı aralıklarla alınan örneklerin genel ve izomer yağ asitleri dağılımları ile kayma noktaları ve katı yağ oranları izlenmiştir.

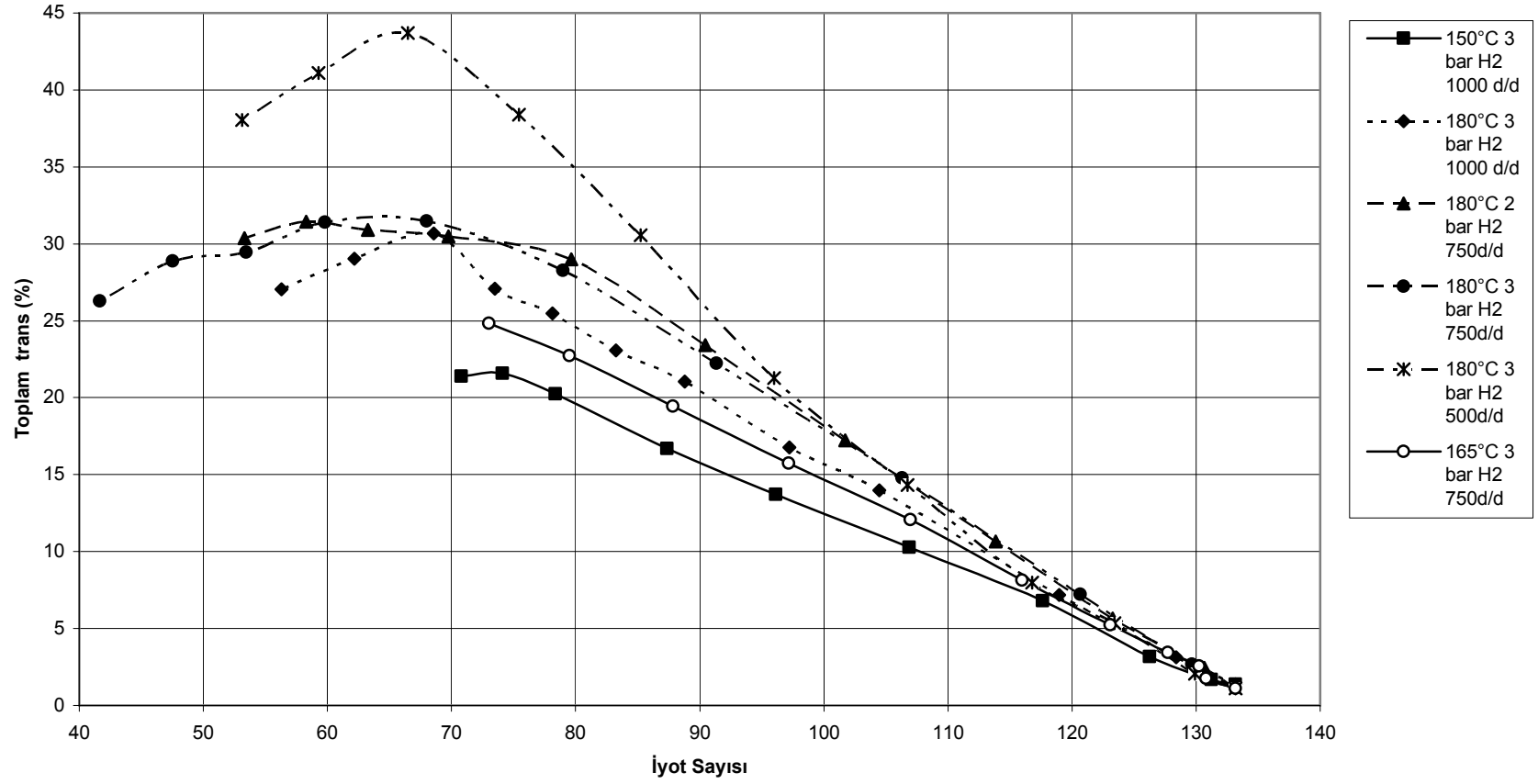
Analizler sonucunda, trans izomer oluşumunun iyot sayısına bağlı olduğu belirlenmiştir. Hidrojenasyon sırasında farklı parametreler uygulanmasına karşın, iyot sayısı düşerken trans yağ asiti oranının arttığı, belirli iyot sayısı aralığında ise en yüksek oranlara ulaştığı ve daha sonra azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 5.1).

Tepkime sıcaklığının yükselmesiyle yürütülen hidrojenasyonlarda trans yağ asitleri oluşumu artış göstermiştir. Örneğin, 3 bar hidrojen basıncı altında ve 1000 devir/dak karıştırma hızı ve 150°C’de yapılan tepkimede, toplam trans yağ asitleri oranı en fazla %21,4, sıcaklığın 180°C olduğu tepkimede ise söz konusu oranın ulaşabildiği en yüksek değer %30,67 olarak saptanmıştır. Buna karşın karıştırma hızı arttığında, tepkime sırasında trans izomeri oluşumunun baskılandığı tespit edilmiştir. Örneğin, 180°C ve 3 bar hidrojen basıncında yapılan hidrojenasyonda, karıştırma hızının 500 devir/dak’dan 750 devir/dak’ya artırılması, oluşabilecek en fazla toplam trans izomeri oranı %43,58’den %31,36’a düşürmüştür. Fakat, 180°C ve 3 bar hidrojen basıncında, 1000 devir/dak’lık karıştırma hızının uygulanmasında bu oranda önemli bir düşüş olmamış ve en fazla %30,67 oranında toplam trans izomeri elde edilebilmiştir. Buna göre, karıştırma hızının trans oluşumu üzerinde belirli oranda baskılayıcı bir etkisi olduğu söylenebilir. Hidrojen basıncının trans yağ asitleri oluşumu üzerinde artırıcı veya azaltıcı etkisi 500 devir/dak karıştırma hızının uygulandığı tepkimelerde net bir şekilde görülmezken, 750 devir/dak’lık karıştırma hızının uygulandığı ve 150 ile 165°C’lerde yapılan tepkimelerde basıncın yükselmesi ile birlikte oluşan trans izomerlerin miktarında azalma gözlenmiştir. Buna ilaveten, 180°C’de ve 750 devir/dak’daki tepkimelerde

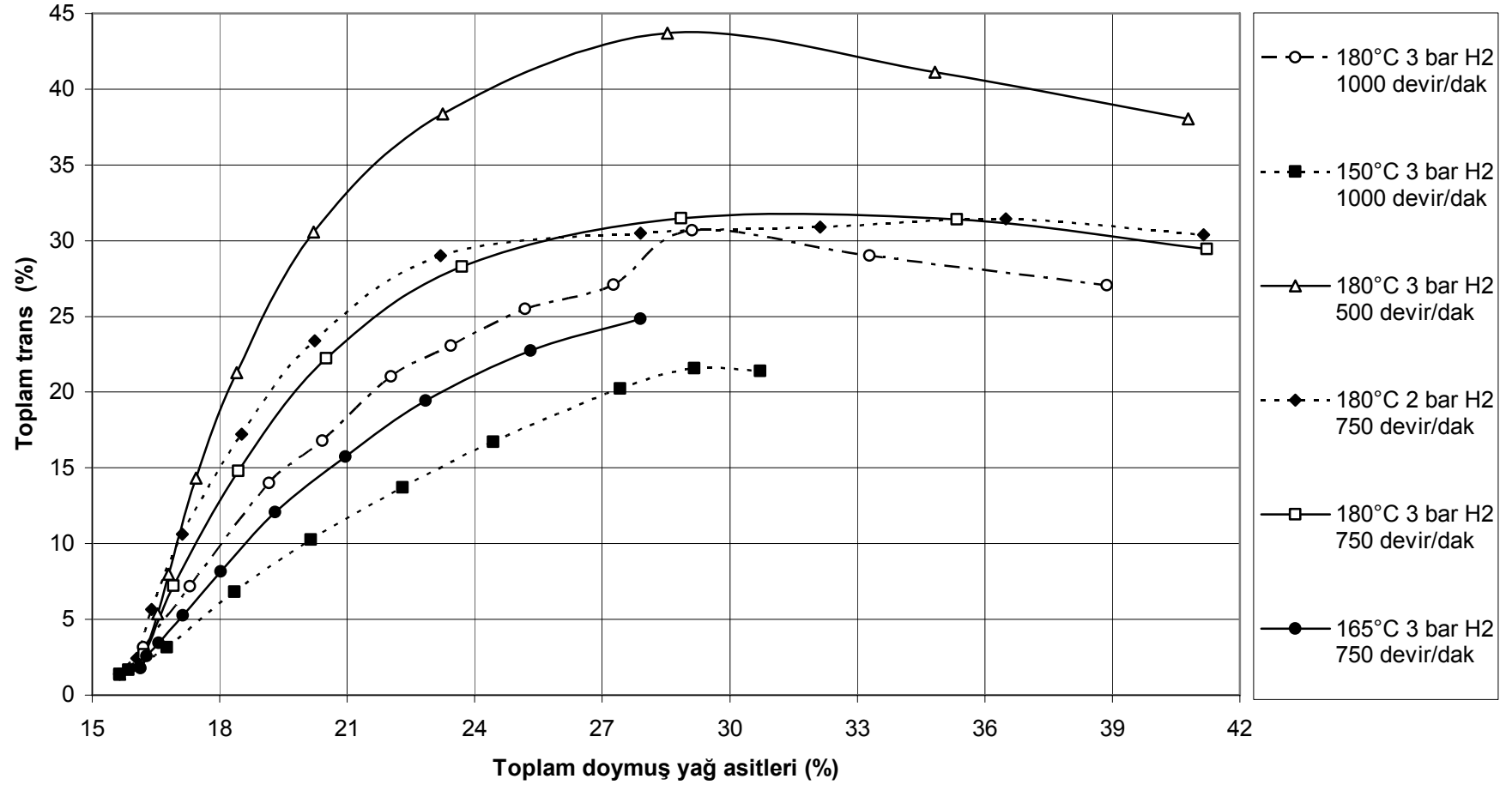
basıncın 1 bar'dan 2 bar'a yükselmesiyle oluşan toplam trans yağ asitleri miktarında önemli bir azalma meydana gelmiştir. Buna karşın aynı sıcaklıkta hidrojen basıncının 2 bar'dan 3 bar'a yükseltilmesi ise trans izomer oluşumu üzerine herhangi bir etki yaratmamıştır. Örneğin hidrojen basıncının 1 bar'dan 2 bar'a yükselmesiyle oluşan toplam trans izomerlerinin oranı en fazla yaklaşık olarak % 35'ten %30,5'e düşerken hidrojen basıncının 3 bar'a yükselmesiyle oluşan toplam trans izomerler oranları arasındaki fark %1'i aşmamıştır. Fakat, hidrojen basıncının trans izomerlerin oluşumuna etkisi, hidrojene yağların kayma noktaları kıyaslandığında bakıldığında, basıncın artışıyla daha yüksek kayma noktası ve daha düşük trans içeren yağların elde edildiği görülmektedir (Çizelge 5.3).

Hidrojenasyon koşullarına bağlı iyot sayısı düşmesiyle birlikte, olarak trans yağ asitlerinin oluşumu azalırken, doymuş yağ asitlerinin oluşumu artmaktadır. Şekil 5.2'de farklı tepkime koşulları altında gerçekleştirilen tepkimelerde, trans yağ asitlerin oranlarındaki değişim verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, bütün uygulamalarda toplam doymuş yağ asitlerinin yaklaşık %29'a ulaştığı noktada, oluşan trans asit toplamı da maksimum seviyelerine ulaşmıştır. Söz konusu noktalarındaki iyot değerleri 70-80 aralığındadır ve yapılan bir araştırmada söz konusu katalizörün (Nysosel 222) benzer aralıkta maksimum S_{21} seçicilik değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Çizmeci *et al.* 2005).

Yapılan analizler sonucu konjuge linoleik asit oranının hidrojenasyon sırasında genellikle %0,4-0,5'e kadar bir artış gösterdikten sonra azaldığı tespit edilmiştir. Materyal olarak kullanılan soya yağında KLA'nın %0,28 olarak bulunduğu göz önüne alınırsa, söz konusu artışların önemli düzeylerde olmadığı görülmektedir. Hidrojenasyon sırasında KLA'nın düşük oranlarda oluşmasının, seçilen tepkime koşullarından çok kullanılan katalizörün özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.1 Soya yağının değişik koşullarda yapılan hidrojenasyonu sırasında iyot sayısına karşı trans yağ asitleri oluşumu



Şekil 5.2 Soya yağının değişik koşullarda yapılan hidrojenasyonu sırasında toplam doymuş yağ asitlerine karşı trans yağ asitleri oluşumu

Tepkime sıcaklığı artışının birinci dereceden doyurma tepkime hızını arttırdığı tespit edilmiştir. Denemelerde en düşük sıcaklık olarak seçilen 150°C’de yapılan tüm reaksiyonlarla, 165°C, 1 bar H₂ basıncı ve 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan reaksiyonda, 100 dakika sonunda iyot sayısı 100’ün altına düşürülememiştir. Örneğin, 500 devir/dak karıştırma hızı, 1 bar H₂ altında ve 165°C’de 100 dakikalık tepkimenin sonunda alınan örneğin iyot sayısı 105,5 tir. Bu değer, aynı karıştırma hızı fakat 150°C ve 3 bar H₂ altında yapılan 100 dakikalık hidrojenasyon sonucu elde edilen yağın iyot sayısından (108,5) daha düşüktür. Aynı karıştırma hızında sıcaklığın 180°C’ye yükseltilmesiyle görülmemekle birlikte 750 devir/dak karıştırma hızı uygulandığında sıcaklıktaki her 15°C’lik artışın sonucu daha yüksek sıcaklıkta ve daha düşük hidrojen basıncı altında 100 dakikada elde edilen yağların iyot sayıları, daha düşük sıcaklıkta ve fakat daha yüksek basınç altında yürütülen 100 dakikalık tepkimenin sonucu yağların iyot sayılarından daha düşük oldukları belirlenmiştir.

Sıcaklığın yanında, karıştırma hızının artışıyla da tepkimenin hızlandığı tespit edilmiştir. Karıştırma hızının artmasıyla yağın iyot sayısı düşüşü üzerinde, özellikle 150°C’deki uygulamaların pek etkisi olmamıştır. Örneğin 150°C ve 3 bar hidrojen basıncı altında yürütülen tepkimelerde, 500 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyonun 100. dakikasında yağın iyot sayısı 108,7 iken, 750 devir/dak karıştırma hızında yürütülen tepkimenin 100. dakikasında elde edilen değer ise 106,3’tür. Buna karşın, 1000 devir/dak karıştırma hızında gerçekleştirilen hidrojenasyonun 120. dakikasında alınan örneğin iyot sayısı sadece 117,6 olarak saptanmıştır. Bilindiği gibi, karıştırma hızı artışının kütle transferini hızlandırmasından dolayı tepkimeyi de hızlandırması gerekmektedir. Ancak 1000 devir/dak karıştırma hızında gerçekleştirilen reaksiyonda daha yavaş doyma tepkimesi meydana gelmiştir.

Alınan yağ örneklerinin fiziksel özelliklerinden olan kayma noktalarındaki artışlar ise iyot sayısındaki değişimlerden farklı olarak, tepkime sıcaklığı ve basıncın yükseltilmesinde olduğu gibi, karıştırma hızının yükseltilmesiyle de hızlanmaktadır. Örneğin 150°C 3 bar hidrojen basıncı altında karıştırma hızının 500 devir/dak’dan 750 devir/dak’ya yükseltilmesiyle 100 dakikalık sürenin sonunda alınan yağın kayma noktası 17,1°C’den 17,6°C’ye kadar yükselirken, karıştırma hızının 1000 devir/dak

olarak uygulandığı tepkimenin 80. dakikasında alınan örneğin kayma noktası 17,6°C olarak saptanmıştır. Şekil 5.3’de bazı tepkimeler sırasında alınan örneklerin sahip oldukları kayma noktalarının, iyot sayıları ile ilişkisi gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, farklı karıştırma hızlarının etkisiyle aynı kayma noktasına daha yüksek iyot sayılarında ulaşmak mümkündür. Uygulanan hidrojen basıncının artışıyla da birim zamanda ve daha yüksek iyot sayılarında, daha yüksek kayma noktalarına sahip yağların elde edilmiştir, ancak, bu etkinin çok fazla olduğu söylenemez ve çoğu zaman kayma noktası 30°C’nin üzerine çıktıktan sonra bu etkinin hemen hemen kaybolduğu görülmektedir.

Hidrojene edilen yağların farklı ergime niteliklerine sahip olmaları, koşullara bağlı olarak doyurulma tepkimelerinin ve trans izomeri oluşumunun, yağın trigliseritlerindeki belirli pozisyonlarında farklı hızlarda gerçekleştiği düşüncesini ortaya koymaktadır. Çizelge 5.1’de farklı tepkime koşulları altında elde edilen ve kayma noktaları 40°C’nin üzerinde olan yağ örneklerinin iyot sayıları ve 18 karbonlu yağ asitlerinin yüzde oranları verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi, 180°C, 3 bar hidrojen basıncı ve 750 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyondan elde edilen ve 46,5°C’lik kayma noktasına sahip bir yağın iyot sayısı ve toplam trans asit içerikleri sırasıyla 56,3 ile %27,06’dır. Aynı tepkimede, 18:0, 18:1, 18:2 ve 18:3 yağ asitlerinin oranları da sırasıyla %27,97, %57,38, %3,37 ve %0,2 olarak belirlenirken, aynı hidrojen basıncında fakat 150°C’de ve 1000 devir/dak karıştırma hızında yapılan hidrojenasyon tepkimesi sırasında alınan yağ örneği ise 70,8 iyot sayısı ile %21,41 toplam trans yağ asitiyle birlikte, %19,61 18:0, %57,58 18:1, %10,77 18:2 ve %0,73 18:3 oranlarına sahiptir.

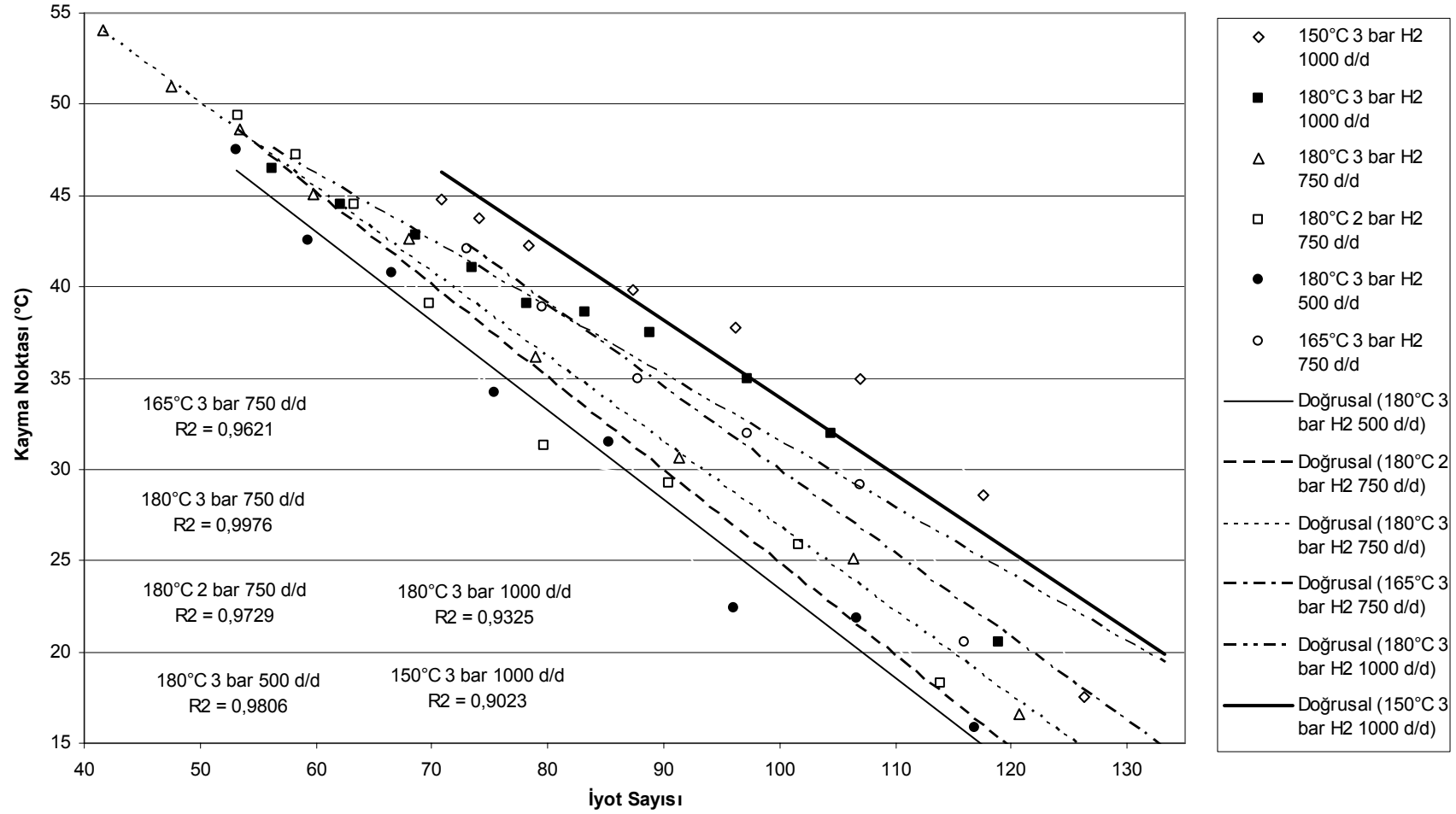
Çizelge 5.1 Farklı tepkime koşulları altında elde edilen yağ örneklerine ait kayma noktaları (K.N.), iyot sayıları (İ.S.) ve 18 karbonlu yağ asitleri oranları (%)

Tepkime koşulları			İşlem süresi (dak)	K.N. (°C)	18 karbonlu yağ asitlerinin oranları (%)						Toplam trans (%)	İ.S.
T (°C)	P _{H2} (bar)	KH (devir/dak)			18:0	18:1 tr	18:1 cis	18:2 tr	18:2 cis	18:3		
180	1	750	100	43,4	18,77	29,27	35,44	4,97	0,27	0	34,24	65,4
150	3	1000	240	43,4	16,37	14,55	41,21	4,89	10,63	1,05	20,25	78,4
180	3	500	100	47,5	29,54	36,17	20,97	1,77	0,14	0,04	37,97	53,1
180	2	750	90	47,2	25,39	28,40	31,55	2,82	0,42	0,23	31,45	58,3
180	3	1000	80	46,5	27,97	24,42	32,96	2,44	0,93	0,20	27,06	56,3
150	3	1000	280	46,0	19,61	17,53	40,05	3,24	7,53	0,73	21,41	70,8
180	3	500	90	42,5	23,69	38,26	23,68	2,68	0,24	0,06	40,99	59,3
180	3	750	60	42,6	17,69	26,91	37,32	4,06	2,22	0,41	31,36	68,0
165	3	750	100	42,1	16,80	20,58	40,07	3,65	6,92	0,68	24,79	73,0

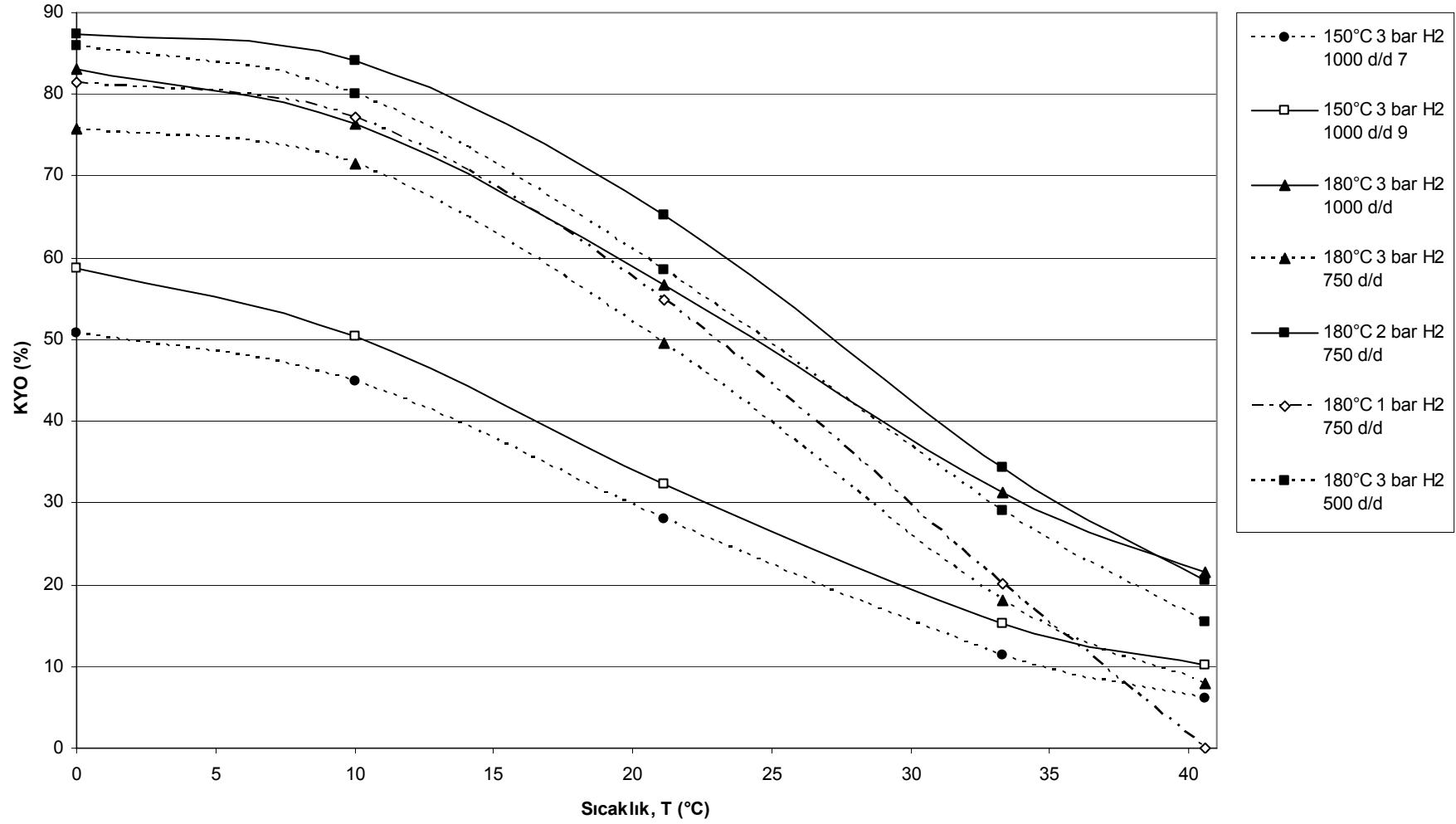
* P_{H2} :hidrojen basıncı, KH: karıştırma hızı

Diğer taraftan, bu sonuçların ergime özellikleri üzerine etkisini daha detaylı görebilmek amacıyla, Şekil 5.4’de KYO grafikleri verilmiştir. Buna göre, farklı tepkime koşullarında elde edilen örneklerin katı yağ içerikleri 21,1°C sıcaklığa kadar birbirine paralellik gösterken, bu sıcaklıktan sonra KYO kurvelerindeki paralellikte sapmalar gözlenmiştir. Bu sonuçların, özellikle yüksek sıcaklıklarda basınç ve karıştırma hızının artışıyla trans yağ asidi oluşumunun baskılanması, buna karşın reaksiyon hızının artışıyla beraber yağ asitlerinde tam doyumunun artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucu, hidrojenasyon tekniğiyle tek çeşit yağ kullanılarak farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip yağların üretilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Çizelge 5.2’de, tez çalışması kapsamında elde edilen bazı yağlar ile Türkiye’de satılan ve gerek hidrojenasyon, gerekse interesterifikasyon ve paçallama teknikleriyle elde edildiği düşünülen margarinlerin fiziksel özellikleri (kayma noktası ve KYO değerleri) ile içerdikleri toplam trans izomerleri verilmiştir. Çizelge 5.3’de ise bazı ticari spread margarinlerin KYO değerleriyle birlikte, araştırmada elde edilen hidrojene yağların kayma noktaları, KYO değerleri ve toplam trans izomerleri ve iyot sayıları verilmiştir.



Şekil 5.3 Bazı hidrojenasyon tepkimelerinde iyot sayısına karşı yağın kayma noktasındaki artışlar



Şekil 5.4 Farklı tepkime koşulları altında elde edilen yağ örneklerine ait katı yağ oranları (KYO)

Çizelge 5.2 Farklı tepkime koşullarında yapılan tepkimelerden elde edilen bazı hidrojene yağlar ile bazı ticari margarinlere ait kayma noktaları (K.N.), KYO değerleri ve toplam trans içerikleri

Tepkime koşulları			İşlem süresi (dak)	K.N. (°C)	KYO değerleri (%)			Toplam trans(%)
Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Karıştırma hızı (devir/dak)			N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}	
Bazı ticari margarinler (stick)*				34-37,5	40,6-59,1	22,0-35,8	4,4-7,2	18,0-37,8
165	3	500	100	36,4	38,0	20,0	4,6	23,8
180	2	500	90	32,6	51,5	27,9	4,7	35,9
180	3	500	70	34,2	57,8	34,1	7,5	38,2
165	2	750	100	37,1	43,6	24,5	6,5	23,0
165	3	750	90	38,9	47,0	28,0	8,7	24,8
180	1	750	80	35,6	55,3	31,6	6,9	30,5
180	3	750	50	36,2	52,8	30,5	7,1	28,1
180	3	1000	45	38,6	43,2	25,0	7,4	23,1
150	3	1000	210	39,8	34,7	20,4	7,8	16,7
150	3	1000	240	42,3	45,0	28,1	11,4	20,3

*limit değerler belirtilmiştir (Tekin *et al.* 2002)

Çizelge 5.3 Farklı tepkime koşullarında yapılan tepkimelerden elde edilen bazı hidrojene yağlar ile bazı ticari margarinlere* ait kayma noktaları (K.N.), KYO değerleri, toplam trans içerikleri ve iyot sayıları (İ.S.)

Tepkime koşulları			İşlem süresi (dak)	K.N. (°C)	KYO değerleri (%)			Toplam trans (%)	İ.S.
T (°C)	P _{H2} (bar)	KH (devir/dak)			N ₁₀	N _{21,1}	N _{33,3}		
Bazı ticari margarinler (spread)**			-	-	10,0-18,0	4,4-8,0	0,9-1,7	5,3-14,5	-
150	3	750	90	26,9	10,3	4,5	1,2	7,3	112,3
165	3	750	60	29,1	14,7	6,6	1,1	11,9	107,0
180	3	750	30	25,1	14,6	5,2	0,9	14,5	106,3
180	3	1000	30	32,0	17,3	7,7	1,3	14,0	104,5
180	1	750	50	23,9	17,3	6,1	0,1	16,8	103,4
165	2	750	70	27,6	15,3	6,6	1,0	13,1	106,0
165	1	500	100	21,9	15,0	3,8	0,6	15,8	105,5
165	2	500	90	22,1	16,9	7,0	1,0	15,4	103,6
165	3	500	70	24,6	13,0	5,3	0,4	13,0	108,1

* hidrojene soya yağı (HSBO) ile soya yağının (SBO) paçallama (%30 HSBO/%70 SBO) yöntemiyle üretilmiştir (Eller *et al.* 2005)

** limit değerler belirtilmiştir

Hidrojenasyon tepkimeleri sırasında, iyot sayısına bağılı olarak reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Çizelge 5.4’de tepkime parametrelerine ait hesaplanan genel reaksiyon hız sabitlerinin aritmetik ortalamaları (k') verilmiştir. Yapılan incelemeler sonucu genel reaksiyon hız sabitlerinin işlem koşullarına göre değiştiği belirlenmiştir. Örneğin 150°C’de yapılan tepkimelerin k' değeri 0,0015 dak⁻¹ olarak belirlenirken 180°C’deki tepkimeler için söz konusu olan değer 0,00931 dak⁻¹’dir. 1 bar H₂ altında gerçekleştirilen işlemlere ait ortalama genel reaksiyon hız sabiti 0,00333 dak⁻¹ iken, 2 ve 3 bar H₂ altındaki tepkimelere ait değerler ise sırasıyla 0,00460 dak⁻¹ ve 0,00686 dak⁻¹ ‘dir. Uygulana farklı karıştırma hızlarında (500, 750 ve 1000 devir/dak) elde edilen k değerleri sırasıyla , 0,00394 , 0,00574 ve 0,00765 dak⁻¹’dir. Ayrıca, kullanılan katalizör için aktivasyon enerjisi 130,08 KJ/mol K olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.4 Farklı işlem parametrelerine ait ortalama genel hız sabitleri (k')

Sıcaklık	150°C	165°C	180°C
$k' (dak^{-1})$	0,00150	0,00447	0,00931
Basınç	1bar	2bar	3bar
$k' (dak^{-1})$	0,00333	0,00460	0,00686
Karıştırma hızı	500 devir/dak	750 devir/dak	1000 devir/dak
$k' (dak^{-1})$	0,00394	0,00574	0,00765

Hsu ve Lin (1991) yaptıkları çalışmada soya yağının Nysosel 222 katalizörünü kullanarak (%0,03 Ni) 150,165, 180 ve 195°C’lerde ve 2,5kg/cm² hidrojen basıncında yürüttükleri hidrojenasyon tepkimeleri sonucu, katalizöre ait aktivasyon enerjisini 18789 KJ/mol olarak hesaplamışlardır. Söz konusu değer in çalışmada hesaplanan değerden daha düşük olmasının, uygulanan karıştırma hızının çok farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü aktivasyon enerjisi değerinin hesaplamasında, zamana karşı iyot sayılarındaki değişimler değerlendirilmektedir ve karıştırma hızının gerek iyot sayısı, gerekse reaksiyon hızı üzerine etkileri söz konusudur.

KAYNAKLAR

- Albright, L.F., and Wisniak, J. 1962. Selectivity and Isomerization During Partial Hydrogenation of Cottonseed Oil and Methyl Oleate: Effect of Operating Variables. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 39 (1): 14-19.
- Albright, L.F. 1965. Quantitative Measure of Selectivity of Hydrogenation of Triglycerides. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 42 (3):250-253.
- Albright, L.F., Allen, R.R., and Moore, M.C. 1970. Quantitative Measure of Geometrical Isomerization During Partial Hydrogenation of Triglyceride Oils. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 47 (8): 295-298.
- Allen, D. 1982. Hydrogenation, in Bailey's Industrial Oil and Fat Products vol.2, 4th ed., edited by D. Swern. John Wiley. 603 p., New York.
- Anderson, J.A., Rodrigo, M.T., Daza, L., and Mendioroz, S. 1993. Influence of the Support in the Selectivity of Ni/Clay Catalysts for Vegetable Oil Hydrogenation. *Langmuir* 9: 2485-2490.
- Anonymous, 1987. Standard Methods for Analysis of Oils, Fats and Derivates, International Union of Pure and Applied Chemistry, 7 th ed., Blackwell Scientific Publications, IUPAC Method 2.301.
- Anonymous 1989 a. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd 16b-93.
- Anonymous 1989 b. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cc 3-25.
- Anonymous 1989 c. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd 1c-85.
- Anonymous 1989 d. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Tz 1b-79.
- Ariaansz, R.F. 1992. Hydrogenation Theory. Presented at AOCS Conference, Budapest.
- Aro, A. 2001. Complexity of Issue of Dietary Trans Fatty Acids. *The Lancet* 357: 732-733.
- Balakos, M.W., and Hernandez, E.E. 1997. Catalyst Characteristics and Performance In Edible Oil Hydrogenation. *Catalysis Today* 35: 415-425.
- Beckmann, H.J. 1983. Hydrogenation Practice. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 60 (2): 282-290.

- Bernas, A., Laukkanen, P., Kumar, N., Maki-Arvela, P., Vayrynen, J., Laine, E., Holmbom, B., Salmi, T. and Murzin, D.Y. 2002a. A New Heterogeneously Catalytic Pathway for Isomerization of Linoleic Acid over Ru/C and Ni/H-MCM-41 Catalysts. *Journal of Catalysis* 210: 354-366.
- Bernas, A., Kumar, N., Maki-Arvela, P., Kulkova, N.V., Holmbom, B., Salmi, T., and Murzin, D.Y. 2002b. Isomerization of Linoleic Acid over Supported Metal Catalysts. *Applied Catalysis A: General* 245: 257-275.
- Cizmeci, M., Musavi, A., Kayahan, M., and Tekin, A. 2005. Monitoring of Hydrogenation with Various Catalyst Ratios. *J. Amer. Oil Chem Soc.* 82 :925-929.
- Chu, Y. H., and Lin, L.H. 1991. An Evaluation of Commercial Nickel Catalysts During Hydrogenation of Soybean Oil. *J.Amer. Oil Chem. Soc.* 68(9): 680-683.
- Coenen, J.W.E. 1976. Hydrogenation of Edible Oils. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 53 (6): 382-389.
- deMan, J.M., Pogorzelska, E., and deMan, L.1983. Effect of the Presence of Sulfur During the Hydrogenation of Canola Oil. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 60 (3): 558-562.
- Dijkstra, A. J. 2002. On the Mechanism of the Copper- Catalyzed Hydrogenation; a Reinterpretation of Published Data. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104: 29-35.
- Drozdowski, B. 1977. Effect of The Unsaturated Acyl Position in Triglycerides on the Hydrogenation Rate. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 54 (11): 600-603.
- Eller, F.J., List, G.R., Teel, J.A., Steidley, K.R., and Adlof, R.O. 2005. Preparation of Spread Oils Meeting U.S. Food and Drug Administration Labeling Requirements for Trans Fatty Acids via Pressure-controlled Hydrogenation. *J. Agric. Food Chem.* 53: 5982-5984.
- Filip, V., and Stetina, J. 1995. Evaluation of the Selectivity of Vegetable Oil Hydrogenation in Real Reactors. *Fat Sci. Technol.* 97 (6): 496-500.
- Formo, M.V. 1954. Ester Reactions of Materials. *J.Amer.Oil Chem.Soc.* 11:548-559.
- Gray, J.I. and Russell, K.F. 1979. Hydrogenation Catalysts- Their Effect on Selectivity. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 56 (1): 36-44.
- Gut, G., Kosinka, J., Prabucki, A., and Schuerch, A. 1979. Kinetics of the Liquid-Phase Hydrogenation and Isomerisation of Sunflower Seed Oil with Nickel Catalysts. *Chem. Eng. Sci.* 34: 1051-1056.
- Gümüskesen, A.S. 1999. Bitkisel Yağ Teknolojisi. Ege Üniversitesi Yayınları No:8, 182 s., İzmir.

- Hsu, N., Diosady, L.L. and Rubin, L.J. 1988. Catalytic Behavior of Paladium in the Hydrogenation of Edible Oils. J. Amer. Oil Chem. Soc. 65 (3): 349-356.
- Ilseman, K., Reichwald-Hacker, I., and Mukherjee, K.D. 1979. Hydrogenation, Isomerization and Migration of Unsaturated Acyl Moieties in Natural Triacylglycerols. Chemistry and Physics of Lipids 23: 1-5.
- Irlandoust, S., and Edvardsson, J.1993. Poisoning of Nickel-Based Catalysts in Fat Hydrogenation. J. Amer. Oil Chem. Soc. 70 (11): 1149-1156.
- Kamm, W., Dionisi, F., Hischenhuber, C., and Engel, K.H. 2001. Authenticity Assessment of Fats and Oils. Food Rev. Int. 17(3): 249-290.
- Kayahan, M. 2002. Modifiye Yağlar ve Üretim Teknolojileri. METU Press, 263 s.Ankara.
- Kayahan, M. 2003. Yağ Kimyası. METU Press, 220s., Ankara.
- Koletszko, B. and Decsi, T. 1997. Metabolic Aspects of Trans Fatty Acids. Clinical Nutrition 16:229-237.
- Koritala, S. 1968. Selective Hydrogenation of Soybean Oil. III. Copper-Exchanged Molecular Sieves and Other Supported Catalysts. J. Amer. Oil Chem. Soc. 45 (3): 197-200.
- Krishnaiah, D., and Sarkar, S. 1990. Kinetics of Liquid Phase Hydrogenation of Cottonseed Oil with Nickel Catalysts. J. Amer. Oil Chem. Soc. 67 (4): 233-238.
- Kritchevsky, D. 1995. Fatty Acids, Triglyceride Structure, and Lipid Metabolism. Nutr. Biochem. 6: 172-178.
- Larsson, R. 1983. Hydrogenation Theory: Some Aspects. J. Amer. Oil Chem. Soc. 60 (2): 275-281.
- Leung, Y. H., and Liu, R.H. 2000. *trans*-10, *cis*-12-Conjugated Linoleic Acid Isomer Exhibits Stronger Oxyradical Scavenging Capacity than *trans*-9, *cis*-11-Conjugated Linoleic Acid Isomer, J. Agric. Food Chem. 48: 5469-5475.
- Lichtenstein, A.H. 1998. Review: Trans Fatty Acids and Blood Lipid Levels, lp(a), Parameters of Cholesterol Metabolism, and Hemostatic Factors. Nutr. Biochem. 9:244-248.
- List, G.R., Neff, W.E., Holliday, R.L., King, J.W., and Holser, R. 2000. Hydrogenation of Soybean Oil Triglycerides: Effect of Pressure on Selectivity. J. Amer Oil Chem. Soc. 77(3): 311-314.

- Mattson, F. H., and Volpenhein, R.A. 1962. Hydrogenation of a Fatty Acid is not Influenced by the Position it Occupies on a Triglyceride Molecule. J. Amer. Oil Chem. Soc. 39: 307-308.
- Mensink R.P. and Katan, M.B. 1990. Effect of Trans Fatty Acids on High-Density and Low-Density Lipoprotein Cholesterol Levels in Healthy Subjects. N. Eng. J. Med. 323:439-445.
- Mensink, R.P., and Katan, M.B. 1993. *Trans* Monounsaturated Fatty Acids in Nutrition and Their Impact on Serum Lipoprotein Levels in Man. Prog. Lipid Res. 32 (1): 111-122.
- Nielsen, K., Hansen, H.J., and Nielsen, V.R. 1960. Selectivity in the Hydrogenation of Oleic-Linoleic Acid Oils with Commercial Catalysts. J. Amer. Oil Chem. Soc. 37:271-274.
- Okonek, D.V. 1990. Fats / Oils Hydrogenation. Presented at the IPMI course Precious Metal Catalysis and Related Processes, Houston, Texas.
- Patterson, H.B.W. 1983. Hydrogenation of Fats and Oils. Applied Science Publishers Ltd., 310 p., England.
- Patterson, H.B.W. 1992. Bleaching and purifying fats and oil: theory and practice. AOCS Press, 242 p. Illinois.
- Ray, J.D., and Carr, B.T. 1985. Empirical Modelling of Soybean Oil Hydrogenation. J. Amer. Oil Chem. Soc. 62 (8): 1218-1222.
- Rodrigo, M.T., Daza, L., and Mendioroz, S. 1992. Nickel Supported on Natural Silicates; Activity and Selectivity in Sunflower Seed Oil Hydrogenation. Applied Catalysis A: General, 88:101-114.
- Rohwender, W.K., Bitner, E.D., Peters H.M., and Dutton, H.J. 1964. Deuterium-Hydrogen Exchange During the Catalytic Deuteration of Methyl Oleate. J. Amer. Oil Chem. Soc. 41: 33-36.
- Rylander, P.N. 1970. Hydrogenation of Natural Oils with Platinum Metal Group Catalysts. J. Amer. Oil Chem. Soc. 47: 482-486.
- Salminen, I., Mutanen, M., Jauhiainen, M., and Aro, A. 1998. Dietary Trans Fatty Acids Increase Conjugated Linoleic Acid Levels in Human Serum. Nutr. Biochem. 9:93-98.
- Schmidt, S. 2000. Formation of *Trans* Unsaturation During Partial Catalytic Hydrogenation. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 102: 646-648.
- Stefanovic, S., and Albright, L.F. 1969. Catalyst Studies for Hydrogenation of Vegetable Oils. J. Amer. Oil Chem. Soc. 46 (3): 139-142.

- Tekin, A., Cizmeci, M., Karabacak, H., and Kayahan, M. 2002. Trans Fatty Acids and Solid Fat Contents of the Margarines Marketed in Turkey. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 79 (5): 443-445
- Tumer, H.V., Feuge, R.O., Ward, T.L., and Cousins, E.R. 1964. Relative Reactivity Toward Hydrogenation of the Oleoyl Group in the 2- and 1,3-Positions of Triglycerides. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 41 (6): 413-415.
- Wright, A.J., Mihele, A.L., and Diosady, L.L. 2003. Cis Selectivity of Mixed Catalyst System in Canola Oil Hydrogenation. *Food Res. Int.* 36: 797-804.
- Zajcew, M. 1960. The Hydrogenation of Fatty Oils with Palladium Catalyst. III. Hydrogenation of Fatty Oils for Shortening Stock. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 37: 11-14.
- Zock, P.L. and Katan, M.B. 1992. Hydrogenation Alternatives: Effects of Trans Fatty Acids and Stearic Acid Versus Linoleic Acid on Serum Lipids and Lipoprotein in Humans. *J. Lipid Res.* 33:399-410.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Anar MUSAVİ
Doğum Yeri: Bakü / AZERBAYCAN
Doğum Tarihi: 12.05.1978
Medeni Hali: Bekar
Yabancı Dili: Rusça, İngilizce, Türkçe
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lise: Ekolojik Lise / Bakü, 1993-1995
Lisans: Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, 1996-2000
Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 2000-2002
Yayınları (SCI ve diğer):
Musavi, A., Tekin A., Kaya, M., and I. Sanal 2003. Interesterification Kinetics of Soybean Oil, Journal of Food Lipids 10:277-284
Cizmeci, M., **Musavi, A.**, Kayahan M., and A. Tekin 2005. Monitoring of Hydrogenation with Various Catalyst Ratios, J. Amer. Oil Chem Soc. 82 :925-929