

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİTKİSEL YAĞLARDAN ETANOL EKSTRAKSİYONU İLE SERBEST YAĞ
ASİTLERİN GİDERİLMESİNDE ELDE EDİLEN EKSTRAKT FAZINDAN
KİMYASAL YÖNTEM KULLANARAK ÇÖZÜCÜ GERİ KAZANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Burcu KAZAR**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

Şubat 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİTKİSEL YAĞLARDAN ETANOL EKSTRAKSİYONU İLE SERBEST YAĞ
ASİTLERİN GİDERİLMESİNDE ELDE EDİLEN EKSTRAKT FAZINDAN
KİMYASAL YÖNTEM KULLANARAK ÇÖZÜCÜ GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu KAZAR

(506071007)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 02 Şubat 2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Z. Selma TÜRKAY (İTÜ)

Eş Danışman : Doç. Dr. Hale GÜRBÜZ (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yüksel GÜVENİLİR (İTÜ)

Prof. Dr. Bülent KESKİNLER (GYTE)

Prof. Dr. Artemis KARAALİ (YÜ)

Şubat 2010

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, ham bitkisel yağlardan çözücü ekstraksiyonu ile serbest yağ asitlerinin giderilmesinde oluşan ekstrakt fazından, çözücü geri kazanımını sağlamak için kimyasal bir yöntem uygulaması incelenmiştir. Önerilen çözücü geri kazanımı yöntemi ile endüstriyel uygulamalarda serbest yağ asitlerinin çözücü ekstraksiyonuyla giderilmesinin daha uygulanabilir hale gelmesi amaçlanmaktadır.

Bu çalışmayı özenle yöneten, değerli bilgi ve düşünceleriyle bana yol gösteren, her türlü teşvik ve destekleriyle yanımda olan saygı değer hocalarım Sayın Prof. Dr. Z. Selma TÜRKAY'a ve Sayın Doç. Dr. Hale GÜRBÜZ'e en içten saygı ve minnettarlığımı sunarım.

Her zaman sevgilerini, desteklerini ve ilgilerini hissettiğim canım aileme ve arkadaşlarıma en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Şubat 2010

Burcu Kazar
Gıda Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
1.2 Literatür Özeti.....	4
1.2.1 Bitkisel ve hayvansal yağlar hakkında genel bilgiler.....	4
1.2.2 Ham yağlara uygulanan rafinasyon işlemleri.....	6
1.2.3 Ham yağlardan serbest yağ asitlerinin giderilmesi.....	9
1.2.4 Geleneksel asit giderme yöntemleri.....	11
1.2.4.1 Kimyasal asit giderme yöntemi.....	11
1.2.4.2 Fiziksel asit giderme yöntemi.....	12
1.2.4.3 Misellada asit giderme yöntemi.....	12
1.2.5 Serbest yağ asidi gidermek için alternatif yöntemler.....	14
1.2.5.1 Biyolojik asit giderilmesi.....	14
1.2.5.2 Kimyasal yeniden esterleşme ile asit giderilmesi.....	14
1.2.5.3 Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile asit giderilmesi.....	15
1.2.5.4 Membran teknolojisi ile asit giderilmesi.....	15
1.2.5.5 Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile asit giderilmesi.....	16
1.2.6 Çözücü ekstraksiyonu ile serbest yağ asitlerinin giderilmesi.....	17
1.2.7 Ekstrakt fazdan çözücü geri kazanımında uygulanan yöntemler.....	21
1.2.7.1 Membran teknolojisi ile çözücü geri kazanılması.....	22
1.2.7.2 Kimyasal çöktürme yöntemi ile çözücü geri kazanılması.....	23
2. DENEYSEL BÖLÜM	25
2.1 Deneysel Yöntem.....	25
2.1.1 Deney sistemi.....	26
2.1.2 Kullanılan analiz yöntemleri.....	27
2.2 Rafine Ayçiçek Yağı, Oleik Asit ve Çözücü ile Hazırlanan Ekstrakt Fazların Ca(OH) ₂ ile çöktürülmesi.....	29
2.2.1 Ekstrakt fazların hazırlanması.....	29
2.2.2 Ekstrakt fazlarının Ca(OH) ₂ ile reaksiyon koşulları.....	32
2.3 Rafine Ayçiçek Yağı, Oleik Asit, Teknik Diolein ve Çözücü ile Hazırlanan Ekstrakt Fazlarının Ca(OH) ₂ ile Çöktürülmesi.....	35
2.3.1 Ekstrakt fazların hazırlanması.....	35
2.3.2 Ekstrakt fazların Ca(OH) ₂ ile reaksiyon koşulları.....	36
2.4 Ham kanola yağı, oleik asit, teknik diolein ve çözücü ile hazırlanan ekstrakt	

fazların Ca(OH) ₂ ile çöktürülmesi.....	38
2.4.1 Ekstrakt fazın hazırlanması	38
2.4.2 Ekstrakt fazın Ca(OH) ₂ ile reaksiyon koşulları	39
2.4.3 Kireç reaksiyonu ile rejenere edilen ekstrakt fazın yeni bir ekstraksiyonda kullanılabilirliğinin incelenmesi	39
3. SONUÇLAR	41
3.1 Rafine Ayçiçek Yağı, Oleik Asit ve Çözücü ile Hazırlanan Ekstrakt Fazların Ca(OH) ₂ ile Reaksiyonu	41
3.1.1 Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiğine ve verimine etkisi	41
3.1.2 Ekstrakt fazın SYA içeriğinin reaksiyon kinetiğine ve verimine etkisi	49
3.1.3 Etanolün su içeriğinin reaksiyon kinetiğine ve verimine etkisi.....	53
3.1.4 Karıştırma hızının reaksiyon kinetiğine ve verimine etkisi.....	58
3.1.5 Rejenere ekstrakt fazların kalsiyum içerikleri	59
3.1.6 Rejenere ekstrakt fazların ince tabaka kromatografisi ile kalitatif bileşimi	61
3.2 Rafine Ayçiçek Yağı, Oleik Asit, Teknik Diolein ve Çözücü ile Hazırlanan Ekstrakt Fazların Ca(OH) ₂ ile Reaksiyonu.....	63
3.2.1 Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiğine ve verimine etkisi	64
3.2.2 Kısmi gliserid miktarının reaksiyon kinetiğine ve verimine etkisi	64
3.2.3 Kısmi gliserid içeren rejenere ekstrakt fazların kalsiyum içerikleri	67
3.3 Ham Kanola Yağı, Oleik Asit, Teknik Diolein ve Çözücü ile Hazırlanan Ekstrakt Fazın Ca(OH) ₂ ile Reaksiyonu.....	67
4. VARGILAR.....	71
KAYNAKLAR.....	77
EKLER	81

KISALTMALAR

AD	: Asit Değeri
DG	: Digliserid
EtOH	: Etanol
FFA	: Free Fatty Acids
MeOH	: Metanol
MG	: Monogliserid
NY	: Nötr Yağ
OA	: Oleik Asit
SYA	: Serbest Yağ Asitleri
TÇM	: Toplam Çözünmüş Madde
TG	: Trigliserid
YAAE	: Yağ Asitlerinin Etil Esterleri
YAME	: Yağ Asitlerinin Metil Esterleri
3-MCPD	: 3 Monokloropropan 1,2-diol

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Ham yağlarda bulunan bazı istenmeyen safsızlıklar.....	6
Çizelge 1.2 : Endüstriyel asit giderme yöntemleri.....	13
Çizelge 1.3 : Alternatif asit giderme yöntemleri.....	16
Çizelge 2.1 : Deneylede kullanılan model ekstrakt fazların kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri.....	31
Çizelge 2.2 : Rafine ayçiçek yağı, oleik asit, çözücü ile hazırlanan ekstrakt fazların bileşimleri ve reaksiyon koşulları.....	33
Çizelge 2.3 : Rafine ayçiçek yağı, oleik asit, teknik diolein, çözücü ile hazırlanan ekstrakt fazların bileşimi.....	35
Çizelge 2.4 : Rafine ayçiçek yağı, oleik asit, teknik diolein, çözücü ile hazırlanan ekstrakt fazların bileşimi (kimyasal analiz sonuçları).....	36
Çizelge 2.5 : Rafine ayçiçek yağı, oleik asit, teknik diolein, çözücü ile hazırlanan ekstrakt fazların reaksiyon koşulları.....	37
Çizelge 2.6 : Yüksek asitli ham kanola yağı bileşimi.....	38
Çizelge 2.7 : Yüksek asitli ham kanola yağından % 88'lik EtOH ile tek kademe ekstraksiyonunda elde edilen ekstrakt faz bileşimi.....	39
Çizelge 2.8 : Yüksek asitli ham kanola yağının ekstraksiyonu ile elde edilen ekstrakt fazı ile yürütülen deneyde uygulanan koşullar.....	39
Çizelge 3.1 : İlk hız verileriyle, kullanılan etanol derişiminin, değişen $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranlarında, SYA giderilme hızına etkisi ($C_{SYA(0)} = 18,52 \pm 0,21$, $T=70,07 \pm 0,1$ °C, $n=250$ rpm).....	54
Çizelge 3.2 : İlk hız verileriyle, kullanılan etanol derişiminin, değişen $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranlarında, SYA giderilme hızına etkisi ($C_{SYA(0)} = 9,92 \pm 0,04$, $T=70,07 \pm 0,1$ °C, $n=250$ rpm).....	56
Çizelge 3.3 : İlk hız verileriyle, kullanılan etanol derişiminin, değişen $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranlarında, SYA giderilme hızına etkisi ($C_{SYA(0)} = 4,96 \pm 0,02$, $T=70,07 \pm 0,1$ °C, $n=250$ rpm).....	57
Çizelge 3.4 : Model ekstrakt fazlar ile gerçekleştirilen deneylerdeki rejenere ekstrakt faz Ca^{++} derişimi.....	60
Çizelge 3.5 : MG+DG içeren ekstrakt fazlar ile gerçekleştirilen deneylerdeki rejenere ekstrakt faz Ca^{++} derişimi.....	67
Çizelge 3.6 : Deney 44 sonrası elde edilen rejenere ekstrakt faz kimyasal analiz sonucu bileşimi.....	68
Çizelge 3.7 : Rafinat ve ekstrakt fazlarının özellikleri ($C_{SYA0} = \% 4,3$, Etanol derişimi % 88).....	69
Çizelge 4.1 : Model ekstrakt faz deneyleri için ilk hız değerleri.....	73
Çizelge 4.2 : Karıştırma hızına bağlı olarak, model ekstrakt faz deneyleri için ilk hız değerleri ve maksimum SYA giderme verimi.....	74
Çizelge A.1 : Model ekstrakt faz analizleri.....	82
Çizelge B.1 : Deney 1 koşulları ve analiz verileri.....	88
Çizelge B.2 : Deney 2 koşulları ve analiz verileri.....	89
Çizelge B.3 : Deney 3 koşulları ve analiz verileri.....	90

Çizelge B.4	: Deney 4 koşulları ve analiz verileri	91
Çizelge B.5	: Deney 5 koşulları ve analiz verileri	92
Çizelge B.6	: Deney 6 koşulları ve analiz verileri	93
Çizelge B.7	: Deney 7 koşulları ve analiz verileri	94
Çizelge B.8	: Deney 8 koşulları ve analiz verileri	95
Çizelge B.9	: Deney 9 koşulları ve analiz verileri	96
Çizelge B.10	: Deney 10 koşulları ve analiz verileri	97
Çizelge B.11	: Deney 11 koşulları ve analiz verileri	98
Çizelge B.12	: Deney 12 koşulları ve analiz verileri	99
Çizelge B.13	: Deney 13 koşulları ve analiz verileri	100
Çizelge B.14	: Deney 14 koşulları ve analiz verileri	101
Çizelge B.15	: Deney 15 koşulları ve analiz verileri	102
Çizelge B.16	: Deney 16 koşulları ve analiz verileri	103
Çizelge B.17	: Deney 17 koşulları ve analiz verileri	104
Çizelge B.18	: Deney 18 koşulları ve analiz verileri	105
Çizelge B.19	: Deney 19 koşulları ve analiz verileri	106
Çizelge B.20	: Deney 20 koşulları ve analiz verileri	107
Çizelge B.21	: Deney 21 koşulları ve analiz verileri	108
Çizelge B.22	: Deney 22 koşulları ve analiz verileri	109
Çizelge B.23	: Deney 23 koşulları ve analiz verileri	110
Çizelge B.24	: Deney 24 koşulları ve analiz verileri	111
Çizelge B.25	: Deney 25 koşulları ve analiz verileri	112
Çizelge B.26	: Deney 26 koşulları ve analiz verileri	113
Çizelge B.27	: Deney 27 koşulları ve analiz verileri	114
Çizelge B.28	: Deney 28 koşulları ve analiz verileri	115
Çizelge B.29	: Deney 29 koşulları ve analiz verileri	116
Çizelge B.30	: Deney 30 koşulları ve analiz verileri	117
Çizelge B.31	: Deney 31 koşulları ve analiz verileri	118
Çizelge B.32	: Deney 32 koşulları ve analiz verileri	119
Çizelge B.33	: Deney 33 koşulları ve analiz verileri	120
Çizelge B.34	: Deney 34 koşulları ve analiz verileri	121
Çizelge B.35	: Deney 35 koşulları ve analiz verileri	122
Çizelge B.36	: Deney 36 koşulları ve analiz verileri	123
Çizelge B.37	: Deney 37 koşulları ve analiz verileri	124
Çizelge B.38	: Deney 38 koşulları ve analiz verileri	125
Çizelge B.39	: Deney 39 koşulları ve analiz verileri	126
Çizelge B.40	: Deney 40 koşulları ve analiz verileri	127
Çizelge B.41	: Deney 41 koşulları ve analiz verileri	128
Çizelge B.42	: Deney 42 koşulları ve analiz verileri	129
Çizelge B.43	: Deney 43 koşulları ve analiz verileri	130
Çizelge B.44	: Deney 44 koşulları ve analiz verileri	131

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Metanol ekstraksiyonu ile yağlardan asit gideren ve ekstrakt fazını kireç çöktürmesi ile rejenere eden prosesin akım diyagramı.	3
Şekil 1.2 : Etanol ekstraksiyonu ile bitkisel yağlardan asit gideren ve ekstrakt fazını kireç çöktürmesi ile rejenere eden prosesin akım diyagramı.	4
Şekil 1.3 : Tam rafine yağ üretimi için uygulanan işlemler ve giderilen safsızlıklar.	8
Şekil 1.4 : Kimyasal ve fiziksel rafinasyonun adımları.	9
Şekil 1.5 : Rafine kanola yağı, ticari oleik asit, çözücü sisteminin 20° C'deki faz diyagramı.	18
Şekil 1.6 : Rafine kanola yağı, ticari oleik asit, susuz etanol sisteminin 20 ve 30 °C' deki faz diyagramları.	19
Şekil 1.7 : 25 °C'de rafine mısır yağı, ticari oleik asit, çözücü (etanol+su) sisteminin faz diyagramları.	19
Şekil 1.8 : Rafine 25 °C'de rafine pamuk yağı , ticari linoleik asit, çözücü (etanol+su) sisteminde tokoferol dağılım katsayısı diyagramı. ...	20
Şekil 2.1 : Deney sistemi.	27
Şekil 2.2 : Farklı bitkisel yağların (rafine) 25°C'deki sıvı-sıvı denge verilerinden elde edilen faz diyagramları.	30
Şekil 2.3 : Model ekstrakt fazların, literatürdeki verilerle karşılaştırılması.	31
Şekil 3.1 : Sulu etanol ile elde edilen ve yüksek SYA derişimli model ekstrakt fazların Ca(OH) ₂ ile muamelesinde reaksiyon süresince gerçekleşen değişimler.	42
Şekil 3.2 : Sulu etanol ile elde edilen ve düşük SYA derişimli model ekstrakt fazların Ca(OH) ₂ ile muamelesinde reaksiyon süresince gerçekleşen değişimler.	43
Şekil 3.3 : Çöktürme deneylerinde elde edilen katı fazların X-Işınımı Kırınım Desenleri.	43
Şekil 3.4 : Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (C _{SYA(0)} : % 18,52 ± 0,21, Etanol derişimi %88, T= 70,02 ± 0,19 °C, n= 250 rpm).....	44
Şekil 3.5 : Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (C _{SYA(0)} : % 18,52 ± 0,21, Etanol derişimi %96, T= 70,02 ± 0,19 °C, n= 250 rpm).....	44
Şekil 3.6 : Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (C _{SYA(0)} : % 18,52 ± 0,21, Etanol derişimi %100, T= 70,02 ± 0,19 °C, n= 250 rpm).....	45
Şekil 3.7 : Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (C _{SYA(0)} : % 9,92 ± 0,04, Etanol derişimi %88, T= 70,07 ± 0,19 °C, n= 250 rpm).....	46
Şekil 3.8 : Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (C _{SYA(0)} : % 9,92 ± 0,04, Etanol derişimi %96, T= 70,07 ± 0,19 °C,	

n= 250 rpm)	46
Şekil 3.9 : Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (C _{SYA(0)} : % 4,96 ± 0,02, Etanol derişimi %88, T= 70,07 ± 0,1 °C, n= 250 rpm).	47
Şekil 3.10 : Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (C _{SYA(0)} : % 4,96 ± 0.02, Etanol derişimi %96, T= 70,07 ± 0.1 °C, n= 250 rpm).	48
Şekil 3.11 : C _{SYA(0)} değerinin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (Etanol derişimi % 88, m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s} = 12, T= 70,07 ± 0,1 °C, n= 250 rpm).	49
Şekil 3.12 : C _{SYA(0)} değerinin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (Etanol derişimi % 88, m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s} = 6, T= 70,07 ± 0,1 °C, n= 250 rpm).	50
Şekil 3.13 : C _{SYA(0)} değerinin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (Etanol derişimi % 88, m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s} = 2, T= 70,07 ± 0,1 °C, n= 250 rpm).	50
Şekil 3.14 : C _{SYA(0)} değerinin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (Etanol derişimi % 96, m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s} = 12 (a), 6 (b), 2 (c), T= 70,07 ± 0,1 °C, n= 250 rpm).	51
Şekil 3.15 : Etanol derişimin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s} = 12 (a), 6 (b), 2 (c), C _{SYA(0)} = 18,52 ± 0,21, T= 70,07 ± 0,1 °C, n= 250 rpm).	53
Şekil 3.16 : Etanol derişimin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s} =12 (a), 6 (b), 2 (c), C _{SYA(0)} = 9,92 ± 0,04, T= 70,07 ± 0,1 °C, n= 250 rpm).	55
Şekil 3.17 : Etanol derişimin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s} =12 (a), 6 (b), 2 (c), C _{SYA(0)} = 4,96 ± 0,02, T= 70,07 ± 0,1 °C, n= 250 rpm).	56
Şekil 3.18 : Mekanik karıştırma hızının, SYA giderilme verimine etkisi (Etanol derişimi % 88, C _{SYA(0)} = % 9,92 ± 0,04, m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s} = 2, T= 70,07 ± 0,1 °C).	58
Şekil 3.19 : C _{SYA(0)} değeri % 18,52 ± 0,21 olan % 96 derişimde etanol kullanılan model ekstrakt fazlarla gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen rejenere ekstrakt fazların farklı m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s} olduğu durumdaki kromatogramı.	61
Şekil 3.20 : C _{SYA(0)} değeri % 18,52 ± 0,21 olan % 88 derişimde etanol kullanılan model ekstrakt fazlarla gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen rejenere ekstrakt fazların farklı m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s} olduğu durumdaki kromatogramı.	62
Şekil 3.21 : C _{SYA(0)} değeri % 9,92 ± 0,04 olan % 96 derişimde etanol kullanılan model ekstrakt fazlarla gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen rejenere ekstrakt fazların farklı m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s} olduğu durumdaki kromatogramı.	63
Şekil 3.22 : Ca(OH) ₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (C _{SYA(0)} : % 10,001 ± 0,052, Etanol derişimi %96, % MG+DG= 0.16 (a), 0.33 (b), 0.69 (c), T= 70 ± 0,14 °C , n=250 rpm).	64
Şekil 3.23 : MG+DG miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (C _{SYA(0)} : % 10,001±0,052, Etanol derişimi %96, m _{Ca(OH)2k} /m _{Ca(OH)2s} =12 (a), 6 (b), 2 (c), T= 70 ± 0,14 °C ,	

n=250 rpm).....	65
Şekil 3.24 : MG+DG miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi ($C_{SYA(0)}$: % 9,98 ± 0,06, Etanol derişimi %96, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 2$, T= 70,04 ± 0,19 °C, n= 250 rpm).....	66
Şekil 3.25 : Etanol derişiminin reaksiyon kinetiği verimi üzerine etkisi.....	66
Şekil 3.26 : $C_{SYA0} = \% 9,92$ olan model ekstrakt faz ile $C_{SYA0} = \% 9,53$ olan model ham yağ ekstrakt fazının karşılaştırılması, ham yağdan gelen safsızlıkların reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (Etanol derişimi % 88, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 6$, T= 70 ± 0,14 °C , n=250 rpm). ..	68
Şekil 3.27 : $C_{SYA(0)} = \% 4,3$ olan ham kanola yağının farklı çözücülerle 1:1 oranındaki ekstraksiyonu sonucu elde edilen kromatogramı (Yürütücü çözelti bileşimi : 70 ml petrol eteri-30 ml dietil eter - 1.5 ml asetik asit karışımı).	70
Şekil 3.28 : $C_{SYA0} = \% 4,3$ olan ham kanola yağının farklı çözücülerle 1:1 oranındaki ekstraksiyonu sonucu elde edilen kromatogramı (Yürütücü çözelti bileşimi : 90 ml petrol eteri-10 ml dietil eter - 1.5 ml asetik asit karışımı).	70
Şekil 4.1 : Farklı % MG+DG değerleri için SYA giderilme hızı değerleri (Etanol derişim % 96, $C_{SYA0} \% 10,001 \pm 0,052$).....	75

BİTKİSEL YAĞLARDAN ETANOL EKSTRAKSİYONU İLE SERBEST YAĞ ASİTLERİN GİDERİLMESİNDE ELDE EDİLEN EKSTRAKT FAZINDAN KİMYASAL YÖNTEM KULLANARAK ÇÖZÜCÜ GERİ KAZANIMI

ÖZET

Ham yağlarda bulunan ve yağın oksidasyon direncini, tadını ve kokusunu bozan yemeklik yağ olarak ve bazı teknik amaçlarla tüketiminde sorun yaratan SYA' ların giderilmesi işlemi, özellikle rafine yağ kalitesine ve fiyatına en fazla etkiyi yapan adım olduğundan çok önemlidir. Endüstriyel olarak asit giderme işlemi başlıca kimyasal (alkali nötralizasyonu) ve fiziksel (distilasyon) yöntemler ile yürütülmektedir. Son 50-60 yıldır temel bir değişiklik yapılmadan uygulanan bu geleneksel yöntemlerin dezavantajlarını günümüz teknolojisi ile çözümlenmek üzere, ham yağlardan serbest yağ asitlerinin giderilmesi için yeni yaklaşımlar gündeme getirilmiştir. Bu yaklaşımlarda dikkat çeken yöntemlerden biri, aslında çok eski bir geçmişi olan ve metanol, etanol gibi çözücülerle yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemidir . Ortam sıcaklığında ve atmosfer basıncında uygulanması nedeniyle daha az enerji tüketen “yumuşak” bir proses olması ve ayrıca kimyasal nötralizasyon yönteminde gerekli olan su ile yıkama işlemine gerek duyulmaması nedeniyle atık probleminin olmaması, bu yöntemin kimyasal ve fiziksel asit giderme yöntemlerine göre en önemli avantajları olarak vurgulanmaktadır. Buna rağmen, sıvı-sıvı ekstraksiyonu birkaç özel uygulama dışında bu amaçla endüstriyel olarak kullanılmamaktadır. Bunun en önemli nedenlerinden biri ekstrakt fazındaki çözücünün geri kazanılmasının, prensip olarak kolay bir buharlaştırma işlemi ile yapılabilmesine rağmen, bu işlemin maliyetinin yüksek olmasıdır. Ekstrakt fazındaki çözücüyü geri kazanmak için çözünen yağ asitlerinin çöktürülerek ayrılmasına dayanan ve kimyasal çözücü kazanma yöntemi olarak isimlendirilen yeni bir yöntem, yüksek asitli bir atık yağın asit değerininin sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile düşürülmesinde elde edilen ekstrakt fazlardan metanolün geri kazanılması amacıyla önerilmiş ve çalışılmıştır. Bu çalışmanın amacı atık yağın biyodizel hammaddesi olarak kullanılmak üzere asit değerinin düşürülmesi olduğundan, biyodizel üretiminde transesterleştirme reaksiyonunda kullanılan ve ayrıca yağ asitleri için seçiciliği yüksek olan metanol, ekstraksiyon için de çözücü olarak seçilmiştir. Söz konusu çalışmada, metanollü ekstrakt fazlarındaki SYA' lar $Ca(OH)_2$ ile reaksiyona sokularak (1) numaralı reaksiyona göre çözünlülüğü çok az olan kalsiyum sabunlarına dönüştürülmüş, çöken kalsiyum sabunlarının süzülerek ayrılması ile elde edilen rejenere ekstrakt fazın (metanol) ekstraksiyon işleminde tekrar kullanılabilirliği ortaya konmuştur .



Bu çalışmada ise kimyasal çözücü kazanma yöntemi olarak isimlendirilen yöntemin, ham bitkisel yağların asit değerinin yemeklik yağ olarak kullanıma uygun değerlere etanol ekstraksiyonu ile düşürülmesinde elde edilecek etanollü ekstrakt fazlardan çözücünün geri kazanımını için uygulanabilirliği incelenmiştir.

Deneyisel çalışmalarda önce yüksek asitli yağların etanol ile sıvı-sıvı ekstraksiyonunda elde edilebilecek ekstrakt fazlarını temsil eden model karışımlar, literatürde farklı yağ ve yağ asitleri için verilen 25 °C' deki nötr yağ-yag asidi-etanol (% 100, 96 ve 88'lik) sıvı-sıvı faz denge değerleri dikkate alınarak rafine ayçiçeği yağı, oleik asit ve çözücüden hazırlanmıştır . Ağırlıkça yaklaşık % 18,5, % 9,9 ve % 5,0 oleik asit içeren model karışımlar, 70 °C' de ve 250 rpm hız ile karıştırılan bir cam reaktörde toz halindeki Ca(OH)₂ ile reaksiyona sokulmuştur. Ca(OH)₂ miktarının etkisi (1) reaksiyonuna göre gereken stokiometrik miktarın 2, 6 ve 12 katı kullanılarak incelenmiştir. Bu deney grubuna ek olarak, SYA'yla birlikte kısmi gliserid içeren ekstrakt fazlar hazırlanmış, bu bileşenlerin reaksiyon kinetiği ve verimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca sentetik bir ham yağın ekstraksiyonuyla elde edilen bir ekstrakt fazın, rejenere edilmesinden sonra yeniden ekstraksiyonda kullanılabilirliği de incelenmiştir.

Çalışmada elde edilen bulgulara göre;

- Kullanılan Ca(OH)₂ miktarındaki artış, reaksiyon hızını ve SYA giderilme verimini önemli ölçüde artırmaktadır. Bu durum özellikle SYA değeri düşük olan ekstrakt fazlarda daha belirgin olarak görölmektedir.
- Reaksiyonun ilerlemesi sırasında, katı fazın belli bir reaksiyon süresinden sonra aglomere olarak topaklanmasının reaksiyonu çok yavaşlattığı hatta hemen hemen durduğu görölmüştür. Fakat karıştırmaya bağlı olarak bazı durumlarda bu topağın dağılması ya da parçalanmasıyla topak içinde hapsolan Ca(OH)₂' nin serbest kalmasıyla reaksiyonun yeniden hızlandığı da görölebilmektedir.
- Katı fazların X-ışınımı kırınım analizleri, yapının kalsiyum oleat ve reaksiyona girmemiş Ca(OH)₂' den oluştuğunu göstermektedir.
- Ekstrakt fazdaki SYA miktarının artması reaksiyonu hızlandırmaktadır.
- Etanol derişimi ekstrakt fazındaki bileşenlerin çözünürlüğünü etkilediği için, su içeriği yüksek olan etanolle hazırlanan ekstrakt fazlarla yürütölen deneylerde reaksiyonun hızının ve veriminin artığı görölmektedir.
- Karıştırmaya hızına bağlı olarak, bazı deney koşullarında, topaklanma eğilimleri değişim gösterebilmektedir.
- Kullanılan kısmi gliserid miktarlarının ve yağdaki diğer safsızlıkların, çöktürme reaksiyonu verimi ve hızı üzerinde bir etkisi olmamaktadır.
- Rejenere ekstraktın, sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemine yeniden beslenmesi halinde, elde edilen rafinat ve ekstrakt üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı görölmektedir.
- Rejenere ekstrakta, kalsiyum bileşenleri sıcakken daha fazladır, bu nedenle soğuma için yeterli süre bekletilip bu bileşenlerin çökmesi sağlanmalıdır.

SOLVENT RECOVERY BY A CHEMICAL PROCESS FROM EXTRACT PHASE OBTAINED FROM DEACIDIFICATION OF VEGETABLE OIL BY ETHANOL EXTRACTION

SUMMARY

The crude oil, extracted from oilseeds is a mixture of triacylglycerols, partial acylglycerols, free fatty acids (FFA), phosphatides, pigments, sterols and tocopherols. The complete steps of treatment to make the oil suitable for edible use is called refining and usually refers to the operations of pretreatment, deacidification, bleaching and deodorization.

The removal of FFA (deacidification) is the most difficult step of the oil purification process, mainly because it has the maximum economic impact on oil production. Deacidification of oils is industrially performed by chemical and physical methods. However, for oils with high acidity, chemical refining causes high losses of neutral oil due to saponification and emulsification. The physical method is also a feasible process for deacidification of highly acidic oils, since it results in a loss of neutral oil that is lower than the chemical method, but more energy is consumed. Moreover, in some cases, the refined oil is subject to undesirable alterations in color and to a reduction of stability to oxidation. New approaches for deacidification of vegetable oils have been proposed in literature, such as biological deacidification, chemical reesterification, supercritical fluid extraction, membrane processing, and solvent (or liquid-liquid) extraction. The difference of solubility of fatty acids and neutral triacylglycerols in an appropriate solvent is the basis of liquid-liquid extraction for oil deacidification. This process has been receiving attention due to its advantages in comparison to the physical and chemical refining. As this process is normally carried out at room temperature and atmospheric pressure, less energy is consumed and the oil is submitted to softer treatments. Besides, the liquid-liquid extraction has the advantages of avoiding the formation of waste products and reducing the loss of neutral oil. Furthermore, solvent stripping from deacidified oil and solvent recovery from extract stream can be easily carried out, because of the high difference between the boiling points of the solvent, fatty acids and triacylglycerols. Although solvent recovery from the extract stream can be easily performed by evaporation at relatively low temperatures, using a more energy efficient and easier solvent recovery method instead of evaporation is the key to lowering operating costs of the whole deacidification process. Therefore, application of a liquid-liquid extraction process for deacidification of vegetable oils should be modified with respect to the solvent recovery step.

An alternative deacidification process combining a liquid-liquid extraction with a non-evaporative solvent recovery step was proposed for preparing used frying oil as biodiesel feedstock. The liquid-liquid extraction step using methanol as solvent was used for obtaining refined oil with a final residual free fatty acids content below 1%.

The non-evaporative solvent recovery step of the process is based on the precipitation of insoluble calcium soaps from the free fatty acid–solvent mixture (extract phase) according to the following reaction (1) by using slaked lime $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



After separation of calcium soaps by filtration, methanol phase (regenerated extract phase) can be recycled to the extraction step.

In the present study, this non-evaporative solvent recovery step of a deacidification process using ethanol extraction of crude vegetable oils for edible purpose was investigated and the effects of the process parameters on the free fatty acid removal by the suggested solvent were determined. Representative model mixtures were used as extract phases in the study. The investigated parameters were; free fatty acid content of the extract phase, amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (the weight ratio of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ used for precipitation to its required stoichiometric amount) and stirring rate, water content of ethanol used as solvent at the extraction step and the impurities of the crude oil (partial glycerides and the others).

The results of the experimental work indicated that;

- Increasing the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ increases both the reaction rate and FFA removal yield. This observation is more significant for the reactions of extract phases containing smaller amounts of FFA.
- Agglomeration of solid particles in the slurry almost totally terminates the reaction after a certain reaction time. However in some cases agglomerated solid particles is disturbed and released $\text{Ca}(\text{OH})_2$ continues the reaction.
- XRD analysis of the solid phases obtained from the reaction shows that this structure is composed of both calcium oleate and unreacted $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Increasing the amount of FFA in the extract phases increases the reaction rate.
- By increasing the water content of the ethanol using at the extraction, the reaction rate and the yield increase as well.
- The stirring rate affects the FFA removal yield through the formation of the agglomeration of solid particles.
- The effect of the examined concentration of partial glycerides and the other impurities in the crude vegetable oil, on the reaction rate and yield can be ignored.
- The regenerated extract phases can be easily used at a new extraction experiments without having any adverse effects on the raffinate and the extract phases.
- The regenerated extract phases should be cooled and be filtrated before using at a new extraction process in order to precipitate the calcium soaps completely.

1. GİRİŞ

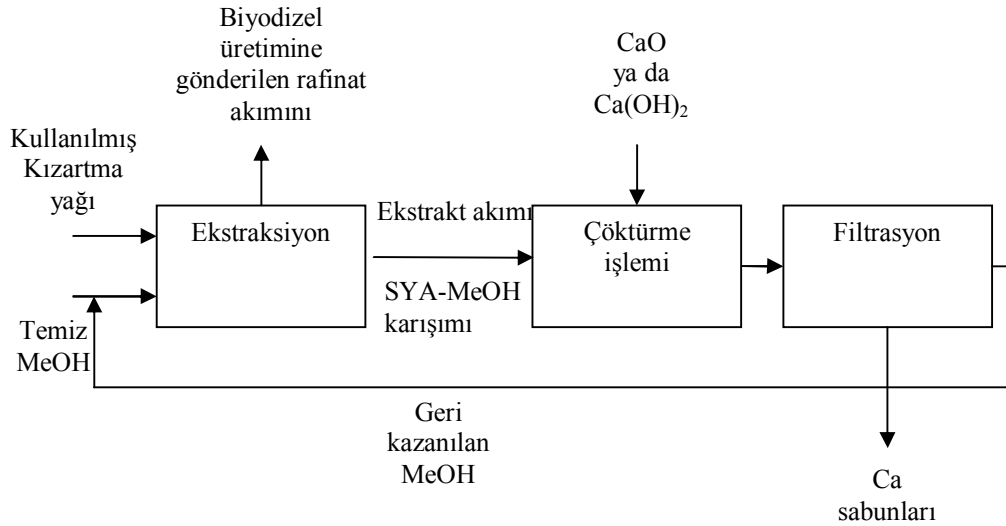
1.1 Tezin Amacı

Yağlı hammaddelerden elde edilen ham bitkisel yağlar, hammadde cinsine ve üretim yöntem ve koşullarına bağlı olarak, ana bileşenleri olan triaçilgliserollerin (trigliserid) yanısıra, kısmi açilgliseroller (mono ve digliseridler), serbest yağ asitleri (SYA), fosfatidler, pigmentler, steroller, tokoferoller, yağ alkolleri, vakslar, hidrokarbonlar, vitaminler gibi pek çok minör bileşen de içerirler [1, 2]. Bu maddelerden steroller, tokoferoller, vitaminler gibi bazıları biyoaktif bileşenler olarak yağlara ana görevlerinin dışında başka fonksiyonel özellikler kazandırdıklarından, yağda bulunması istenen bileşenlerdir. Buna karşılık serbest yağ asitleri, fosfolipidler, pigment, vakslar gibi yağın rengini, kokusunu, görünüşünü ve tadını bozan bileşenler yağların özellikle yemeklik olarak tüketilmesinde istenmeyen maddelerdir. Ham yağlarda, hammaddeden geçen ve hammaddenin doğal bileşenleri olan bu maddelerin dışında, yine hammaddeden kaynaklanan bitki ve böcek öldürücü tarım ilaçları ile ekstraksiyon çözücüsü kalıntıları gibi safsızlıklar da bulunabilir. Ham yağları, yemeklik yağ kalitesine getirmek amacı ile bir dizi saflaştırma işlemi uygulanmak zorundadır. Tüm bu işlemler rafinasyon işlemi olarak isimlendirilir ve başlıca ön işlem (zamk giderme- degumming), asit giderme, renk giderme ve koku giderme kademelerinden oluşur [1].

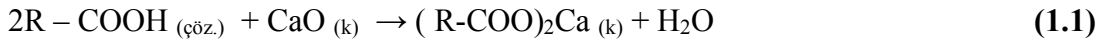
Serbest yağ asitlerinin giderilmesi özellikle rafine yağ kalitesine ve fiyatına en fazla etkiyi yapan adım olduğundan çok önemlidir. Bu işlemdeki olumsuz bir sonuç, takip eden işlemlerin verimliliğini doğrudan etkilemektedir. Endüstriyel olarak asit giderme işlemi başlıca kimyasal, fiziksel veya misella yöntemleri ile yürütülmektedir. Son 50-60 yıldır hemen hemen temel bir değişiklik yapılmadan uygulanan bu geleneksel yöntemlerin dezavantajlarını günümüz teknolojisi ile çözümlenmek üzere, ham yağlardan serbest yağ asitlerinin giderilmesi için yeni veya alternatif yaklaşımlar gündeme getirilmiştir [1,2,3]. Biyorafinasyon olarak da isimlendirilen biyolojik yöntemler, süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu gibi, yeni yaklaşımlar arasında ele alınan, aslında çok eski bir geçmişi olan bir diğer asit

giderme yöntemi de çözücü veya sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemidir. Yağ asitlerinin ve trigliseridlerin çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin farklı olması, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile asit giderme yönteminin temelini oluşturmaktadır. Literatürde bu prensipten hareketle susuz ve sulu etanol, metanol, aseton gibi pek çok çözücünün kullanıldığı çalışmalar vardır [1, 2, 4]. Bu yöntemin kimyasal ve fiziksel asit giderme yöntemlerine göre en önemli avantajlarının, ortam sıcaklığında ve atmosfer basıncında uygulanması nedeniyle daha az enerji tüketen “yumuşak” bir proses olması ve ayrıca kimyasal nötralizasyon yönteminde olduğu gibi, su ile yıkama işlemine gerek duymaması nedeniyle atık probleminin olmamasının vurgulanmasına rağmen, birkaç özel uygulama dışında endüstriyel olarak kullanılmadığı görülmektedir [5]. Bunun en önemli nedenlerinden biri ekstrakt fazındaki çözücünün geri kazanılmasının, yağ ve çözücünün kaynama noktaları arasındaki farkın büyük olması nedeni ile, prensip olarak kolay bir buharlaştırma işlemi ile yapılabilmesine rağmen, bu işlemin maliyetinin yüksek olmasıdır [6]. Bu nedenle çözücü ekstraksiyonu ile asit giderme işleminde, ekstrakt fazından çözücü geri kazanılmasında buharlaştırma yerine membran teknolojisinin kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır [7, 8]. Ekstrakt fazındaki çözücü geri kazanmak için buharlaştırma yerine, çözünen yağ asitlerini çöktürerek ayıran ve oluşan katıları süzdükten sonra elde edilen çözücünün tekrar ekstraksiyon işleminde kullanılmasını öneren yeni bir yöntem de önerilmiştir [6, 9-11]. Yüksek asitli yağlardan ve kullanılmış kızartma yağlarından biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılacak bir yağ elde etmek amacı ile, yağların içerdikleri serbest yağ asitlerini metanol ekstraksiyonu ile gideren ve ekstrakt fazındaki çözünmüş yağ asitlerini kalsiyum sabunları halinde çöktürerek metanolü geri kazanan bu prosesin basitleştirilmiş akım diyagramı Şekil 1.1’de verilmiştir [11].

Sözkonusu proseste kullanılmış kızartma yağı metanol ile ekstrakte edilerek asitliği istenilen değere düşürülür. Ekstraksiyondan çıkan ve asidi giderilmiş yağ ve metanol içeren rafinat fazı herhangi bir buharlaştırma işlemine tabi tutulmadan doğrudan, biyodizel üretimine giderken, metanolde çözünen yağ asitleri ve diğer maddeleri içeren ekstrakt fazı ise yaklaşık 60-65 °C sıcaklıkta toz halindeki kalsiyum oksit veya kalsiyum hidroksit ile reaksiyona sokularak yağ asitleri kalsiyum sabunlarına dönüştürülür.

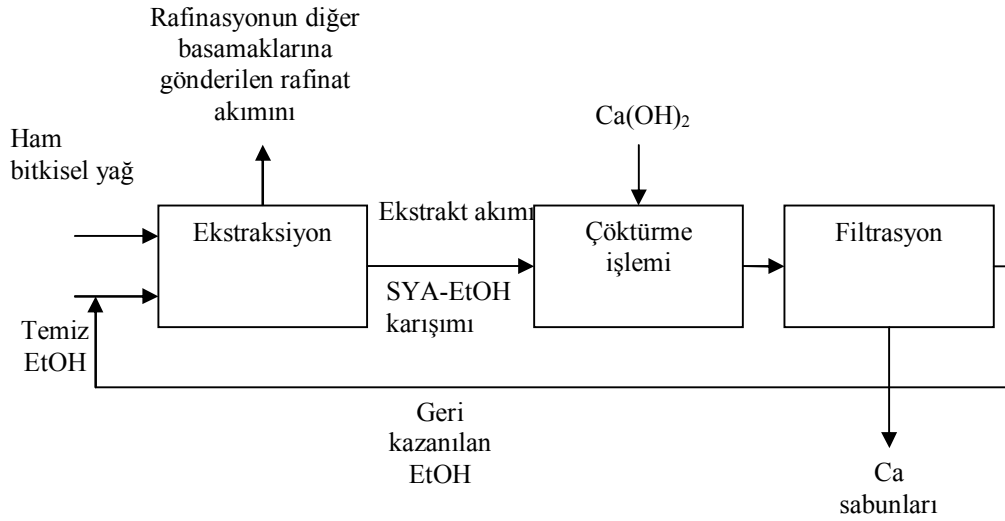


Şekil 1.1 : Metanol ekstraksiyonu ile yağlardan asit gideren ve ekstrakt fazını kireç çöktürmesi ile rejenere eden prosesin akım diyagramı [11].



Yağ asitlerinin kalsiyum tuzları, alkolde çözünürlükleri çok düşük olduğundan hızla çöker ve süzülerek ele geçen ve “rejenere ekstrakt faz” olarak isimlendirilen metanol tekrar ekstraksiyon kademesine gönderilerek kullanılır.

Önerilen bu proste çözücü olarak metanol kullanılmasının birinci nedeni metanolün aynı zamanda transesterleşme reaksiyonunun bir reaktifi olmasıdır. Bu şekilde rafinat fazı herhangi bir çözücü giderme işlemine tabi tutulmadan doğrudan transesterleşme reaksiyonuna giderek yağ asidi metil esterlerine dönüştürülmektedir. Ancak çözücü ekstraksiyonu ile yemeklik yağların asitliğinin giderilmesi söz konusu olduğunda, çözücü olarak metanol yerine etanolün kullanılması gereklidir. Bu durumda etanol ile sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminin ekonomik olması için ekstraksiyon sonunda ele geçen etanollü ekstrakt fazın benzer şekilde kireç ile rejenere edilmesi büyük bir önem kazanmaktadır. Bu nedenle Şekil 1.2’de görülen bu çalışmada, yüksek asitli ham yağların etanol ekstraksiyonu ile asitliklerinin giderilmesinde ele geçen alkollü fazdaki çözünmüş yağ asitlerinin kalsiyum sabunları halinde çöktürülmesi ve bu reaksiyonuna etki eden değişkenlerin belirlenmesi amaçlanmıştır.



Şekil 1.2 : Etanol ekstraksiyonu ile bitkisel yağlardan asit gideren ve ekstrakt fazını kireç çöktürmesi ile rejenere eden prosesin akım diyagramı.

1.2 Literatür Özeti

1.2.1 Bitkisel ve hayvansal yağlar hakkında genel bilgiler

Yağlar, insan ve hayvan beslenmesinin temel gereksinimlerinden biridir; enerji kaynağıdır, vücut sistemimizi düzenlemek için gereken hormonların yapı taşlarını oluşturan temel yağ asitlerini sağlarlar, yağda çözünen A, D, E ve K vitaminlerinin taşıyıcısıdır. Ayrıca gıdalarla beraber tüketildiğinde dokusunu, tadını etkileyerek gıdayı iyileştirir ve yemek sonrası doyumluk duygusuna katkıda bulunurlar. Yağlar pek çok gıda ürününün hazırlanmasında da önemli görevler üstlenmişlerdir; yumuşatıcı madde olarak görev yaparlar, havalandırmayı kolaylaştırırlar, renk ve tat sağlarlar, kızartma işleminde de diğer fonksiyonlarına ilave olarak ısı iletim ortamı olarak görev yaparlar [12, 13].

Yağlar, bir birim gliserin ile üç birim yağ asidinin birleşmesinden oluşan ve “trigliserid” ismi verilen ester moleküllerinden oluşmuşlardır. Suda çözünmezler, pek çok organik çözücüde çözünürler. Yoğunlukları sudan küçük olan yağlar ortam sıcaklığında katı, yarı katı veya berrak sıvı görünümünde olabilirler. Normal oda sıcaklığında katı olan yağlar için “fat” terimi, sıvı olanlar için ise “oil” terimi kullanılmaktadır.

Trigliseridler “lipid” ismi verilen ve çok çeşitli kimyasal maddeleri içeren bir grubun üyesidirler. Bu grupta trigliseridlerin dışında mono ve digliseridler, fosfolipidler,

steroller, terpenler, yağ alkoller, yağ asitleri, yağda çözünen vitaminler gibi maddeler de bulunur. Trigliceridler yağların ana bileşeni iken diğer lipidler yağların minör bileşenlerini oluştururlar.

Yağlar; bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilirler. Hayvansal yağlar başlıca süt yağları, balık yağları ve diğer büyükbaş, küçükbaş ve kümes hayvanları yağları olmak üzere yağ asidi bileşimleri ve buna bağlı olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirlerinden çok farklı üç gruba ayrılırlar. Bitkisel yağlar ise;

- Etli kısmında yağ içerenler : zeytin, palm, avokado.
- Tohumlarında yağ içerenler: ayçiçeği, soya, kolza, fındık, pamuk, mısır, yerfıstığı, susam, keten, hindistan cevizi, palm çekirdeği .
- Yemeklik olmayanlar: hint tohumu, jojoba, jatropa, olarak kategorize edilebilirler.

Tüm yağları en fazla miktarda içerdikleri yağ asitleri cinsine göre de sınıflamak mümkündür; örneğin oleik asit yağları (zeytin yağı), linoleik asit yağları (ayçiçeği yağı), linolenik asit yağları (keten yağı) gibi.

Bitkisel ham yağlar, tohum ve meyvelerden preslenerek (mekanik ekstraksiyon) veya yağı çözen bir organik çözücü ile muamele edilerek (çözücü ekstraksiyonu) elde edilirler. Preslemede soğuk veya sıcak yöntemler, ayrı ayrı veya beraber uygulanabilir. Hemen hemen tüm uygulamalarda çözücü olarak bir petrol fraksiyonu olan hegzanın kullanıldığı çözücü ekstraksiyonu ise doğrudan tane boyutu küçültülmüş yağlı hammaddeye uygulandığı gibi, önce ön presleme ile yağın bir kısmı ayrılan kuspere de uygulanabilir. Preslemeden sonra, sıkılan yağ bir süre bekletilerek veya santrifüjlenerek su fazından ayrılır. Çözücü ekstraksiyonunda sonra ise elde edilen hegzan – yağ karışımından hegzan buharlaştırılarak yağdan ayrılır. Yağ üretiminde uygulanacak yöntemlerin ve çalışma koşullarının seçimi, yağlı hammadde cinsi ve kalitesi, üretim kapasitesi, kullanım yeri gibi pek çok etkene bağlı olarak yapılır. Benzer şekilde her iki yöntemle yağ üretiminde yağlı hammaddeye uygulanan boyut küçültme, kabuk ayırma, şartlandırma gibi ön işlemler başlıca hammadde yapısına bağlı olarak değişebilir.

Yağlı hammaddenin ekstraksiyonu ile elde edilen yağlar, ham yağ olarak isimlendirilir ve küçük ama hammadde cins ve kalitesi ile ekstraksiyon koşullarına göre değişen miktarlarda, triglicerid yapısında olmayan diğer lipid bileşenleri,

proteinler, renk ve koku veren maddeler veya ekstraksiyon sonunda tamamen giderilemeyen hegzan gibi maddeler içerebilirler.

Çizelge 1.1 : Ham yağlarda bulunan bazı istenmeyen safsızlıklar [3].

Madde sınıfı	Tipik bileşenleri	Olumsuz Özellikleri
Oksidasyon ürünleri	Uçucu aldehit, keton ve hidrokarbonlar, vb.	İstenmeyen koku
Serbest yağ asitleri	Doymuş ve doymamış serbest yağ asitleri	Düşük oksidatif kararlılık, düşük duyuşal özellikler
Fosfolipidler	Lesitin	Düşük oksidatif kararlılık
Pigmentler	Klorofiller, karetonoidler	Düşük duyuşal özellikler
Metal tuzları	Demir ve bakır bileşenleri	Düşük oksidatif kararlılık

Bu maddelerin büyük bir kısmı yağların yemeklik olarak kullanımında istenmeyen maddeler olarak kabul edilirken, bazıları sağlık için yararlı maddelerdir. Örneğin tokoferoller yağları oksidasyona karşı koruyan doğal antioksidanlardır ve yağ cinsine göre değişen miktarlarda ham yağda bulunurlar. Çizelge 1.1’de ham yağlarda en sıklıkla görülen bazı safsızlıklar ve neden oldukları sorunlar gösterilmektedir [3].

1.2.2 Ham yağlara uygulanan rafinasyon işlemleri

Ham yağlarda bulunan ve kullanımları sırasında sorunlara neden olan istenmeyen maddeler bir dizi işlem sonunda ham yağlardan uzaklaştırılırlar. Rafinasyon olarak isimlendirilen bu işlemler başlıca kimyasal ve fiziksel rafinasyon olarak iki ana grup altında toplanır [1]: Kimyasal ve fiziksel rafinasyon.

Kimyasal rafinasyon yönteminde sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulanır:

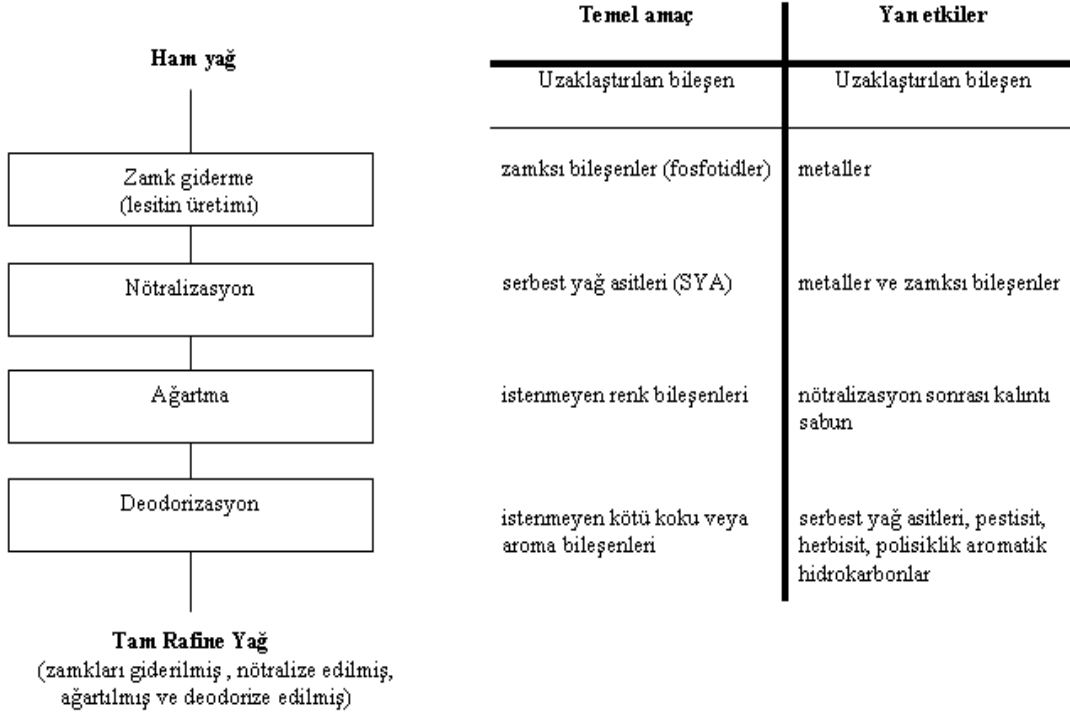
- Zamksı maddelerin giderilmesi (degumming) : ham yağ genellikle su ile muamele edilir ve pıhtılaşan fosfatidlerin bir kısmı santrifüjlemeyle ayrılır. Bu işlem soya yağına uygulandığında ayrılan pıhtılar lesitin ismi altında emülgatör olarak kullanılır.
- Serbest yağ asitlerinin giderilmesi (nötralizasyon) : Yağda bulunan serbest yağ asitleri bir alkali ile, genellikle sodyum hidroksit çözeltisi ile reaksiyona sokulur ve serbest yağ asitleri sabun oluşturarak yağdan ayrılır. Yağ su ile yıkanarak alkali ve sabun giderilir. Yönteme ismini veren bu kimyasal reaksiyondur.

- Renk veren maddelerin giderilmesi (bleaching) : Yağ, ağartma toprağı ismi verilen bir kil minerali ile muamele edilir ve ağartma toprağına adsorplanan pigmentler süzülerek yağdan ayrılır.
- Koku veren maddelerin giderilmesi (deodorizasyon) : Yağ en son olarak vakum altında ve yüksek sıcaklıkta distile edilerek kötü koku veren aldehit, keton benzeri oksidasyon ürünü uçucu maddeler giderilir.

Fiziksel rafinasyon yönteminde ise ham yağa uygulanan işlemler aşağıda sıralanmıştır:

- Zamksı maddelerin giderilmesi (degumming) : Yağa, sırasıyla su ve fosforik asit ile ileri derecede bir fosfolipid giderilmesi uygulanır.
- Renk veren maddelerin giderilmesi (bleaching) : Ağartma toprağı ile renk veren maddeler giderilir.
- Distilasyonla serbest yağ asitleri ve koku veren maddelerin giderilmesi : Tüm prosesin fiziksel rafinasyon olarak isimlendirilmesi, serbest yağ asitlerinin fiziksel bir ayırma yöntemi olan distilasyon ile giderilmesinden kaynaklanır. Bu işlemde yağ asitleri ve koku veren maddeler vakum altında ve yüksek sıcaklıkta su buharı kullanarak distile edilirler.

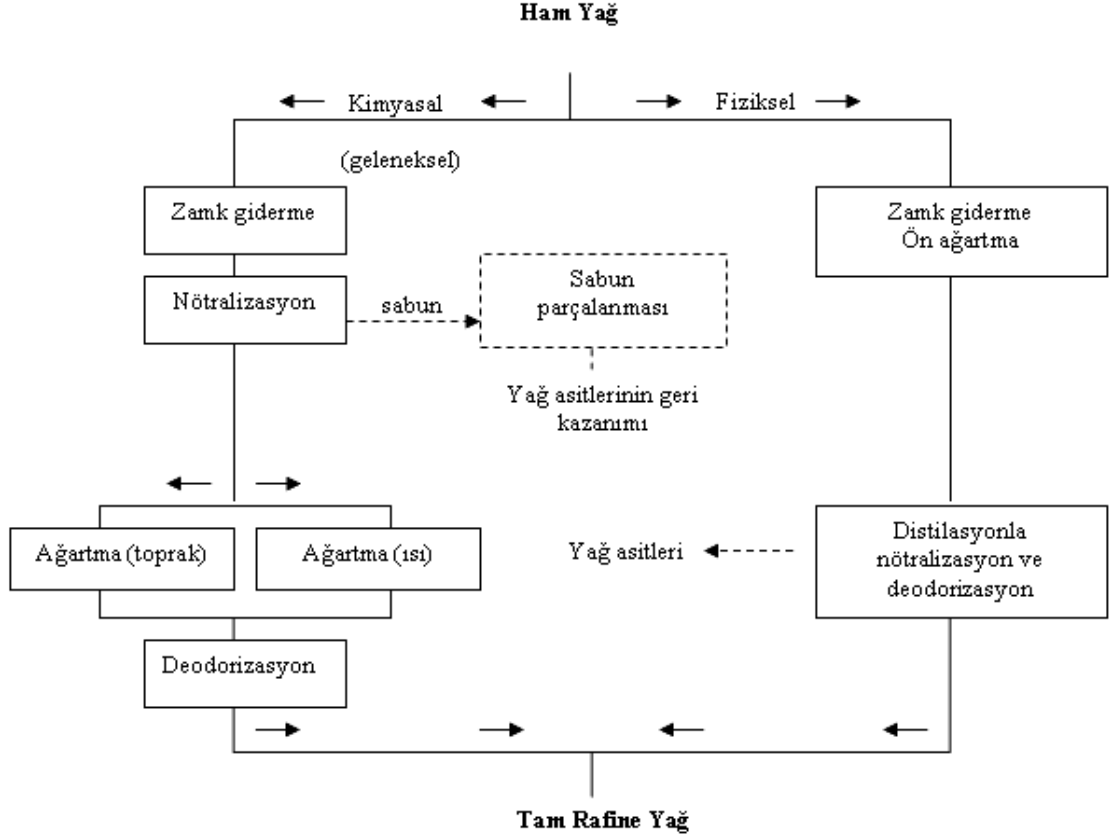
Şekil 1.2’de kimyasal rafinasyon ile tam rafine yağ üretmek için ham yağa uygulanan işlemler ve bu işlemler sırasında giderilen safsızlıklar gösterilmiştir [5].



Şekil 1.3 : Tam rafine yağ üretimi için uygulanan işlemler ve giderilen safsızlıklar [5].

Şekil 1.3’de ise kimyasal ve fiziksel rafinasyonun yöntemlerinin adımları gösterilmektedir [5].

Bu çalışma ham yağlardan serbest yağ asitlerinin giderilmesi üzerine olduğundan, asit giderme amacı ile uygulanan geleneksel ve diğer yöntemler daha geniş olarak ele alınmıştır.



Şekil 1.4 : Kimyasal ve fiziksel rafinasyonun adımları.

1.2.3 Ham yağlardan serbest yağ asitlerinin giderilmesi

Hasattan hemen sonra yağlı tohumda lipolitik reaksiyonlar başlayarak, yağlı hammaddede bulunan veya mikroorganizmalar tarafından üretilen enzimlerin yardımı ile trigliseridlerin enzimatik hidrolizine ve bu yolla yağların serbest yağ asidi içeriklerinin artmasına neden olurlar [5]. Buna ilave olarak kimyasal, hidrolitik ve oksidatif reaksiyonlar da serbest yağ asidi oluşumuna neden olur. Ticari ham tohum yağları genellikle % 1-3 civarında serbest yağ asidi (SYA) içerirler. Palm, zeytin ve balık yağları gibi lipaz aktivitesi ve su içerikleri yüksek olan ham maddelerden elde edilen yağlarda bu değer % 20-40 kadar yüksek değerlere ulaşabilir. Buna karşılık rafine yağların, kullanım yerine bağlı olarak en fazla % 0.1 miktarında serbest yağ asidi içermesi istenir. Dolayısıyla endüstride soğuk pres zeytin yağı dışındaki tüm ham yağlara bir asit giderme işlemi uygulanmaktadır.

Ham yağlara serbest yağ asidi gidermek üzere uygulanan yöntemler, literatürde iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Yöntemin prensibine dayanarak yapılan bir

sınıflandırmada tüm prosesler fiziksel ve kimyasal olarak iki grup altında incelenmektedir [5]. Buna göre: kimyasal yöntemler,

- gliserol ile yeniden esterleştirme (kimyasal veya enzimatik)
- alkalilerle nötralizasyon
- misellada nötralizasyon olarak,

ve fiziksel yöntemler ise,

- distilasyonla asit giderilmesi,
- seçimli adsorpsiyon ile asit giderilmesi
- seçimli ekstraksiyon ile asit giderilmesi olarak tariflenmektedir.

Bazı kaynaklar ise geleneksel asit giderme yöntemleri ve diğer asit giderme yöntemleri olarak tüm prosesleri endüstriyel uygulanma kriterine göre sınıflandırmaktadırlar [1, 9].

Geleneksel yöntemler;

- kimyasal asit giderme,
- fiziksel asit giderme,
- misellada asit giderme olarak verilmektedir.

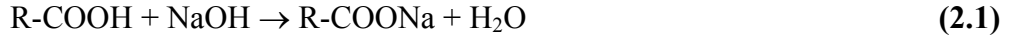
Alternatif yöntemler veya asit gidermede yeni yaklaşımlar olarak da isimlendirilen diğer yöntemler ise ,

- biyolojik asit giderme yöntemi
 - mikroorganizma kullanarak ham yağdan seçimli asit giderilmesi
 - enzimatik asit giderme/ yeniden esterleştirme
- kimyasal yeniden esterleştirme
- çözücü ekstraksiyonu ile asit giderme
- süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile asit giderme
- membran teknolojisi ile asit giderme olarak verilmektedir.

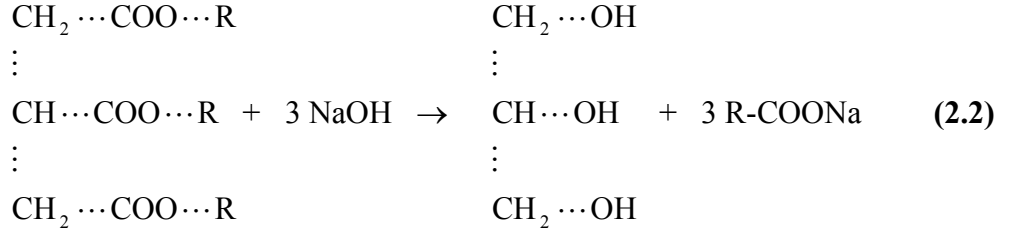
1.2.4 Geleneksel asit giderme yöntemleri

1.2.4.1 Kimyasal asit giderme yöntemi

Endüstride en yaygın olarak kullanılan bu yöntemde, tercihen zamksı maddeleri giderilmiş yağa bir alkali ilave edilerek SYA'ların sabunlaşması sağlanır. Bu işlemde SYA'lar ile birlikte yağda bulunan fosfolipitler ve pigmentler de kısmen giderilmektedir. Nötralizasyon için en çok kullanılan alkali sodyum hidroksit olduğundan, yöntem "kostikle asit giderme" olarak da bilinmektedir.



Reaksiyonda oluşan sabunu içeren sulu faz (soap stock) yağ fazından ayrıldıktan sonra, yağ fazında kalan sabun kalıntısının uzaklaştırılması için sıcak su ile yıkama işlemi yapılmaktadır. Kimyasal asit giderme yönteminde kullanılan alkali ile yağın ana bileşeni olan nötr trigliseridler de reaksiyona girdiğinden, bu yöntemde her zaman nötr yağ kaybı söz konusu olmaktadır.



Kimyasal asit giderme yönteminde nötr yağ kaybı sadece 2.2 numaralı reaksiyon nedeniyle meydana gelmez. Ham yağın yapısında bulunan yüzey aktif özellikteki bazı maddelerin nötralizasyon sırasında kuvvetli bir emülsiyon oluşumuna neden olması ve emülsiyonun tam olarak kırılmaması sonucunda emülsiyon ile de nötr yağ kaybı meydana gelmektedir. Özellikle SYA içeriği yüksek olan yağlarda oluşan sabun fazı (soap stock) ile sürüklenen nötr yağ miktarının, oluşan sabun fazının ağırlıkça % 50'si kadar olabileceği ve nötr yağ kayıplarının ham yağdaki SYA içeriğiyle orantılı olarak arttığı bilinmektedir. SYA'ların geri kazanılması amacıyla soap-stock'un konsantre sülfürik asit gibi kuvvetli bir asitle parçalanması sonucunda çevresel açıdan zararlı atık akımların oluşması, bu akımların arıtılmasının masraflı olması yöntemin önemli bir diğer dezavantajıdır. Diğer taraftan nötralizasyon sonrası serbest yağ asiti içeriğinin % 0,03 gibi oldukça düşük değerlere düşürülebilmesi, dezavantajlarına karşın bu yöntemin oldukça fazla tercih edilmesini sağlamaktadır [1,9].

1.2.4.2 Fiziksel asit giderme yöntemi

Fiziksel asit giderme yöntemi uygun bir sıyırıcı gaz, genellikle de su buharı, kullanılarak yağın içindeki SYA'ların vakumda distilasyonla giderilmesine dayanmaktadır. Uygulanan yüksek sıcaklık ve düşük basınç koşullarında SYA'ların uçuculuğunun nötral trigliseridlerden yüksek olması, yöntemin temelini oluşturmaktadır. Raoult kanuna göre, distilasyondaki toplam basınç sıyırıcı olarak kullanılan su buharının ve uçucu bileşen olan SYA'ların kısmi basınçları toplamına eşit olacağından, su buharı varlığında asit giderme işlemi su buharı kullanılmadığı duruma göre daha yüksek bir toplam basınçta gerçekleştirilebilir. Yağların rafinasyonunda uygulanan bu yöntem aslında hem asit hem de koku giderilmesi amacıyla kullanılan bir rafinasyon kademesidir. Distilasyon ile asit giderme, özellikle yüksek SYA içeren yağlarda kimyasal asit giderme yönteminin fazla nötral yağ kaybına neden olması sonucunda geliştirilmiş; ancak yüksek vakum sistemlerine ve yüksek sıcaklıkta asit buharlarına dayanıklı konstrüksiyon malzemelerinin yeterince gelişmemiş olması nedeniyle endüstriyel uygulamaları yaygınlaşmamıştır. Ancak daha sonra Avrupa'da yemeklik yağ rafinasyonunda distilasyon ile asit gidermenin uygulandığı tesisler kurulmuştur. Distilasyon yönteminin uygulanması 1970'lerden sonra ise Malezya'da palm yağı endüstrisindeki gelişmeden sonra tekrar önem kazanmıştır [1,9].

Fiziksel asit giderme yönteminin alkali nötralizasyon yöntemine göre en önemli avantajı soapstock'un oluşmaması ve buna bağlı olarak atık oluşumunun azalması ile basitliği ve enerji ekonomisidir. Ancak buna karşılık, yüksek iyot sayılı ısıya hassas yağlara uygulanamaması, ham yağın ön işlemlerden geçmesi gereksinimi (ileri derecede fosfor ve demir giderilmesinin gerektirmesi) ve yüksek sıcaklık nedeniyle polimer, trans izomerleri ve 3-MCPD (3 Monokloropropan 1,2-diol) esterlerinin oluşması dezavantajları arasında sayılabilir [1, 14].

1.2.4.3 Misellada asit giderme yöntemi

Ham yağ üretiminde çözücü ekstraksiyonunun kullanıldığı proseslerde çözücünün yağdan uzaklaştırılmasından önce, genellikle hegzan içinde %40-60 oranında yağ içeren karışım "misella" olarak adlandırılır. Misellada asit giderme yönteminde amaç, nötralizasyon reaksiyonunun bir çözücü içinde yapılarak, oluşan sabunun ortamdaki kolayca ayrılmasını sağlamaktır. Bu amaçla misella içine NaOH eklenerek

serbest yağ asitleri sabunlaştırılıp, santrifüj yardımıyla ortamdan kolayca uzaklaştırılırlar.

Misellada asit giderme yöntemi, kimyasal asit gidermeye göre; nötral yağ kaybını azaltması, daha seyreltik sodyum hidroksit çözeltilerinin kullanılabilmesi, reaksiyon sonunda oluşan sabun ve misellanın özgül ağırlıkları farkının fazla olması nedeniyle santrifüjde yüksek ayırma verimi sağlanması gibi üstünlüklere sahiptir. Bunun yanında bu yöntem için kullanılacak olan tüm ekipmanların kapalı ve patlamaya karşı dayanımlı olması gerekliliği yatırım maliyetini arttırıp, yöntemin endüstride tercih edilirliliğini azaltmaktadır [1,9]. Çizelge 1.2’de endüstriyel asit giderme yöntemlerinin karşılaştırılması verilmiştir [1].

Çizelge 1.2 : Endüstriyel asit giderme yöntemleri [1] .

Özellikleri	Kısıtlamaları
<p>Kimyasal asit giderme Esnek - her tip ham yağdan kabul edilebilir kalitede yağ üretimi Birden fazla etki - saflaştırma, zamk giderme, nötralizasyon ve kısmi renk giderme</p>	<p>Yüksek SYA içeren ham yağlarda fazla nötral yağ kaybı Soapstock’un ticari değerinin düşük olması Sabunlaşmadan kaynaklanan nötral yağ kaybı</p>
<p>Fiziksel asit giderme Yüksek SYA içeren ham yağlar için uygun Düşük yatırım ve işletme maliyetleri - düşük buhar ve güç tüketimi Yüksek yağ verimi Soapstock oluşmaması ve atık su miktarının azalması İyileştirilmiş SYA kalitesi</p>	<p>Ön işlemlerin zorlayıcı olması Isıya hassas yağlar için uygun olmaması - pamuk yağı gibi. Termal polimerizasyon olasılığı Kontrollü SYA uzaklaştırma hızı</p>
<p>Misellada asit giderme Düşük konsantrasyonda kostik çözeltisi kullanımı Ayırma verimliliğinin artması Soapstockda minimum yağ kaybı Son üründe iyi renk eldesi Su ile yıkama işleminin kaldırılması</p>	<p>Yüksek yatırım miktarı - tamamen kapalı ve patlamaya dayanıklı ekipman gereksinimi Çözücü kaybı - dikkatli işlem koşulları ve ciddi bakım gereksinimi Ekstraksiyon ve rafinasyonun birlikte olduğu entegre tesisler için uygunluk Maliyetli - nötralizasyon ve renk gidermenin verimli olması için homojenizasyon gerekli Verimli bir işlem için, miselladaki yağ konsantrasyonunun ~%50 olması uygun (iki kademeli çözücü uzaklaştırma)</p>

1.2.5 Serbest yağ asidi gidermek için alternatif yöntemler

1.2.5.1 Biyolojik asit giderilmesi

Bitkisel yağlardan serbest yağ asitlerinin giderilmesi için araştırılan yeni yöntemlerden biri de biyolojik asit gidermedir. Bu yöntemde asit giderme işlemi için, mikroorganizma ya da enzimlerden yararlanılabilir [1,9].

Mikroorganizmalar yardımıyla bitkisel yağlardan seçimli asit giderilmesi: Bitkisel yağ içindeki uzun zincirli yağ asitlerinin mikroorganizma tarafından besin olarak tüketilmesi temeline dayanır. Laboratuvar ölçeğinde yapılan araştırmalar, bazı mikroorganizmalar ile SYA'ların etkin bir şekilde giderilebildiğini, nötral yağ kaybının olmadığını, ayrıca mono- ve digliseridlerin oluşmadığını göstermiştir. Ancak, muhtemelen mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkileri nedeni ile kısa zincirli yağ asitlerinin giderilememesi yöntemin dezavantajıdır [1,9].

Enzimatik asit giderme/yeniden esterleşme: Bu yöntem, lipaz enzimi katalizörlüğünde serbest yağ asiti ve gliserinden trigliseridlerin sentezlenmesi temeline dayanır. Farklı bitkisel yağlar ile laboratuvar ölçeğinde yapılan araştırmalar, enzimatik asit giderme yönteminin potansiyel bir rafinasyon yöntemi olarak kullanılabilmesinin enzim konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon karışımının su içeriği, basınç gibi birçok değişkene bağlı olduğunu göstermiştir. Enzimatik asit gidermenin temel avantajı; yüksek SYA içeren yağlardan asit gidermede yağın trigliserid içeriğini arttırması, dezavantajı ise enzim fiyatlarının yüksek olmasıdır [1,9].

1.2.5.2 Kimyasal yeniden esterleştirme ile asit giderilmesi

Yağ içindeki serbest yağ asitlerinin, yüksek sıcaklık ve inert atmosfer ortamında, yağdaki kısmi gliseridlerin serbest hidroksil gruplarıyla veya gliserin ilavesi ile, katalizörlü veya katalizörsüz esterleştirilmesine dayalı bir yöntemdir. Yeniden esterleştirme uygulandıktan sonra da, yağ içinde bir miktar serbest yağ asiti bulunur. Bunu gidermek için de ikinci aşama olarak, kimyasal ya da enzimatik asit giderme işlemleri uygulanır. Yöntem yüksek sıcaklıklar nedeniyle istenmeyen yan reaksiyon oluşumu ve fazla enerji gereksinimi gibi dezavantajlara sahiptir [1,9].

1.2.5.3 Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile asit giderilmesi

Ekstraksiyonun kritik sıcaklık ve basınç değerleri üzerindeki bir çözücüyle gerçekleştirilmesi temeline dayanır. Bu koşullarda çözücü hem gaz hem de sıvı özellikleri taşıdığından süperkritik akışkan olarak isimlendirilir. Karbondioksit gibi kritik basınç ve sıcaklığı yüksek olmayan maddeler en tercih edilen çözücülerdir. Ayrıca trigliserid ve SYA' ların farklı sıcaklık ve basınçtaki çözünürlüklerinin farklı olması, süperkritik CO₂ ekstraksiyonunun yağlardan serbest yağ asitlerinin giderilmesini de sağlamaktadır. Yapılan araştırmalar, karbondioksitin ekstraksiyon çözücüsü olarak yüksek serbest yağ asiti içerikli yağlarda kullanımı için oldukça uygun olduğunu göstermiştir [15]. Karbondioksit toksik olmaması, kolay ayrılabilirliği ve ekonomik oluşuyla süper kritik akışkan ekstraksiyonunda tercih edilen bir çözücüdür [1,9].

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile asit giderme, atık oluşturmama ve çözücünün inert oluşuyla işlem sonunda kolayca ayrılabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Ancak prosesin yüksek maliyetli oluşu nedeniyle yüksek asitli, özel ve değerli yağlarda veya ekstrakte edilen maddelerin kalite ve saflığının önemli olduğu durumlarda kullanılması önerilmektedir [1].

1.2.5.4 Membran teknolojisi ile asit giderilmesi

Membran prosesleri de düşük enerji gereksinimi, ek kimyasal madde gerektirmemesi, normal sıcaklık koşullarında gerçekleştirilebilmesi gibi nedenlerden dolayı, özellikle yüksek asit içerikli yağlarda geleneksel yöntemlere göre avantajları olan alternatiflerden biridir. İtici güç olarak basınç farkının kullanıldığı membran prosesleri, ayrılacak bileşenlerin partikül yapısı veya moleküler boyutuna bağlı olarak üzere: ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) olarak sınıflandırılır. Ancak bu konuda yapılan bazı çalışmalarda, trigliserid ve serbest yağ asiti molekül ağırlıklarının çok yakın oluşu nedeniyle istenen derecede ayırım sağlanamadığı belirlenmiştir [1,9]. Bu teknolojinin yağların SYA içeriğinin azaltılmasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu prosesi ile birlikte kullanılması konusunda da birçok çalışma yapılmıştır. Bu birleştirilmiş yöntemde, SYA' larını seçimli olarak çözen bir çözücü ile SYA yağdan ekstrakte edildikten sonra, yağ asidi ve çözücünden oluşan ekstrakt faz uygun bir RO veya NF membrandan geçirilerek, çözücü ve SYA' ların ayrılması sağlanır [1,7-9].

1.2.5.5 Sıvı-sıvı ekstraksiyon ile asit giderilmesi

Serbest yağ asitleri ve trigliseridlerin çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin farklı olması, çözücü ekstraksiyonu ile ham yağlardan serbest yağ asiti giderilmesi yönteminin temelini oluşturmaktadır. Literatürde bu konuyla ilgili yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır ve bu konuya 1.2.6 nolu bölümde daha geniş yer verilecektir. Alternatif asit giderme yöntemleri için yapılan karşılaştırma da Çizelge 1.3'de görülmektedir.

Çizelge 1.3 : Alternatif asit giderme yöntemleri [1] .

Özellikleri	Kısıtlamaları
<p>Biyolojik olarak asit giderme</p> <p>a. SYA'ları seçici olarak tüketen tüm-hücre mikroorganizması kullanımı, örneğin Pseudomonas türü BG1</p> <p>b. Lipaz ile yeniden esterleşme</p> <p>Yüksek yağ verimi</p> <p>Düşük enerji tüketimi</p> <p>Yumuşak işlem koşulları</p> <p>Kimyasal yeniden esterleşme</p> <p>Katalizör destekli veya değil</p> <p>Yüksek SYA içeren yağlar için uygun</p> <p>Yüksek yağ verimi</p> <p>Çözücü ile asit giderme</p> <p>Ortam sıcaklığında ve atmosfer basıncında ekstraksiyon</p> <p>Kolay ayrılma - çözücü ve yağ bileşenlerinin kaynama noktaları arasındaki yüksek fark</p> <p>Süperkritik akışkan ekstraksiyonu</p> <p>Yüksek seçicilik</p> <p>Düşük sıcaklıkta ve kirlilik yaratmayan işlem</p> <p>Geniş SYA aralıklarında uygulanabilirlik</p> <p>Düşük yağ kayıpları</p> <p>Membran kullanımıyla asit giderme</p> <p>Düşük enerji tüketimi</p> <p>Ortam sıcaklığında işlem</p> <p>Kimyasal kullanılmaması</p> <p>Besleyici ve diğer istenen bileşenlerin yağda kalması</p>	<p>Linoleik asit ve kısa zincirli yağ asitlerinin (C sayısı <12) kullanılmaması</p> <p>SYA kullanımının sudaki çözünürlüklerine bağlı olması</p> <p>Yüksek enzim maliyeti</p> <p>Rastgele trigliserid oluşumu</p> <p>Termal polimerizasyon</p> <p>Yüksek maliyet</p> <p>Yüksek sermaye gereksinimi</p> <p>Yüksek enerji gereksinimi</p> <p>Tam olmayan asit giderme - TG çözünürlüğü ham yağın SYA içeriği ile artar.</p> <p>Yüksek maliyet</p> <p>TG ve SYA arasındaki molekül ağırlığı farkının ayırma için düşük olması</p> <p>Yüksek seçicilikte uygun membran olmaması</p> <p>Düşük permeat akısı</p>

1.2.6 Çözücü ekstraksiyonu ile serbest yağ asitlerinin giderilmesi

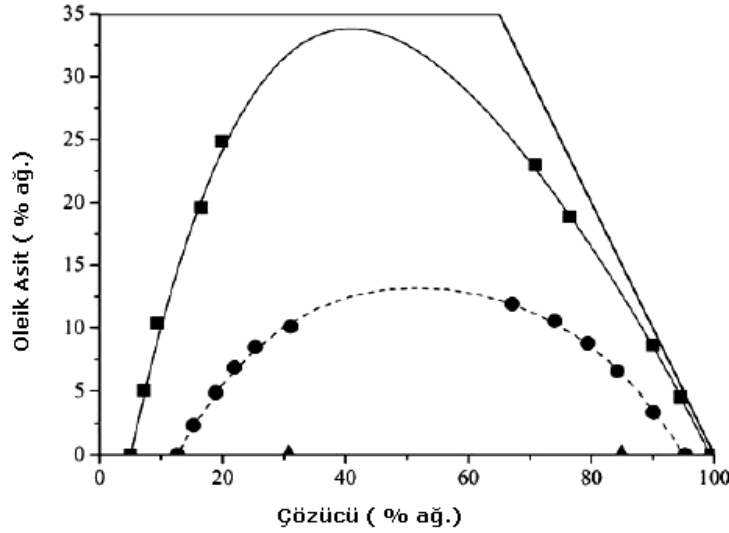
Bitkisel yağlardan çözücü ekstraksiyonu ile asit giderme hakkında ilk yayın 1921 yılında Bollmann tarafından yapılmıştır [16]. Bu patentinde araştırmacı susuz veya su ile seyreltilmiş metanol, etanol, amil alkol, aseton ve asetat esterleri ile yağların çok kademeli doğru akım ekstraksiyonunu önererek, 3000 kg, % 12 asitli kolza yağının 9000 kg % 96'lık etanol ile ve bir diğer çalışmasında 3000 kg, % 15 asitli hindistan cevizi yağının 10500 kg % 92'lik metanol ile asitliğini gidermiştir. 1985 yılında tamamlanan sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile asit giderme üzerine yapılan bir doktora çalışması kapsamındaki literatür araştırması incelendiğinde, 1947 – 1948 yıllarında İtalya ve İspanya'da yüksek asitli zeytin ve pirina yağlarından çözücü ekstraksiyonu ile asit giderme üzerine on tane çalışmanın yayınlandığı görülmektedir [4]. Araştırmacılar bu çalışmalarında yoğun olarak yağ-yag asidi-çözücü sisteminin faz diyagramlarını çeşitli sıcaklık ve çözücüler için hazırlayarak, yüksek asitli yağlardan düşük asitli bir yağ elde etmek için ters akım ekstraksiyonunun teorik hesaplamalarını yapmışlardır. İncelenen çözücüler mutlak, % 95 ve 90 derişiminde metanol; mutlak , % 96 ve 82 derişiminde etanol; % 95 ve 85 derişiminde aseton ve furfuraldır. Aynı yıllarda Japonya'da yüksek asitli pirinç kepeği yağından asit gidermek amacı ile etanol ve etanol-metanol karışımlarının kullanıldığı iki patent alınmıştır. 1955-56 yıllarında da Hindistan'da yerfistığı yağından serbest asitleri gidermek amacıyla uygun çözücüyu saptamak üzere yerfistığı yağı-oleik asit sisteminin ayrı ayrı asetik asit, furfural, % 90 ve 95 derişiminde etanol ve % 90, 95 ve 100 derişiminde metanol ile üçlü faz diyagramları hazırlanmıştır [4].

Literatürde ham yağı çözücü ile doğrudan ekstrakte etmek yerine, ham yağın bir başka organik çözücüdeki çözeltilisinden yağ asitlerini seçici bir çözücü ile ekstrakte ederek gideren çalışmalar da vardır [17-19].

Yukarıda kısaca özetlenen, 1921 yılı ile 1991 yılı arasında yayınlanan çalışmaların sayısı ve yöntemin endüstriyel uygulamaya geçememiş olması, çözücü ekstraksiyonu ile asit gidermenin pek gelecek vaat etmediği yönünde bir kanı yaratmakla birlikte, son on yılda bu konu üzerine daha yoğun çalışmalar yayınlanması dikkat çekicidir. Bu çalışmaların büyük bir kısmı Brezilya, Campinas Devlet Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nde Meirelles ve çalışma grubu tarafından yürütülmektedir. Meirelles ve arkadaşları tarafından yayınlanan ilk

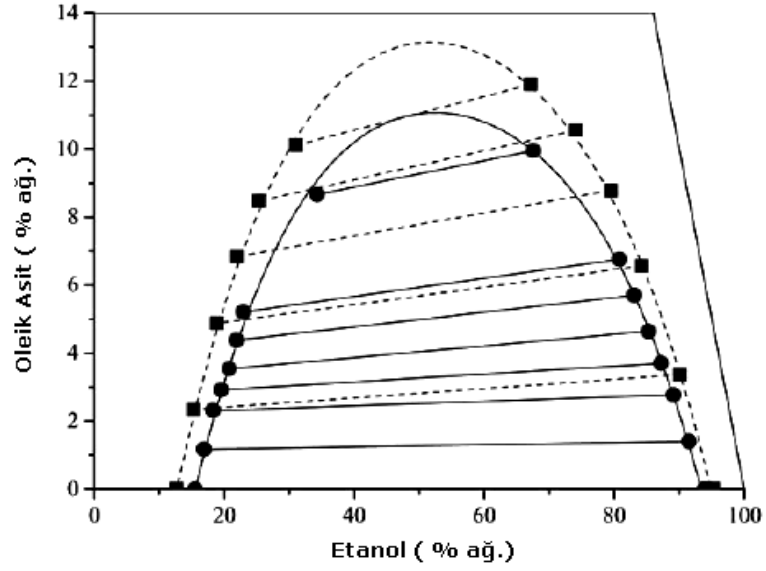
çalışmalarda, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile asit giderme işlemini etkileyen iki önemli parametre olan sıcaklık ve çözücü cinsinin, kanola yağı-oleik asit-çözücü sisteminin sıvı-sıvı faz dengeleri ve oleik asidin dağılım katsayısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çözücü olarak, metanol, etanol, izopropanol, n-propanol gibi kısa zincirli alkoller kullanılmıştır. Çalışma sonunda araştırmacılar; 10-30°C aralığında incelenen tüm sıcaklıklar için en seçici çözücünün metanol olduğunu, çözücünün karbon sayısındaki artışın çözücü seçiciliğini düşürüp, oleik asit dağılım katsayısını arttırdığını belirlemişlerdir. Bu sonuçların, NRTL ve UNIQUAC termodinamik modelleri ile korelasyonu yapılmış ve kullanılan termodinamik modellerle oldukça iyi bir şekilde tanımlanabildiği belirlenmiştir [20,21].

Şekil 1.4'te araştırmacıların 2007 yılında yayınladıkları ve o tarihe dek elde ettikleri tüm sonuçları yorumladıkları çalışmalarında verdikleri kanola yağı-oleik asit-susuz metanol, etanol ve izopropanolün 20 °C sıcaklığındaki faz diyagramlarını karşılaştırdıkları şekil gösterilmiştir [2].



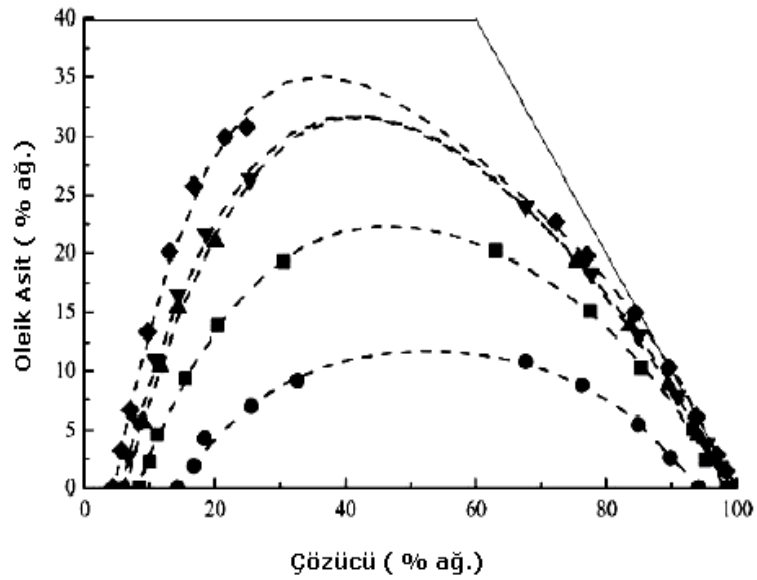
Şekil 1.5 : Rafine kanola yağı, ticari oleik asit, çözücü sisteminin 20° C'deki faz diyagramı, (-■-) susuz metanol, (-●-) susuz etanol, (▲) susuz izopropanol [2].

Faz diyagramları incelendiğinde alkolün zincir uzunluğu arttıkça yağ ve alkolün karşılıklı çözünürlüklerinin arttığı ve iki fazlı bölgenin küçüldüğü, hatta izopropanolün faz diyagramında hemen hemen yok olduğu görülmektedir. Şekil 1.5 de ise kanola yağı-oleik asit-susuz etanol sisteminin 20 ve 30 °C'deki faz diyagramı karşılaştırılmıştır.



Şekil 1.6 : Rafine kanola yağı, ticari oleik asit, susuz etanol sisteminin 20 ve 30 °C'deki faz diyagramları ((-■-) 20 ve (-●-) 30 °C) [2].

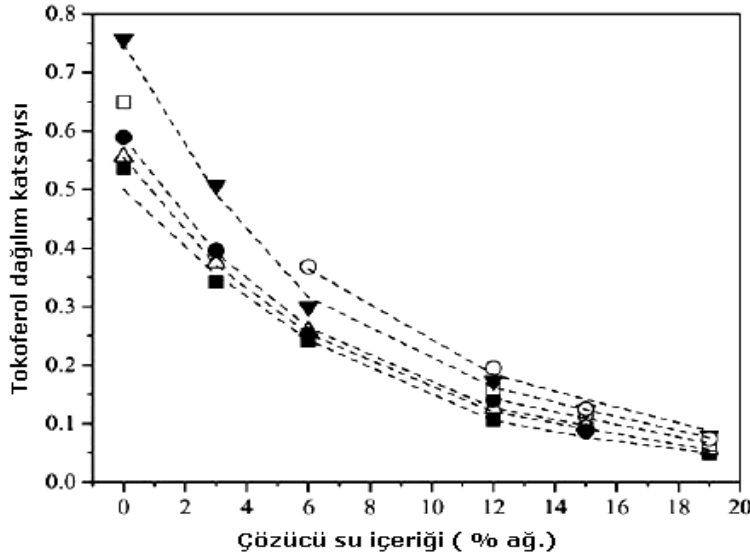
Şekil 1.5'te sıcaklığın 30 °C'den 20 °C'ye düşmesi ile faz diyagramlarındaki iki fazlı bölgenin büyüdüğü ve yağ asitlerinin dağılım katsayısının çok az değiştiği anlaşılmaktadır. Araştırmacıların 25 °C'de mısır yağı-oleik asit- etanol-su sistemine ait faz diyagramlarını karşılaştırdıkları Şekil 1.6'deki faz diyagramında etanole ilave edilen su miktarının etkisi görülmektedir [22, 2].



Şekil 1.7 : 25 °C'de rafine mısır yağı, ticari oleik asit, çözücü (etanol+su) sisteminin faz diyagramları (●) susuz etanol, (■) % 5 su içeren etanol, (▲) % 8 su içeren etanol, (▼) % 12 su içeren etanol, (◆) % 18 su içeren etanol [2].

Araştırma sonunda, % 4-6 miktarında su içeren etanolün asit giderme için uygun bir çözücü olduğu, çünkü bu koşulda yağ asidi dağılım katsayısının 1 civarında, yağ

asidi seçiciliği yüksek ve nötral yağ kaybı düşük olacağı belirtilmiştir. Daha sonra makadama yağı (macademia nut), brazil nut, sarımsak ve üzüm çekirdeği yağları, yağ asidi, sulu etanol sistemleri ile yapılan çalışmalar sonunda da benzer sonuçlar alınmıştır [23, 24]. Rafine pirinç kepeği yağı + oleik asit + etanol + su sistemi faz diyagramını hazırlayan araştırmacılar ayrıca pirinç kepeği yağının çok az miktarda gama orizanol, tokoferol ve tokotrienol gibi besleyici madde kaybı ile rafine edilebileceğini bildirmişlerdir [25]. Palm yağı + palmitik asit + etanol + su sistemi ile palm yağı + oleik asit + etanol + su sistemi de aynı grup tarafından incelenmiştir [26]. Pamuk yağı + linoleik asit + etanol + su sisteminin incelendiği çalışmada ayrıca tokoferollerin fazlar arasındaki dağılımına çözücü etkisi incelenmiş ve şekil 1.7’de gösterildiği gibi tokoferollerin dağılım katsayısının birden küçük olduğu ve etanolün su içeriği arttıkça dağılım katsayısının ve dolayısıyla tokoferol kaybının azaldığı saptanmıştır [27, 2]. Karotenoidlerin dağılımları da palm yağı + yağ asidi + etanol + su sisteminde incelenmiş ve karotenoidlerin dağılım katsayısı 1’den çok küçük olduğundan, rafinasyonda bu maddelerin yağda kalacağı belirtilmiştir [28].



Şekil 1.8 : Rafine 25 °C’de rafine pamuk yağı, ticari linoleik asit, çözücü (etanol+su) sisteminde tokoferol dağılım katsayısı diyagramı. Yağdaki serbest yağ asidi değerleri (% ağı) : (■) % 0, (Δ) % 2,5, (●) % 5, (□) % 10, (▼) % 15, (○) % 20, (---) NRTL modeli [2].

Pina ve Meirelles, mısır yağının % 94 derişiminde etanolle, bir dönen diskli kolonda sürekli sıvı-sıvı ekstraksiyonunu inceledikleri çalışmasında da, asitliği % 3,5’den büyük olmayan bir yağla çalışıldığında asitliği % 0.32’ün altına düşürdüklerini ve bu deneyde nötr yağ kaybının kolona beslenen çözücü miktarına bağlı olarak % 2-5,9

arasında değiştiğini bildirmişlerdir [29]. Aynı grup, soya yağı ve pirinç kepeği yağlarından asit giderme ile ilgili iki çalışmalarını da yayınlamıştır [30,31].

Grup, çalışmalarının büyük bir kısmını özetledikleri yayınlarında, bu yöntemin teknik olarak verimli olduğunu vurgulayarak, endüstriyel uygulamaya geçmemesini başlıca iki nedene bağlamışlardır:

- Asit giderme işlemleri, sonraki rafinasyon kademelerini de etkilediğinden, çözücü ekstraksiyonu ile asitliği giderilen yağların diğer işlemlerinin de incelenmesi gerekir ve henüz bu konuda çok az bilgi vardır.
- Çözücü ekstraksiyonu en az 3 ekipman gerektirir, bunlar bir ekstraksiyon kolonu, rafinat fazdan çözücüyı gideren bir sıyırma kolonu ve bir tane de ekstrakt fazdan çözücü geri kazanma kolonudur. Yatırım maliyeti ile buharlaştırma için gereken enerji masrafları, fiziksel ve kimyasal yöntemler ile karşılaştırılarak ekonomik fizibilitesinin ortaya konması gereklidir.

Son yıllarda İranlı araştırmacılar da aynı konuda çalışarak, mısır yağı + oleik asit + etanol + su sistemi, soya yağı +oleik asit + etanol + su sistemi ve ayçiçek yağı +oleik asit + etanol + su sistemlerini incelenmiştir [32-34].

1.2.7 Ekstrakt fazdan çözücü geri kazanımında uygulanan yöntemler

Bitkisel ham yağlardan SYA'ların uygun bir çözücü kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile giderilmesinden sonra, ekstrakt ve rafinat fazlarından çözücünün ayrılması gereklidir. Ekstrakt fazındaki çözücünün yüksek verimle geri kazanımı; hem ekstrakte edilen bileşenlerin çözücüsüz olarak elde edilmesi, hem çözücünün ekstraksiyon prosesine geri beslenmesi, hem de tüm rafinasyon prosesinin çözücü emisyonu nedeniyle çevre üzerinde oluşturacağı olumsuz etkilerin azaltılması açısından önemlidir. Rafinat fazda kalan az miktardaki çözücünün giderilmesi ise, sıvı-sıvı ekstraksiyonunun özellikle ham yağların gıda amaçlı rafinasyonunda kullanılması durumunda, yağın saf olarak elde edilmesi açısından önemlidir [9].

Ekstrakt fazdaki çözücünün geri kazanılması için bilinen ve en çok uygulanan ayırma yöntemleri:

- Distilasyon
- Evaporasyon

olarak sayılabilir.

SYA'ların yağdan ekstraksiyonu için özellikle yüksek seçicilikleri nedeni ile tercih edilen etanol, metanol ve benzeri kısa zincirli alkollerin kaynama noktaları, SYA'ların ve nötral yağın kaynama noktasından çok farklıdır. Bu farklılıktan ve belirtilen çözücülerin çok yüksek olmayan kaynama noktaları ile buharlaşma gizli ısılarından yararlanılarak; çözücü geri kazanımının evaporasyon veya distilasyonla çok yüksek olmayan sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi mümkündür [9]. Örneğin, Drescher ve arkadaşları tarafından yapılan ve mezbaha atıkları olan hayvansal yağlardan serbest yağ asitlerinin zıt akımlı bir kolonda metanol ile ekstraksiyonuna dayanan bir çalışmada, ekstrakt ve rafinat fazlarındaki metanolün geri kazanımı flaş evaporasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Rafinat fazdan geri kazanılan metanol sisteme doğrudan geri beslenmiş, ekstrakt fazın evaporasyonu ile kazanılan metanol ise önce adsorpsiyona tabi tutularak renk ve koku veren bileşenlerin ayrılmasından sonra sisteme geri beslenmiştir [35]. Ancak, belirtilen tüm avantajlarına rağmen, çözücünün bu yöntemlerle geri kazanılması yine de prosesin ekonomisini en çok etkileyen işlemdir ve daha ekonomik alternatiflerin araştırılmıştır.

Ekstrakt fazdan çözücü geri kazanımı için incelenen iki alternatif yöntem:

- Membranla ayırma ve
- Kimyasal çöktürme yöntemleridir.

1.2.7.1 Membranla teknolojisi ile çözücü geri kazanılması

Membran teknolojileri ile yağlardan asit giderme yöntemleri açıklanırken kısaca belirtildiği gibi, yağlardan çözücü ekstraksiyonu ile asit giderme işleminden sonra ekstrakt fazından çözücü ile çözünmüş maddelerin ayrılması için membran ayırma sistemleri önerilmiştir [1, 7-9]. Bu çalışmalar neticesinde araştırmacılar yöntemin iyi bir potansiyeli olduğunu, ancak çözücüye dayanıklı membranların geliştirilmesi yanısıra, çalışmaların çeşitli safsızlık içeren (zamksı maddeler, pigmentler, polimerize maddeler vb) gerçek ham yağlarla yapılmasını ve ekonomik fizibilitesinin de ortaya konulması gerektiğini ifade etmişlerdir.

1.2.7.2 Kimyasal çöktürme yöntemi ile çözücü geri kazanılması

Ekstrakt fazda çözülmüş maddenin kimyasal bir reaksiyonla, çözünürlüğü düşük olan bir ürüne dönüştürülerek ayrılması, sıvı-sıvı ekstraksiyonunda çözücü geri kazanımı için alternatif bir yöntem olarak 2007 yılında gündeme gelmiştir [6]. Bitkisel yağ endüstrisinde uygulamasına rastlanılmayan bu yöntem bazı endüstrilerde kullanılmaktadır. Örneğin, tütünden pestisit olarak kullanılan nikotin sülfatın üretiminde; tütünün su ile muamelesi sonucu sulu faza geçen nikotin, kerosenle ekstrakte edilmektedir. Bu proseste; nikotin-kerosen ekstrakt fazında çözülmüş olan nikotin, ortama eklenen sülfürik asitle reaksiyona sokularak nikotin sülfat halinde elde edilir. Nikotini giderilen kerosen ise tekrar kullanılmak üzere proseste geri beslenir [9].

Giriş ve Amaç bölümlerinde kısaca değinildiği gibi, yüksek asitli ham yağların ve kullanılmış kızartma yağlarının serbest yağ asidi içerikleri metanol ekstraksiyonu ile giderilirken, çözücüyü geri kazanmak için, ele geçen ekstrakt fazlarındaki çözülmüş yağ asitleri ve diğer safsızlıklar CaO veya Ca(OH)₂ ile reaksiyona sokularak çöktürülmektedir. Süzülerek katı kalsiyum sabunlarından ayrılan rejenere metanol fazı tekrar ekstraksiyon kademesine gönderilerek yeni bir ekstraksiyon işleminde kullanılmaktadır [6, 9-11]. Çalışmada oleik asit, rafine yağ ve metanolden oluşan ve bileşimi faz diyagramına göre seçilen farklı bileşimlerde sentetik ekstrakt fazları hazırlanarak farklı sıcaklık, farklı karıştırma hızlarında ve farklı miktarlarda toz Ca(OH)₂ ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyonun yürüyüşü belirli zaman aralıklarında alınan karışımların ayarlı NaOH çözeltisi ile titrasyonuna göre hesaplanan asit giderme yüzdelerinin değişimi ile izlenmiştir. Deneylerde ayrıca kullanılmış kızartma yağında bulunan polar safsızlıklar ve kısmi gliseridlerin de kireç reaksiyonuna etkisi incelenmiştir.

Elde edilen bazı sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir [9]:

- Ekstrakt faza kalsiyum hidroksit ilavesi ile oluşan katı fazın, belirli bir süre sonra aglomere olarak topaklanması reaksiyonu hemen hemen durdurmaktadır.
- Ekstrakt fazda bulunan birim SYA için kullanılan Ca(OH)₂ miktarındaki artış, reaksiyon hızını ve SYA giderilme verimini önemli ölçüde artırmaktadır.

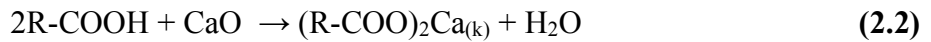
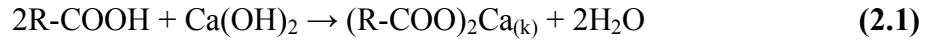
- Sıcaklığın artması da reaksiyonu hızlandırmaktadır. Sıcaklığın 47 °C'den 65 °C' ye artırılması reaksiyon hızını yaklaşık olarak 5 kat artırmaktadır.
- İncelenen koşullarda karıştırma hız ve şeklinin reaksiyon hız ve verimine etkisi saptanmamıştır.
- Ekstrakt fazdaki SYA derişiminin artması da reaksiyonu hızlandırmaktadır.
- Kullanılmış kızartma yağında bulunan SYA dışındaki diğer polar bileşenler, kalsiyum sabunlarının oluşma hızını artırarak çözücü geri kazanma prosesini olumlu bir şekilde etkilemektedir.

2. DENEYSSEL BÖLÜM

2.1 Deneysel Yöntem

Çözücü ekstraksiyonu ile yağlardan asit gidermenin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliği, büyük ölçüde sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan etanolün ekonomik bir yöntemle geri kazanımına bağlıdır. Çalışmada çözücü geri kazanımı için önerilen yöntem, ekstrakt fazına (etanol fazı) geçen serbest yağ asitlerinin (SYA) etanoldeki çözünürlüğü çok düşük olan kalsiyum sabunları halinde çöktürülerek, çözücünden ayrılmasına dayanmaktadır [36]. Bu nedenle, sıvı-sıvı ekstraksiyonunda klasik çözücü geri kazanma yöntemi olarak uygulanan buharlaştırmaya kıyasla enerji gereksinimi açısından üstünlüğü açık olan bu yöntem, yapılan deneysel çalışmada incelenmiştir.

Ekstrakt fazına (EtOH fazı) geçen serbest yağ asitlerinin kalsiyum sabunları halinde çöktürülmesi için, 2.1 ve 2.2 numaralı reaksiyon eşitliklerine göre CaO veya Ca(OH)₂'in kullanılması mümkündür.



Kullanılmış kızartma yağlarının biyodizel hammaddesi olarak hazırlanmasında çözücü olarak metanolün kullanıldığı ve çözücü geri kazanımı için kimyasal çöktürmenin incelendiği çalışma, kalsiyum sabunlarının çöktürülmesinde her iki reaktanın reaksiyon hızı ve verimi açısından benzer sonuçlar verdiğini göstermiştir. Aynı çalışmada, bu reaktanların açık havada depolama koşullarında karbonatlaşma eğilimleri de karşılaştırılmış, Ca(OH)₂'in daha kararlı olması nedeniyle endüstriyel uygulama için daha uygun olacağı belirlenmiştir [9]. Bu nedenle, bu çalışmada da çöktürme reaktanı olarak Ca(OH)₂ seçilmiştir. Yapılan deneysel çalışmada:

1. Etanol, oleik asit (OA) ve rafine ayçiçek yağından hazırlanan model ekstrakt fazlar kullanılarak, ekstraksiyonda çözücü olarak kullanılan etanolün su içeriğinin, ekstrakt fazdaki SYA derişiminin, çöktürme için kullanılan Ca(OH)₂'in miktarının ve karıştırma hızının, çöktürme reaksiyonunun hızı ve

SYA giderme verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu şekilde etanolde çözülmüş olarak sadece trigliserid ve yağ asidi içeren karışımların reaksiyonu incelenmiş olacaktır.

2. SYA' ların yanında monogliserid ve digliserid (MG ve DG) içeren ekstrakt fazlar etanol, OA, rafine ayçiçek yağı ve teknik dioleinden hazırlanarak, sıvı-sıvı ekstraksiyonda yağdan ekstrakt faza geçen MG ve DG' lerin çöktürme reaksiyonunun hızı ve SYA giderme verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu deney serisi ile etanolde çözünen trigliserid ve yağ asidine ilave olarak, tohumdaki enzimatik hidroliz sonucunda serbest yağ asidi ile birlikte oluşarak yağa geçen kısmi gliseridlerin de reaksiyona etkisi olup olmadığı anlaşılacaktır.
3. Yüksek asitli bir ham yağı temsil etmesi için bu defa OA, ham kanola yağı ve teknik dioleinden hazırlanan model yağın etanol kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyon gerçekleştirilmiş, bu işlem sonunda elde edilen ekstrakt faz reaksiyona sokularak, MG ve DG' lerle birlikte ham yağdan gelebilecek fosfolipidler, sabunlaşmayan maddeler gibi diğer safsızlıkların, çöktürme reaksiyonunun hızı ve SYA giderme verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Daha sonra, çöktürme reaksiyonunda elde edilen rejenere ekstrakt faz (SYA' ları yüksek oranda giderilmiş etanol) ham kanola yağının ekstraksiyonunda tekrar kullanılarak, geri kazanılan çözücünün ekstraksiyon performansı saf çözücününki ile karşılaştırılmıştır.

2.1.1 Deney sistemi

Hazırlanan ekstrakt fazlardan SYA' ların Ca(OH)_2 ile nötrale edilerek kalsiyum sabunları halinde çöktürülmesi işlemi sabit sıcaklıkta, kesikli olarak çalıştırılan, karıştırılmalı bir reaktörde gerçekleştirilen deneylerle incelenmiştir.

Şekil 2.1'de görülen deney sistemi; 1 litre kapasiteli ceketli cam reaktör, mekanik karıştırıcı, termostat ve etanol buharlaşmasının önlenmesi için kullanılan bir geri soğutucudan oluşmaktadır. Hidrodinamik koşulların tüm deneylerde aynı olması için, reaktör içindeki ekstrakt faz miktarı ve karıştırıcı elemanın reaktör tabanından yüksekliği sabit tutulmuştur.



Şekil 2.1 : Denev sistemi.

Termostat sıcaklığı ayarlanarak, reaktör içindeki sıcaklık reaksiyon süresince yaklaşık 70 °C’ de sabit tutulmuştur. Değişen zaman aralıklarında reaksiyon karışımının sıcaklığı da ölçülerek kontrol edilmiş ve istenen sıcaklıktan belirgin sapmaların olmadığı görülmüştür. Reaktör içindeki ekstrakt fazın belirlenen reaksiyon sıcaklığına ulaşmasından sonra, SYA içeriğine göre belirlenen miktarda Ca(OH)₂ hızlı bir şekilde ilave edilmiştir. Ca(OH)₂ ilave anı reaksiyonun başlangıç anı (t₀) olmak üzere, belirli aralıklarla alınan sıvı faz numunelerinin SYA içeriği kimyasal analizle belirlenerek reaksiyon hızı ve verimi hesaplanmıştır. Sıvı faz numunesinin alınması için numune alma sırasında karıştırıcı durdurulmuş ve katı fazın bir miktar çökmesi beklenmiştir. Denevlerde çökme süresinin, ekstrakt fazın hazırlanmasında kullanılan etanolün su içeriğine ve Ca(OH)₂ miktarına göre değiştiği gözlemlenmiş; çökmenin hızla gerçekleştiği durumlarda numune olarak alınan sıvı fazın herhangi bir süzme işlemine tabi tutulmasına gerek kalmamıştır. Çökmenin daha yavaş gerçekleştiği durumlarda uzun süre bekleme nedeniyle reaksiyonun ilerleyişinin kesilmemesi için, nispeten bulanık olan numune alındıktan sonra süzülerek katı fazdan ayrılıp analiz için kullanılmıştır.

2.1.2 Kullanılan analiz yöntemleri

Başlangıç ekstrakt fazlarının ve reaksiyon numunelerinin (rejenere ekstrakt faz) EtOH içeriğinin belirlenmesi: 25 ml numunedeki etanolün 25 mmHg vakumda ve 80

°C sıcaklıkta buharlaştırılması sonucunda meydana gelen ağırlık kaybı olarak belirlenmiştir.

Başlangıç ekstrakt fazlarının ve reaksiyon numunelerinin (rejenere ekstrakt faz) toplam çözünmüş madde (TÇM) içeriğinin belirlenmesi: 25 ml numunedeki etanolün 25 mm Hg vakumda ve 80 °C sıcaklıkta buharlaştırılması sonucunda kalan kalıntı miktarı olarak belirlenmiştir. Bu kalıntı daha sonra SYA içeriğinin belirlenmesi için kullanılmıştır.

SYA içeriği analizi: Başlangıç ekstrakt fazları ve reaksiyon numunelerinin SYA içeriği, IUPAC standart asit değeri tayin yöntemi ile belirlenmiştir. Etanolün buharlaştırılmasından sonra kalan kalıntı, hacimce 1:1 oranında dietil eter-etanol içeren 50 ml çözücüde çözülmüş, fenolftalein indikatörü kullanılarak standart 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Asit değeri (AD) ve oleik asit cinsinden SYA yüzdesi [37];

$$AD = \frac{56,1 \times N_{NaOH} \times V_{NaOH}}{m} \quad (2.3)$$

$$\% SYA = \frac{282 \times N_{NaOH} \times V_{NaOH}}{m \times 10} \quad (2.4)$$

formülü ile tanımlanmıştır. Eşitliklerde N_{NaOH} : titrasyonda kullanılan NaOH çözeltisinin normalitesi, V_{NaOH} : harcanan NaOH çözeltisinin hacmi (ml) ve m: analiz için alınan numunenin çözücü uzaklaştırıldıktan sonraki kalıntı miktarıdır (g).

Kalsiyum analizi: Çalışmada, kalsiyum sabunu ve reaksiyona girmeyen $Ca(OH)_2$ 'in etanolde kısmi çözünürlüğü nedeniyle kireçle reaksiyon sonunda kalan etanol çözeltisinde kalsiyum derişimine de bakılmıştır. Deneyler sonunda kalan ve depolanarak analiz için bekletilen etanol çözeltilerinin, henüz sıcak iken berrak olduğu; ancak bekletme sırasında soğuma nedeniyle kalsiyum sabunlarının çöktüğü gözlemlenmiştir. Bu nedenle, rejenere ekstrakt fazlardaki kalsiyum safsızlığı derişimi hem sıcak berrak numunelerde, hem de soğuma ile çözülmüş kalsiyum sabunlarının kısmen çökmesinden sonra kalan berrak numunelerde belirlenmiştir.

Kalsiyum analizinde 10 ml numuneye 15 ml HCl ilave edilerek, kalsiyum bileşiklerinin sulu asit fazında tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Karışıma 20 ml deiyonize su ve 50 ml hegzan ilave edilerek 5 dakika süresince karıştırılmıştır. OA, hegzan ve trigliseridi içeren organik fazın, kalsiyum iyonu içeren sulu asit fazından

ayrılması için karışım bir ayırma hunisine alınarak yaklaşık 1 gün bekletilmiştir. Kalsiyum iyonu içeren sulu faz 250 ml' lik balon jöjeye alınmış, organik faz ise toplam miktarı yaklaşık 200 ml olan deiyonize su ile porsiyonlar halinde tekrarlı olarak yıkanmış, yıkama suları da balon jöjeye alınarak analiz numunesi 250 ml' ye tamamlanmıştır. 25 ml analiz numunesi alınarak kompleksometrik EDTA titrasyonu yöntemi ile kalsiyum analizi yapılmıştır [9]. Analizler paralel olarak yürütülmüştür.

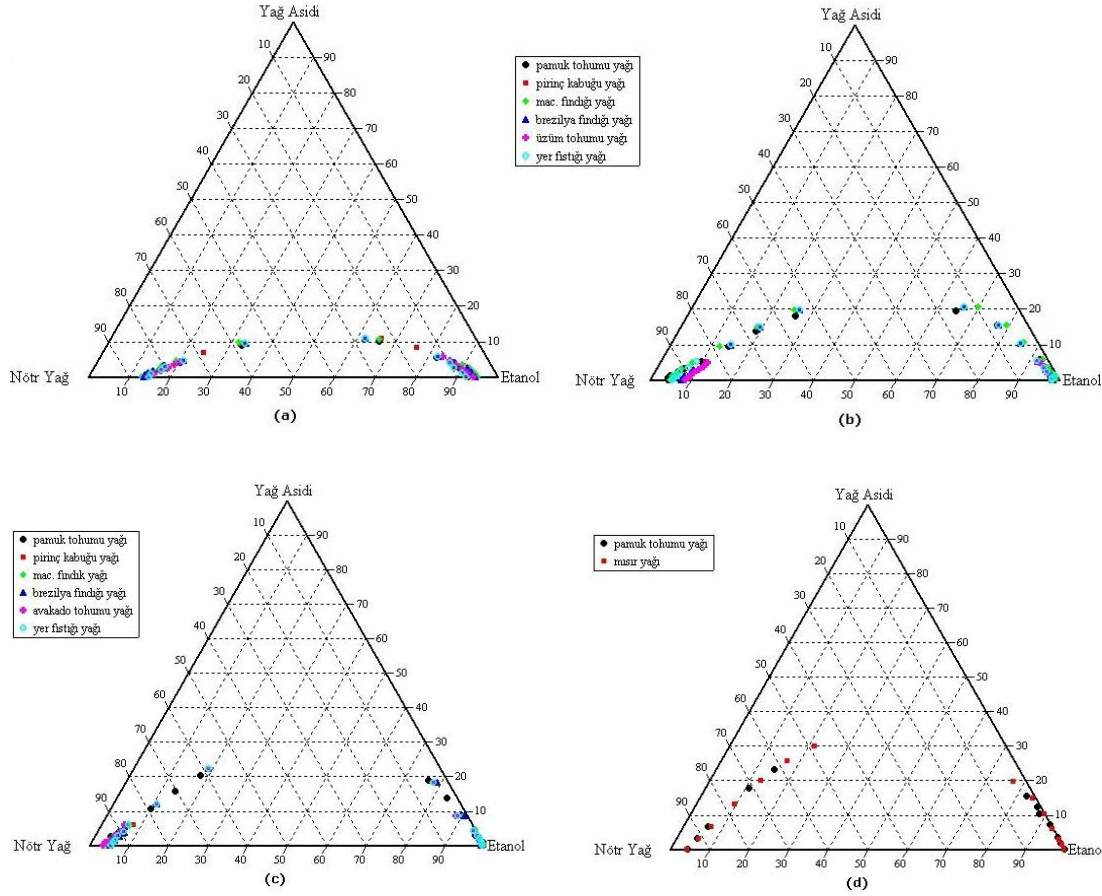
İnce tabaka kromatografisi : İncelenecek numunelerin petrol eteri içinde 0.02 g/ml derişiminde çözeltileri hazırlanarak, 250 µm kalınlığında silikajel kaplı cam veya alüminyum plakalara (TLC Silica Gel 60 F254, Merck) 4µl olarak tatbik edilmiştir. Plakalar, numune yapısına göre seçilen bileşimde (85+15+1.5, 70+30+1.5 veya 90+10+1.5) petrol eteri, dietil eter, asetik asit karışımı olan bir çözeltiliyi içeren tank içinde yürütülmüştür. Plakadaki maddelerin görünür hale getirilmesi iyot buharları ile sağlanmıştır.

X-ışınımı kırınım analizi : Reaksiyon sonunda oluşan kalsiyum sabunlarının karakterizasyonu, Panalytical X'Pert Pro Model XRD cihazı ile (40 Kv, 40 mA, Cu Kα radyasyonu kullanılarak) 0-60° 2θ aralığında 0,081518 °/s tarama hızında gerçekleştirilen X-ışınımı kırınım (XRD) analizleri ile yapılmıştır.

2.2 Rafine Ayçiçek Yağı, Oleik Asit ve Çözücü ile Hazırlanan Ekstrakt Fazların Ca(OH)₂ ile çöktürülmesi

2.2.1 Ekstrakt fazların hazırlanması

Serbest yağ asidi içeren herhangi bir yağın sulu veya susuz etanol ile ekstraksiyonu ile elde edilecek tüm ekstrakt fazların bileşimleri, bu sisteme ait faz diyagramının ekstrakt faz kolu üzerinde olacağı kesindir. Dolayısıyla TG + SYA + EtOH sistemi için öncelikle literatürde verilen ve farklı yağlar ile, ancak aynı sıcaklık ve aynı çözücü ile hazırlanmış tüm faz diyagramları çizilmiştir [22, 23, 25, 27, 37, 38]. Şekil 2.2' de görüldüğü gibi, % 100, 96, 88 ve 81' lik alkoller için 25 °C sıcaklıkta farklı yağlar kullanılarak hazırlanmış tüm faz diyagramlarındaki ekstrakt ve rafinat faz bileşimlerini gösteren noktalar hemen hemen aynı eğri üzerindedir. Bu sonuca dayanarak ham yağ cinsinin, yağların bu çözücülerdeki çözünürlüğüne pratik olarak etkisi olmadığını söylemek mümkündür.



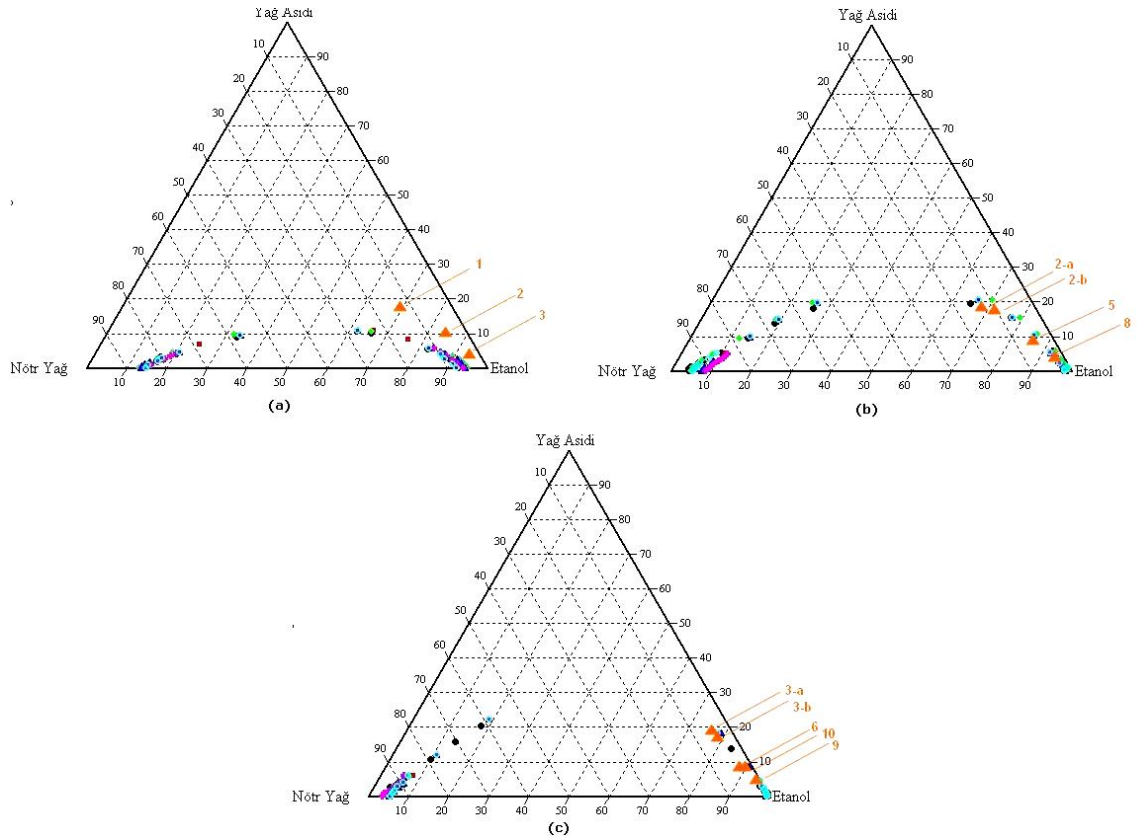
Şekil 2.2 : Farklı bitkisel yağların (rafine) 25 °C’ deki sıvı-sıvı denge verilerinden elde edilen faz diyagramları. (a) % 100 EtOH, (b) % 96 EtOH (c) % 88 EtOH, (d) % 81 EtOH [22, 23, 25, 27, 38, 39].

Ca(OH)₂ reaksiyonlarında kullanılacak ve % 96 ve % 88 derişimde etanoller ile ekstraksiyon sonunda elde edilebilecek ekstrakt fazları temsilen hazırlanacak sentetik fazların bileşimleri, Şekil 2.2.b ve c’ de verilen literatür verileri dikkate alınarak belirlenmiştir. SYA derişimi ağırlıkça yaklaşık % 18, % 10 ve % 5 olmak üzere üç farklı ekstrakt faz bileşimi seçilmiştir. Denge bileşimlerinin gerektirdiği oranlarda rafine ayçiçek yağı, oleik asit ve çözücü (% 96 ve % 88 EtOH) karıştırılarak model ekstrakt fazlar hazırlanmıştır. Karışımlar 2 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış, daha sonra etüvde 30 °C’ de 45 dakika bekletilerek berrak karışım olması sağlanmış ve bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ertesi gün ise faz ayrımı olması durumunda, karışım ayırma hunisine konularak ya da dekantasyonla yağ fazının ayrılması sağlanmıştır. Uygun şekilde alınan etanollü üst faz, kapalı koyu renkli bir cam şişede ortam sıcaklığında muhafaza edilerek deneylerde kullanılmıştır. Hazırlanan model ekstrakt fazların kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri

Çizelge 2.1’de, bu bileşimlerin faz diyagramı üzerindeki yerleri de Şekil 2.3’te gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 : Deneysel olarak kullanılan model ekstrakt fazların kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri.

Ekstrakt Faz	EtOH kons. % ağı.	Toplam Çöz. Madde % ağı.	SYA % ağı.	Nötr Yağ % ağı.	EtOH+H ₂ O % ağı.
1	100	30,98	18,63	12,35	69,02
2-a	96	30,80	18,76	12,04	69,20
2-b	96	30,51	18,57	11,94	69,49
3-a	88	22,32	18,35	3,97	77,68
3-b	88	22,91	18,19	4,72	77,09
4	100	13,90	9,90	4,00	86,10
5	96	14,06	9,97	4,09	85,94
6	88	11,07	9,88	1,19	88,93
7	100	6,94	5,00	1,94	93,06
8	96	6,94	4,98	1,96	93,06
9	88	5,43	4,94	0,49	94,57
10	88	10,91	9,83	1,08	89,09



Şekil 2.3 : Model ekstrakt fazların, literatürdeki verilerle karşılaştırılması. (a) %100, (b) %96, (c) %88 [23, 25, 27, 38, 39].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan etanolün su içeriğinin önerilen yöntemle çözücü geri kazanımındaki etkisinin incelenmesi amacıyla, susuz etanol kullanılarak hazırlanan model karışımlarla da çalışılmıştır. Bu amaçla hazırlanan karışımların OA içeriği, % 96 ve % 88 konsantrasyonlarında etanol ile hazırlanan model ekstrakt fazlardaki ile aynı olmak üzere ağırlıkça yaklaşık % 18, % 10 ve % 5 olarak ayarlanmıştır. Şekil 2.3a' da gösterildiği gibi bu karışımlar denge eğrisi üzerinde değil, homojen karışım bölgesinde yer almaktadır.

2.2.2 Ekstrakt fazlarının Ca(OH)₂ ile reaksiyon koşulları

Ekstrakt fazındaki çözücünün kimyasal yöntemle kazanılması konusunda daha önce yapılan çalışmada, reaksiyonun ortam sıcaklığında hemen hemen hiç gerçekleşmediği ve sıcaklığın artmasıyla reaksiyonun hızlandığı saptanmıştır [9,11]. Bu nedenle bu çalışmada, çöktürme reaksiyonu etanolün kaynama sıcaklığının altında olmak üzere mümkün olan yüksek bir sıcaklık değerinde (~ 70 °C) gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın sabit tutulduğu çalışmada, ekstrakt fazın SYA içeriği, etanolün su içeriği, karıştırma hızı ve kullanılan Ca(OH)₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve SYA giderme verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Deney koşulları, Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2 : Rafine ayçiçek yağı, oleik asit, çözücü ile hazırlanan ekstrakt fazların bileşimleri ve reaksiyon koşulları

Deney No	EtOH Derişimi % ağ.	Kullanılan Ca(OH) ₂ Miktarı $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$	Karıştırma Hızı n, rpm	Ekstrakt Faz Bileşimi				T °C	M _{Eks} g
				SYA ₀ , % ağ.	*NY, % ağ.	H ₂ O, % ağ.	EtOH, % ağ.		
1		2		18,63	12,35	0	69,02	70,31	399,76
2	100	6	250	18,63	12,35	0	69,02	70,22	400,22
3		12		18,63	12,35	0	69,02	70,23	400,04
4		1		18,76	12,04	2,77	66,43	69,60	399,04
5		1,5		18,57	11,94	2,78	66,71	70,05	399,67
6	96	2	250	18,57	11,94	2,79	66,71	69,88	399,82
7		6		18,76	12,04	2,77	66,43	69,96	399,70
8		12		18,76	12,04	2,77	66,43	70,13	400,00
9		2		18,19	4,72	9,25	67,84	69,98	400,40
10	88	6	250	18,35	3,97	9,32	68,36	70,03	400,37
11		12		18,19	4,72	9,25	67,84	69,84	400,53
12		2		9,90	4,00	0,00	86,10	70,20	400,31
13	100	6	250	9,90	4,00	0,00	86,10	70,16	400,10
14		12		9,90	4,00	0,00	86,10	70,14	400,20
15		2		9,97	4,09	3,44	82,50	70,06	400,82
16	96	6	250	9,97	4,09	3,44	82,50	70,04	400,61
17		12		9,97	4,09	3,44	82,50	70,03	400,49
18		2		9,88	1,19	10,67	78,26	69,88	400,19
19	88	6	250	9,88	1,19	10,67	78,26	70,04	400,55
20		12		9,88	1,19	10,67	78,26	69,94	400,20

*NY: TG

Çizelge 2.2 (devam) : Rafine ayçiçek yağı, oleik asit, çözücü ile hazırlanan ekstrakt fazların bileşimleri ve reaksiyon koşulları

Deney No	EtOH Derişimi % ağ.	Kullanılan Ca(OH) ₂ Miktarı $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$	Karıştırma Hızı n, rpm	Ekstrakt Faz Bileşimi				T °C	M _{Eks} g
				SYA ₀ , % ağ.	*NY, % ağ.	H ₂ O, % ağ.	EtOH, % ağ.		
21		2	250	5,00	1,94	0	93,06	70,05	400,5
22	100	6	250	5,00	1,94	0	93,06	70,03	400,18
23		12	250	5,00	1,94	0	93,06	69,94	400,14
24		2	250	4,98	1,96	3,72	89,34	69,84	400,95
25	96	6	250	4,98	1,96	3,72	89,34	69,84	400,00
26		12	250	4,98	1,96	3,72	89,34	69,72	400,48
27		2	250	4,94	0,49	11,35	83,22	70,04	400,31
28	88	6	250	4,94	0,49	11,35	83,22	69,97	400,1
29		12	250	4,94	0,49	11,35	83,22	69,84	400,3
30		2	170	9,83	1,08	10,69	78,40	70,23	399,9
31	88	2	310	9,83	1,08	10,69	78,40	70,11	400,4
32		2	250	9,83	1,08	10,69	78,40	70,10	400,28

2.3 Rafine Ayçiçek Yağı, Oleik Asit, Teknik Diolein ve Çözücü ile Hazırlanan Ekstrakt Fazlarının Ca(OH)₂ ile Çöktürülmesi

2.3.1 Ekstrakt fazların hazırlanması

Ekstrakt fazda bulunan MG ve DG gibi polar bileşiklerin, kalsiyum sabunlarının çöktürülmesi yoluyla gerçekleştirilen çözücü geri kazanma işleminin verimi ve hızı üzerinde olumlu etkilerinin olduğu daha önce saptanmıştır [9]. Bu nedenle bu çalışmada da, MG ve DG'lerin ham bitkisel yağların etanol ekstraksiyonuyla deasidifikasyonunda uygulanan çözücü geri kazanma yöntemindeki etkileri MG ve DG içeren ekstrakt fazlarla yürütülen deneylerle incelenmiştir.

Bu deneylerde kullanılan ekstrakt fazların bileşimi, ilk deney grubunda % 96'lık EtOH için verilen model ekstrakt fazların (MG, DG içermeyen) bileşimine uygun olarak yaklaşık % 10 SYA, % 4 NY, % 86 çözücü (% 96 EtOH) içerecek şekilde seçilmiştir. Ekstrakt fazlar nötral yağ içeriği yine % 4 olmak üzere, ancak nötr yağ olarak TG + DG + MG karışımı kullanılarak, rafine ayçiçek yağı, oleik asit ve teknik dioleinin ve % 96'lık EtOH'ın karıştırılması ile hazırlanmıştır. Karışımlar 2 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış, daha sonra etüvde 30°C'de 45 dakika bekletilerek berrak karışım olması sağlanmış ve bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ertesi gün ise faz ayrımı olması durumunda, karışım ayırma hunisine konularak ya da dekantasyonla yağ fazının ayrılması sağlanmıştır.

Çizelge 2.3 : Rafine ayçiçek yağı, oleik asit, teknik diolein, çözücü ile hazırlanan ekstrakt fazların bileşimi

Ekstrakt Faz	Çözücü (% 96 EtOH) miktarı, g	Rafine Ayçiçek Yağı miktarı, g	Oleik Asit miktarı, g	Teknik Diolein miktarı, g	Model Ekstrakt Faz Teorik Bileşimi				
					TG %ağ.	DG+MG %ağ.	SYA %ağ.	*NY %ağ.	Çözücü. %ağ.
11	860,10	12,54	99,20	28,80	1,75	2,28	10,01	4,03	85,95
12	1720,58	75,14	199,37	5,00	3,80	0,20	9,98	4,00	86,03
13	1720,76	70,07	199,71	10,00	3,59	0,40	10,00	3,98	86,01
14	1720,91	60,19	200,38	20,04	3,18	0,79	10,05	3,97	85,98
**15	1720,93	59,96	200,00	20,08	3,17	0,80	10,03	3,96	86,00

*NY=TG+DG+MG; ** % 88 EtOH ile hazırlanan ekstrakt faz

Teknik dioleinin Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde yaptırılan HPLC analizi sonunda % 3,5 SYA, % 17,2 TG, %29,2 MG ve % 50,1 DG içerdiği belirlenmiştir

Çizelge 2.3' te sözkonusu ekstrakt fazların hazırlanmasında kullanılan çözücü, rafine yağ, oleik asit ve teknik diolein miktarları ile teknik dioleinin bileşimi dikkate alınarak hesaplanan teorik bileşimleri verilmektedir. Hazırlanan ekstrakt fazların kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri ise Çizelge 2.4' te verilmektedir.

Çizelge 2.4 : Rafine ayçiçek yağı, oleik asit, teknik diolein, çözücü ile hazırlanan ekstrakt fazların bileşimi (kimyasal analiz sonuçları).

Ekstrakt Faz	Toplam Çöz. Madde	SYA	*NY	Çözücü (EtOH+H ₂ O)
	% ağı.	% ağı.	% ağı.	% ağı.
11	13,98	9,89	4,09	86,02
12	13,52	9,98	3,54	86,48
13	13,80	10,00	3,80	86,20
14	13,96	10,06	3,90	86,04
15	11,24	9,76	1,48	88,76

*NY=TG+DG+MG

Ekstrakt fazlar için hesaplanan teorik bileşimler ile kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimlerdeki küçük farklılıkların nedeni, karışımların hazırlanması sırasında uygulanan bekletme işleminden sonra, çözücü içinde az miktardaki çözünmeyen yağ fazının ayrılmasından kaynaklanmaktadır. 15 numaralı ekstrakt fazın hazırlanmasında kullanılan % 88 EtOH içeren EtOH+su karışımında yağın çözünürlüğü daha az olduğu için, bekletme sırasında denge değeri gereği ayrılan yağ fazı daha fazladır. Bu nedenle karıştırılan madde miktarlarından hesaplanan teorik bileşimle analiz sonucu arasındaki fark daha büyüktür.

2.3.2 Ekstrakt fazların Ca(OH)₂ ile reaksiyon koşulları

Tüm deneylerde karıştırma hızı 250 rpm ve sıcaklık yaklaşık 70 °C, ekstrakt fazın SYA derişimi yaklaşık % 10, nötral yağ içeriği yaklaşık % 4 olmak üzere sabit tutulmuş, MG+DG içerikleri ise % 0,2-2,5 aralığında değiştirilmiştir. Her farklı MG+DG içeriğinde kullanılan Ca(OH)₂ miktarının etkisi m_{Ca(OH)₂k}/m_{Ca(OH)₂s} oranı 2, 6 ve 12 olarak değiştirilerek incelenmiştir. Çizelge 2.5' te model ekstrakt faz bileşimi ve deney koşulları verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Rafine ayçiçek yağı, oleik asit, teknik diolein, çözücü ile hazırlanan ekstrakt fazların reaksiyon koşulları.

Deney No	Kullanılan Ca(OH)_2 Miktarı $m_{\text{Ca(OH)}_2\text{k}}/m_{\text{Ca(OH)}_2\text{s}}$	Ekstrakt Faz Bileşimi				T °C	$M_{\text{Eks.}}$ g
		SYA ₀ % ağı	NY % ağı	H ₂ O % ağı.	EtOH % ağı		
33	2	9,89	4,09 (1,78 TG+2,31 MG,DG)	3,44	82,58	70,04	400,03
34	2	9,98	3,54 (3,36 TG+0,18 MG,DG)	3,46	83,02	69,86	400,52
35	6	9,98	3,54 (3,36 TG+0,18 MG,DG)	3,46	83,02	69,92	399,90
36	12	9,98	3,54 (3,36 TG+0,18 MG,DG)	3,46	83,02	70,03	399,87
37	2	10,00	3,80 (3,42 TG+0,38 MG,DG)	3,45	82,75	69,90	400,25
38	6	10,00	3,80 (3,42 TG+0,38 MG,DG)	3,45	82,75	69,85	400,32
39	12	10,00	3,80 (3,42 TG+0,38 MG,DG)	3,45	82,75	70,01	400,60
40	2	10,06	3,90 (3,12 TG+0,78 MG,DG)	3,44	82,60	70,34	400,27
41	6	10,06	3,90 (3,12 TG+0,78 MG,DG)	3,44	82,60	70,04	400,30
42	12	10,06	3,90 (3,12 TG+0,78 MG,DG)	3,44	82,60	69,96	400,22
*43	2	9,76	1,48 (1,18 TG+0,30 MG,DG)	10,65	78,11	70,26	400,26

* % 88 EtOH ile hazırlanan ekstrakt faz

2.4 Ham Kanola Yağı, Oleik Asit, Teknik Diolein ve Çözücü ile Hazırlanan Ekstrakt Fazların Ca(OH)₂ ile Çöktürülmesi

2.4.1 Ekstrakt fazın hazırlanması

Bu deney grubunda yüksek asitli bir ham yağda bulunabilecek SYA, DG, MG, fosfolipid, steroller, tokoferoller gibi tüm bileşikler temsil eden bir ekstrakt hazırlamak için farklı bir çalışma yöntemi uygulanmıştır. Literatürde bulunan tüm faz diyagramları TG-SYA-çözücü karışımlarından hazırlandığından, gerçek ham yağdan elde edilebilecek ekstrakt fazlarda çözünebilecek bu safsızlıkların miktarı bilinmemektedir. Ham yağlardan ekstrakt fazına geçecek safsızlıkların çöktürme reaksiyonu üzerindeki etkisinin, bu bileşenleri içermeyen model ekstrakt fazlarla yürütülen deneylerin sonuçlarıyla karşılaştırılarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle, önceki deneylerle benzer koşullarda reaksiyon yürütülmesi için yeterli miktarda ve % 10 SYA içeren bir ekstrakt fazın, ham yağ ekstraksiyonu ile elde edilmesi gereklidir. Bu miktar ve bileşimde ekstrakt fazını verecek bir ters akım ekstraksiyon cihazı olmadığından, hedeflenen ekstrakt fazını tek kademe ekstraksiyonu ile elde etmek için faz diyagramı dikkate alınarak istenen ekstraktı verecek yüksek asitli bir ham yağ bileşimi seçilmiş (yaklaşık % 20 SYA) ve ham kanola yağı (% 4,3 SYA, Doysan A.Ş.), oleik asit ve teknik dioleinden bu yarı sentetik yağ hazırlanmıştır. Bu karışımın bileşimi Çizelge 2.6' da görülmektedir.

Çizelge 2.6 : Yüksek asitli ham kanola yağı bileşimi.

Ham Kanola Yağı miktarı, g	Oleik Asit miktarı, g	Teknik Diolein miktarı, g	Model Ham Yağ Bileşimi	
			SYA % ağı.	*NY % ağı.
380,09	100,14	20,60	23,4	76,6

*NY=TG+DG+MG ve ham yağdan gelen diğer bileşenler

Hazırlanan yarı sentetik ham yağın, ortam sıcaklığında (~ 24 °C), hacmen 1:1 oranında % 88' lik EtOH ile 8 dakika karıştırma, bir gece bekletme şeklinde yürütülen tek kademeli ekstraksiyonu yapılmıştır elde edilen ekstrakt fazın kimyasal analiz sonucu bileşimi Çizelge 2.7' de verilmektedir.

Çizelge 2.7 : Yüksek asitli ham kanola yağından % 88' lik EtOH ile tek kademe ekstraksiyonunda elde edilen ekstrakt faz bileşimi.

Toplam Çöz. Madde % ağı.	SYA % ağı.	*NY % ağı.	Çözücü (EtOH+H ₂ O) % ağı.
12,15	9,53	2,62	87,85

*NY=TG+DG+MG ve ham yağdan gelen diğer bileşenler

2.4.2 Ekstrakt fazın Ca(OH)₂ ile reaksiyon koşulları

Bu deneyde, karıştırma hızı 250 rpm ve sıcaklık yaklaşık 70 °C, ekstrakt fazın SYA derişimi yaklaşık % 10' dur. Deney için kullanılacak Ca(OH)₂ miktarının belirlenmesi için Çizelge 2.2' de açıklanan 18, 19 ve 20 nolu model ekstrakt faz deneylerinin karşılaştırılması yapılmıştır. $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 2$ olan koşul için yüksek oranda SYA giderme verimi elde edilememektedir, 12 olduğunda ise istenen SYA giderme verimine çok çabuk ulaşılmaktadır, bu ise reaksiyonun izlenmesi açısından uygun olmağı için, hem istenen reaksiyon hızında hem de yüksek SYA giderme verimine sahip $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 6$ oranı bu deney için seçilmiştir. Çizelge 2.8' de deney koşulları verilmektedir.

Çizelge 2.8 : Yüksek asitli ham kanola yağının ekstraksiyonu ile elde edilen ekstrakt fazı ile yürütülen deneyde uygulanan koşullar.

Deney No	Kullanılan Ca(OH) ₂ Miktarı $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$	Ekstrakt Faz Bileşimi					
		SYA ₀ % ağı	*NY % ağı	H ₂ O % ağı.	EtOH % ağı	T °C	M _{Eks.} g
44	6	9,53	2,62	10,54	77,31	69,7	399,48

*NY=TG+DG+MG ve ham yağdan gelen diğer bileşenler

2.4.3 Kireç reaksiyonu ile rejenere edilen ekstrakt fazın yeni bir ekstraksiyonda kullanılabilirliğinin incelenmesi

Bu amaçla Çizelge 2.8' de koşulları verilen 44 no' lu deney sonunda elde edilen rejenere ekstrakt faz, ham kanola yağının ekstraksiyonunda kullanılarak, % 88' lik taze etanol ile yapılan aynı koşullardaki deneyler ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar için, ekstraksiyonların sonundaki rafinat ve ekstrakt fazların SYA içeriğine, TÇM değerine ve ince tabaka kromatografisi ile kalitatif bileşimlerine bakılmıştır. Ekstraksiyon işlemleri, ortam sıcaklığında (~ 24 °C), tek kademeli olarak, etanol:ham yağ oranı hacimce 1:1 ve 2:1 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

3. SONUÇLAR

3.1 Rafine Ayçiçek Yağı, Oleik Asit ve Çözücü ile Hazırlanan Ekstrakt Fazların Ca(OH)₂ ile reaksiyonu

Ca(OH)₂ kullanılarak ekstrakt fazdan kalsiyum sabunlarının çöktürülmesi işleminde reaksiyon hızı ve SYA giderilme verimi, ekstrakt fazdaki SYA derişiminin zamana bağılı olarak değişmesi izlenerek belirlenmiştir. Bu amaçla başlangıç anından itibaren belirli zaman aralıklarında alınan 25 ml sabit hacimdeki numuneler, çözücüsü uzaklaştırılmadan doğrudan standart NaOH (0,1 N) çözeltisi ile titre edilerek SYA derişimindeki değişim izlenmiştir. Giderilme verimi, SYA derişimindeki azalmanın başlangıçtaki SYA derişimine oranı olarak tanımlanmış ve harcanan titrasyon çözeltisi miktarına göre 3.1 no' lu eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\text{SYA Giderilme Verimi (\%)} = \frac{C_{\text{SYA}(0)} - C_{\text{SYA}(t)}}{C_{\text{SYA}(0)}} \times 100 = \frac{V_{\text{NaOH}(0)} - V_{\text{NaOH}(t)}}{V_{\text{NaOH}(0)}} \times 100 \quad (3.1)$$

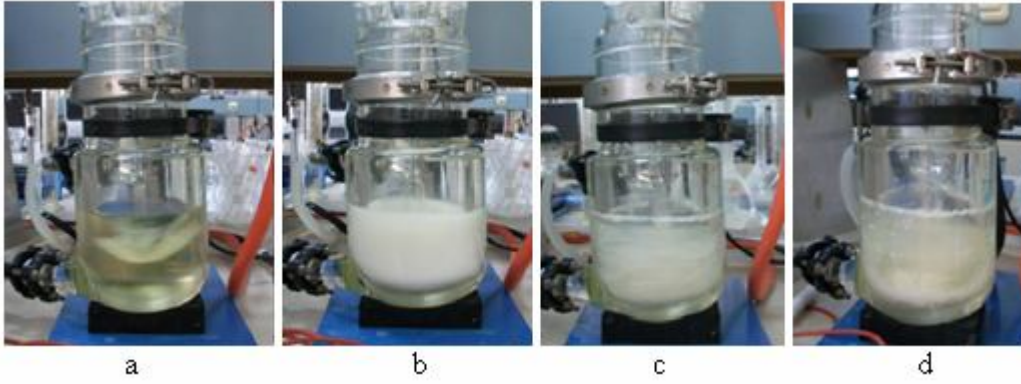
3.1 numaralı eşitlikte $C_{\text{SYA}(0)}$: ekstrakt fazdaki t_0 anındaki SYA derişimi, $C_{\text{SYA}(t)}$: ekstrakt fazdaki t anındaki SYA derişimi, $V_{\text{NaOH}(0)}$: t_0 anında alınan 25 ml başlangıç numunesi için harcanan 0,1 N NaOH miktarı ve $V_{\text{NaOH}(t)}$: t anında alınan 25 ml numune için harcanan 0,1 N NaOH miktarıdır.

3.1.1 Ca(OH)₂ miktarının reaksiyon kinetiğine ve verimine etkisi

Kullanılan Ca(OH)₂ miktarının reaksiyon hızı ve verimi üzerine etkisinin belirlenmesi için, sıcaklık, karıştırma hızı, etanolün su içeriği ve ekstrakt fazın başlangıç SYA derişimi sabit tutulmuştur. Deneylede gerekli stokiometrik Ca(OH)₂ miktarı ($m_{\text{Ca(OH)}_2s}$), ekstrakt fazın içerdiği SYA miktarına bağılı olarak 2.1 numaralı eşitlikte verilen reaksiyon stokiometrisinden, R-COOH oleik asit olarak dikkate alınarak hesaplanmıştır. Kullanılan Ca(OH)₂ miktarı ($m_{\text{Ca(OH)}_2k}$) ise gerekli stokiometrik miktarın belirli katları şeklinde değiştirilmiştir.

Kalsiyum sabunlarının saf susuz metanol içeren ekstrakt fazlardan çöktürülerek ayrıldığı çalışmada, başlangıçta sıvı faz içinde homojen dağılım gösteren katı fazın

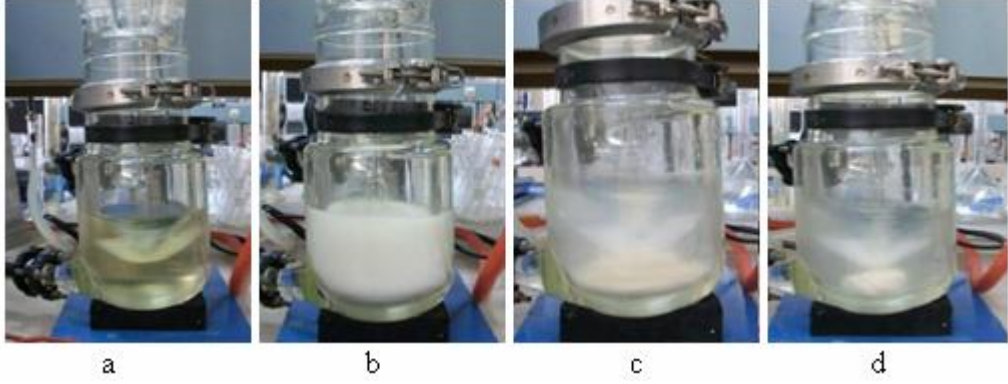
yüksek Ca(OH)_2 miktarları ($m_{\text{Ca(OH)}_2\text{k}}/m_{\text{Ca(OH)}_2\text{s}}=18$) kullanılması haricindeki tüm koşullarda, belli bir reaksiyon süresinden sonra aglomere olarak topaklandığı belirlenmişti [9,11]. Çözücü olarak etanolün kullanıldığı bu çalışmada ise, deneylerin başlangıç aşamalarında sıvı faz içinde homojen bir süspansiyon halinde dağılmış olan katı fazın, yine belli bir reaksiyon süresinden sonra aglomere olmaya başladığı; ancak katı fazın topaklanma ile sıvı fazdan tam ayrılmasının, kullanılan etanolün su içeriğine ve ekstrakt fazın SYA derişimine göre farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Şekil 3.1’de, yüksek SYA derişimli ($C_{\text{SYA}(0)}$) ekstrakt fazlarda çökme reaksiyonunun farklı aşamalarında çekilmiş resimler gösterilmektedir. Resimlerden görüldüğü gibi, oluşan aglomerelerin topaklanma ile tam ayrılmayıp, yapışkan ve dağınık bir kütle halinde reaktör tabanında biriktiği ve sıvı fazın da tam berraklaşmadığı belirlenmiştir.



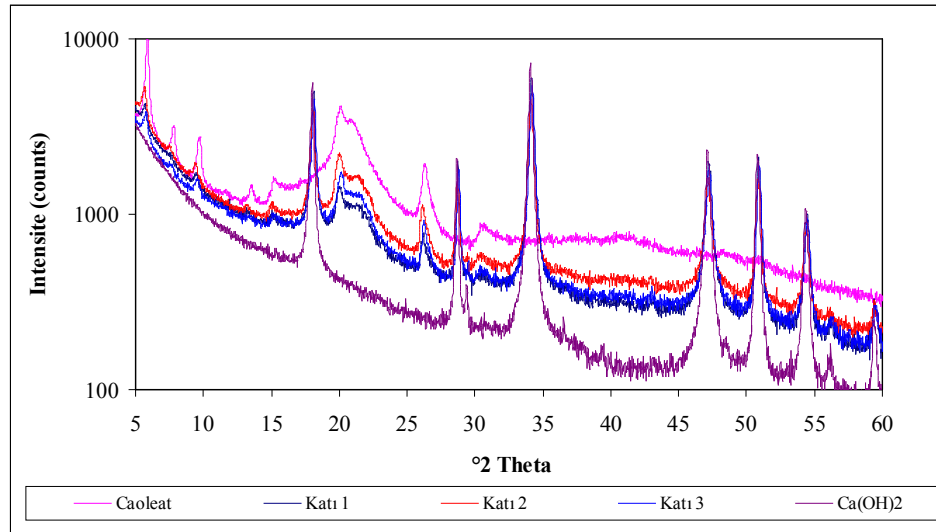
Şekil 3.1 : Sulu etanol ile elde edilen ve yüksek SYA derişimli model ekstrakt fazların Ca(OH)_2 ile muamelesinde reaksiyon süresince gerçekleşen değişimler (a: başlangıçtaki ekstrakt faz, b: Ca(OH)_2 ilavesinden sonra homojen süspansiyon, c: aglomerasyon başladıktan sonra, d: yapışkan katı fazın reaktör dibine çökmesi).

Ekstrakt fazların susuz etanolle elde edilmesi durumunda, SYA derişimi de yüksek olduğunda ise başlangıçtaki süspansiyon durumu deneyin sonuna kadar sürmekte ve tam çökme sağlanamamaktadır.

Şekil 3.2’de, sulu etanolle elde edilen ve SYA derişimi daha düşük olan ekstrakt fazlarda reaksiyonun ilerleyişinde katı fazın ayrılması gösterilmiştir. Bu durum susuz metanolle elde edilen ekstrakt fazlardaki çökelmeye çok benzerdir.



Şekil 3.2 : Sulu etanol ile elde edilen ve düşük SYA derişimli model ekstrakt fazların $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile muamelesinde reaksiyon süresince gerçekleşen değişimler (a: başlangıçtaki ekstrakt faz, b: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesinden sonra homojen süspansiyon, c: aglomerasyon başladıktan sonra, d: tam topaklanma).

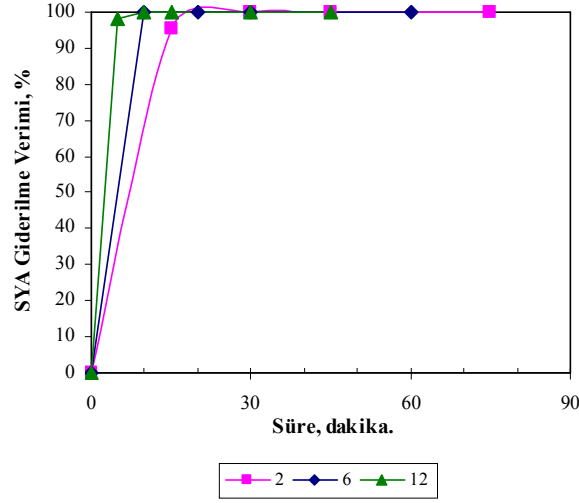


Şekil 3.3 : Çöktürme deneylerinde elde edilen katı fazların X-Işınımı Kırınım Desenleri (Katı 1: % 96 EtOH, % 18,76 SYA, $m_{\text{Ca}(\text{OH})_{2u}}/m_{\text{Ca}(\text{OH})_{2s}} = 12$; Katı 2: % 96 EtOH, % 18,76 SYA, $m_{\text{Ca}(\text{OH})_{2u}}/m_{\text{Ca}(\text{OH})_{2s}} = 6$; Katı 3: % 96 EtOH, % 9,97 SYA, $m_{\text{Ca}(\text{OH})_{2u}}/m_{\text{Ca}(\text{OH})_{2s}} = 6$).

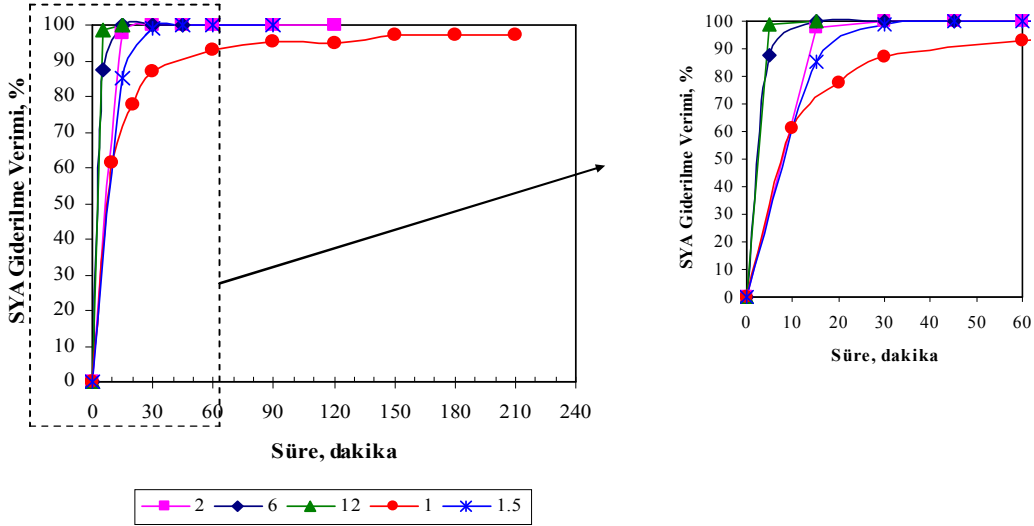
Şekil 3.3'te farklı çöktürme koşullarında elde edilen katı fazların X-ışınımı kırınım desenleri, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve kalsiyum oleatın X-ışınımı kırınım desenleri ile karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Çöken katı fazların desenlerindeki önemli piklerin hem kalsiyum oleatın, hem de kalsiyum hidroksitin temel pikleri ile çakıştığı; dolayısıyla katı fazın çöken kalsiyum sabunları ve reaksiyona girmeyen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in karışımı olduğu açıktır.

Sırasıyla % 88, % 96 etanol içeren etanol-su karışımları ve susuz etanolle hazırlanan, $C_{\text{SYA}(0)}$ değeri $\% 18,52 \pm 0,21$ olan model ekstrakt fazlarla yürütölen reaksiyonlar

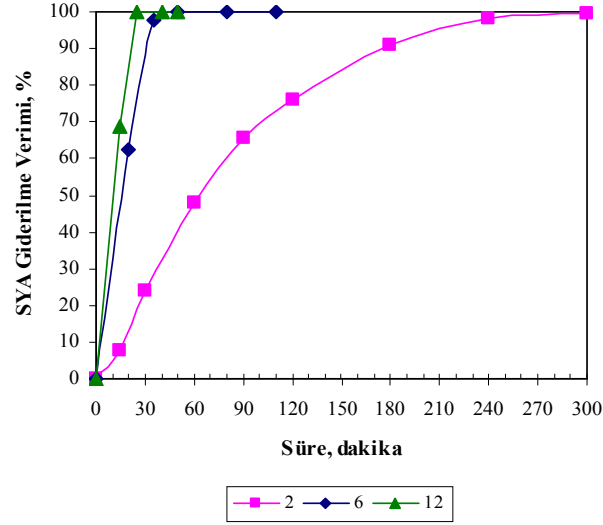
için, $m_{Ca(OH)_2k}/m_{Ca(OH)_2s}$ oranının SYA giderme verimi üzerindeki etkisi, Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Grafik göstergelerindeki sayısal değerler (1; 1,5; 2; 6; 12) kullanılan $Ca(OH)_2$ miktarlarını $m_{Ca(OH)_2k}/m_{Ca(OH)_2s}$ oranları halinde göstermektedir.



Şekil 3.4 : $Ca(OH)_2$ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi ($C_{SYA(0)}$: % $18,52 \pm 0,21$, Etanol derişimi % 88, $T = 70,02 \pm 0,19$ °C, $n = 250$ rpm).



Şekil 3.5 : $Ca(OH)_2$ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi ($C_{SYA(0)}$: % $18,52 \pm 0,21$, Etanol derişimi % 96, $T = 70,02 \pm 0,19$ °C, $n = 250$ rpm).

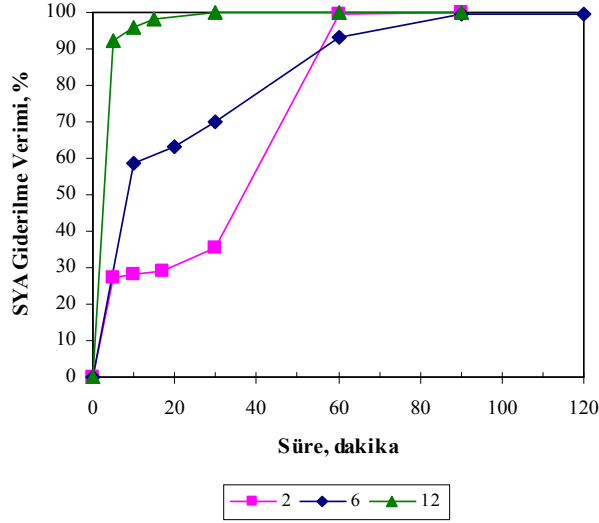


Şekil 3.6 : Ca(OH)_2 miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi ($C_{\text{SYA}(0)}$: % $18,52 \pm 0,21$, Etanol derişimi % 100, $T = 70,02 \pm 0,19$ °C, $n=250$ rpm).

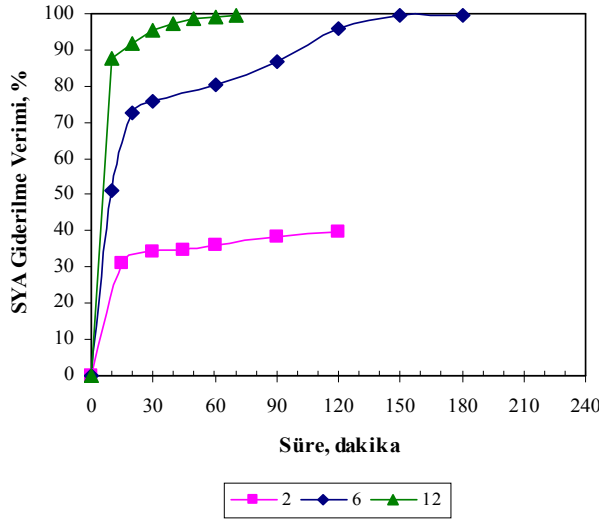
Sonuçlar, yaklaşık % 18 olan yüksek $C_{\text{SYA}(0)}$ değerinde, her üç etanol konsantrasyonunda da reaksiyon hızının kullanılan Ca(OH)_2 miktarındaki artışla arttığını göstermektedir. Gerekli Ca(OH)_2 miktarının iki katı kullanıldığında, SYA' ların tam olarak giderilmesi % 88 ve % 96' lık etanol için yarım saatten daha kısa sürede gerçekleşmektedir, % 100' lük etanolle hazırlanan, başlangıçta hiç su içermeyen ekstrakt fazda ise tam giderme ancak 5 saatte sağlanmaktadır. $m_{\text{Ca(OH)}_2k}/m_{\text{Ca(OH)}_2s} = 12$ olduğu durumda ise, SYA' ların tam giderilmesi % 88' lik ve % 96' lık etanol derişimlerinde yaklaşık 15 dakikada ve susuz etanol ile 30 dakikada sağlanmaktadır.

Benzer olarak, $C_{\text{SYA}(0)}$ değeri % $9,92 \pm 0,04$ ve $4,96 \pm 0,02$ olan model ekstrakt fazlarda da, $m_{\text{Ca(OH)}_2k}/m_{\text{Ca(OH)}_2s}$ oranının artırılması reaksiyonu hızlandırmaktadır.

Şekil 3.7' de gösterildiği gibi, % 88' lik etanol ile hazırlanan ve % $9,92 \pm 0,04$ SYA içeren ekstrakt fazda, $m_{\text{Ca(OH)}_2k}/m_{\text{Ca(OH)}_2s} = 2$ ve 6 olduğu durumlarda reaksiyon hızları reaksiyonun ilerleyişi sırasında kademeli olarak değişmektedir. Tam giderilme ancak 90 dakikadan sonra gerçekleşmektedir. $m_{\text{Ca(OH)}_2k}/m_{\text{Ca(OH)}_2s}$ oranının 12' ye çıkarılması ile % 100 giderme 30 dakikada sağlanmaktadır.



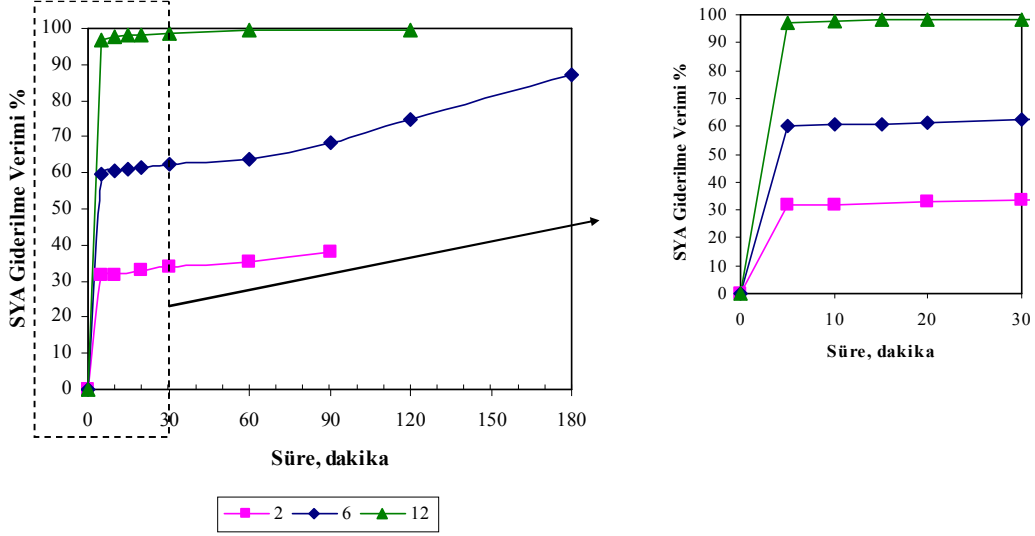
Şekil 3.7 : Ca(OH)₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi ($C_{SYA(0)}$: % 9,92 ± 0,04, Etanol derişimi % 88, $T = 70,07 \pm 0,19$ °C, $n = 250$ rpm).



Şekil 3.8 : Ca(OH)₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi ($C_{SYA(0)}$: % 9,92 ± 0,04, Etanol derişimi % 96, $T = 70,07 \pm 0,19$ °C, $n = 250$ rpm).

Şekil 3.8'de görüleceği gibi % 9,92 ± 0,04 SYA içeren, ancak % 96'lık etanolle hazırlanması nedeniyle su içeriğinin düşük olduğu ekstrakt fazlarda, kullanılan Ca(OH)₂ miktarı da düşük ise ($m_{Ca(OH)_2k}/m_{Ca(OH)_2s} = 2$) tam giderme sağlanamamaktadır. Ulaşılan en yüksek giderme verimi iki saatte % 40 civarındadır. Bu koşulda, çöken sabunların topaklaşması reaksiyon için mevcut aktif katı yüzeyinin azalmasına neden olarak, reaksiyonu iyice yavaşlatmaktadır.

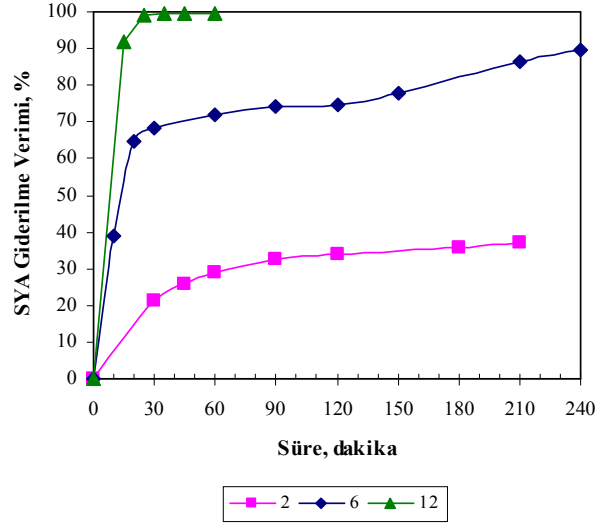
En düşük $C_{SYA(0)}$ (% $4,96 \pm 0,02$) değerindeki ekstrakt fazlardan SYA' ların çöktürülmesinde $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ oranının etkisi, yine farklı etanol derişimleri için Şekil 3.9 ve 3.10' da gösterilmiştir.



Şekil 3.9 : Ca(OH)₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi ($C_{SYA(0)}$: % $4,96 \pm 0,02$, Etanol derişimi % 88, $T = 70,07 \pm 0,1$ °C, $n = 250$ rpm).

Etanol derişimi % 88 ve $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 2$ ve 6 olduğu durumda 3 saatlik reaksiyon sürelerinde dahi tam giderme sağlanamamaktadır. Şekil 3.9'daki grafikler başlangıçta sabit bir hızla gerçekleşen reaksiyonun, her iki $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ oranında da 5. dakikadan sonra çok yavaşladığını ve ulaşılan en yüksek giderme veriminin sırasıyla % 38 ve % 87 seviyelerinde kaldığını göstermektedir. Bu durum yine, katı fazdaki topaklaşma nedeni ile reaksiyonun durmasına bağlanabilir. $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 12$ olduğunda topaklaşma aynı sürede meydana gelmesine rağmen, reaksiyon başlangıçta daha hızlı olduğundan % 95' in üzerinde bir verim sağlanmaktadır.

Etanol derişimi % 96 ve $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 2$ ve 6 olduğu durumda 4 saatlik reaksiyon sürelerinde dahi tam giderme sağlanamamaktadır. Şekil 3.10' daki grafikler de başlangıçta sabit bir hızla gerçekleşen reaksiyonun, her iki $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ oranında da bir süre sonra yavaşladığını ve ulaşılan en yüksek giderme veriminin sırasıyla % 37 ve % 90 olarak kaldığını göstermektedir. $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 12$ olduğunda reaksiyon daha hızlı olduğundan bir saatten kısa bir sürede % 95' in üzerinde bir verim sağlanmaktadır.



Şekil 3.10 : Ca(OH)_2 miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi ($C_{\text{SYA}(0)}$: % $4,96 \pm 0,02$, Etanol derişimi % 96, $T = 70,07 \pm 0,1$ °C, $n = 250$ rpm).

Susuz etanolle hazırlanan ve % 9.92 ± 0.04 ve % 4.96 ± 0.02 SYA içeren ekstrakt fazlarda ise, kullanılan Ca(OH)_2 miktarı ne olursa olsun reaksiyon hiç gerçekleşmemiş; kalsiyum sabunlarının çöktürülmesi, diğer bir deyişle çözücünün geri kazanılması mümkün olmamıştır. Bu nedenle bu deneylere ilişkin sonuçları gösteren grafikler burada verilmemiştir.

Elde edilen sonuçlar topluca değerlendirilirse:

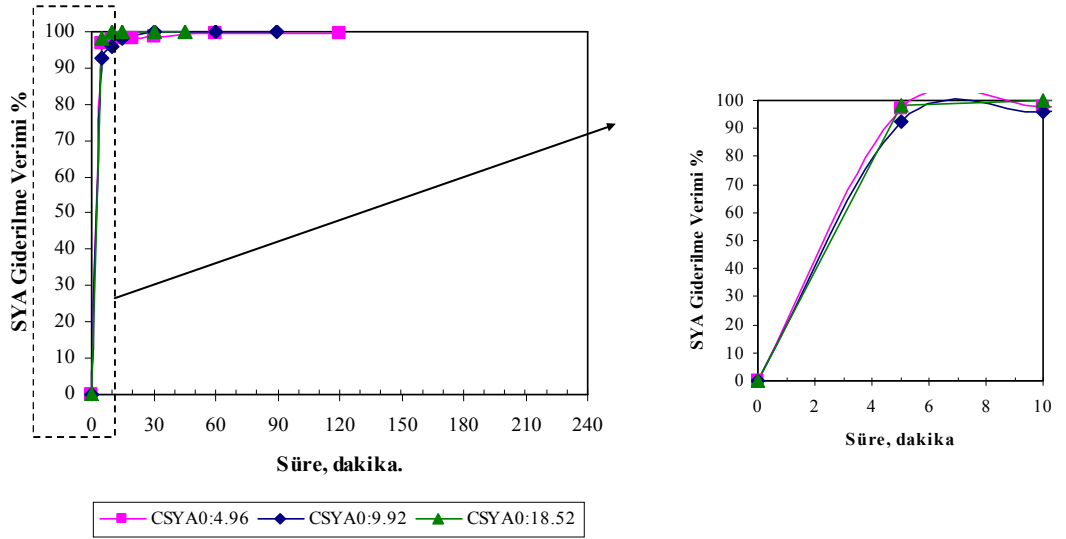
- Sabit $m_{\text{Ca(OH)}_2k} / m_{\text{Ca(OH)}_2s}$ değerlerinde, tüm SYA derişimlerinde ama özellikle $C_{\text{SYA}(0)}$ değeri % $18,52 \pm 0,21$ olan ekstrakt fazlarda SYA giderme verimi zamanla doğrusal olarak artmaktadır. Dolayısıyla, başlangıçta reaksiyon sabit bir hızla ilerlemektedir.
- Belirli bir süreden sonra ise, katı fazın reaktör dibinde birikmesi ve kısmen topaklanmasının sonucu olarak; ortamda reaksiyona girmemiş Ca(OH)_2 bulunmasına rağmen reaksiyon yavaşlamakta, hatta bazen tamamen durmaktadır.
- Fakat bazı durumlarda, oluşan topağın ya da reaktör tabanında biriken katının karıştırma etkisiyle dağılması sonucu serbest kalan Ca(OH)_2 ile reaksiyon yeniden ilerleyebilmekte ve daha yüksek SYA giderme verimlerine ulaşabilmektedir.
- Kullanılan $m_{\text{Ca(OH)}_2k} / m_{\text{Ca(OH)}_2s}$ oranının artırılması, %88' lik ve %96' lık etanol ile hazırlanmış ekstrakt fazlarda reaksiyonları hızlandırırken, saf etanolle

hazırlanan ekstrakt fazlarda, düşük SYA içeriklerinde, reaksiyona bir etkisi olmamaktadır.

- $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 12$ değerinde özellikle yüksek $C_{SYA(0)}$ içeren model ekstrakt fazlarda, reaksiyon çok hızlı gerçekleşmekte ve SYA giderme verimi 5 dakikadan kısa sürelerde %100'e ulaşmaktadır.

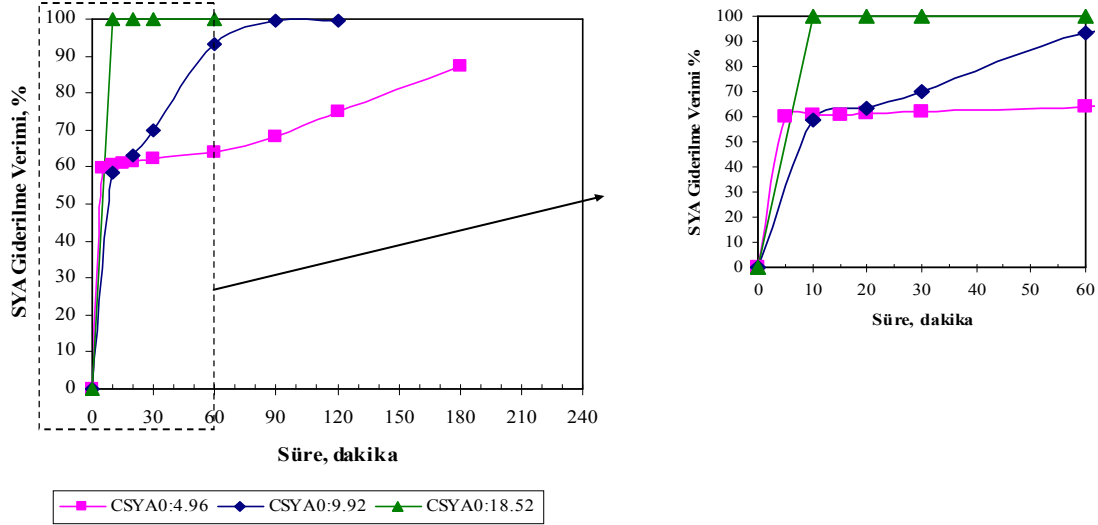
3.1.2 Ekstrakt fazın SYA içeriğinin reaksiyon kinetiğine ve verimine etkisi

Ekstrakt fazın SYA derişiminin reaksiyon hızı ve giderme verimi üzerindeki etkisi, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında, üç farklı $C_{SYA(0)}$ değeri için, farklı EtOH derişimlerinde ve farklı $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ oranlarında incelenmiştir.

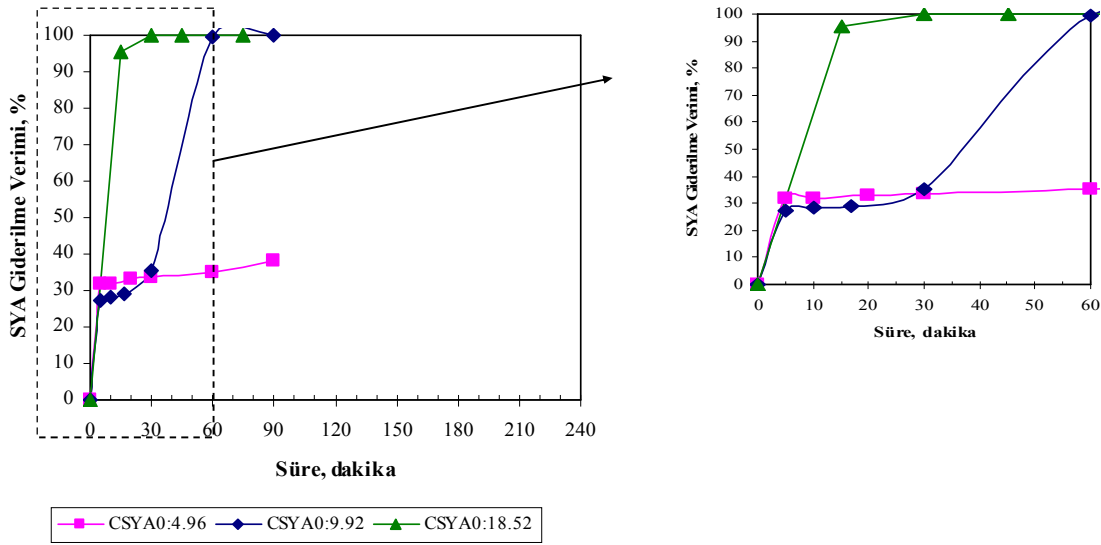


Şekil 3.11 : $C_{SYA(0)}$ değerinin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (Etanol derişimi % 88, $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 12$, $T = 70,07 \pm 0,1^{\circ}C$, $n = 250$ rpm).

Şekil 3.11'den görüldüğü gibi, % 88' lik etanol ile hazırlanan ekstrakt fazlarda, $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 12$ olduğunda reaksiyon hızının zaten yüksek olmasına bağlı olarak; $C_{SYA(0)}$ değerinin artması reaksiyonun hızına çok az miktarda etki etmiştir. Reaksiyon hızı ve SYA giderme verimi, bu koşullardaki farklı $C_{SYA(0)}$ değerlerinde hemen hemen aynıdır.



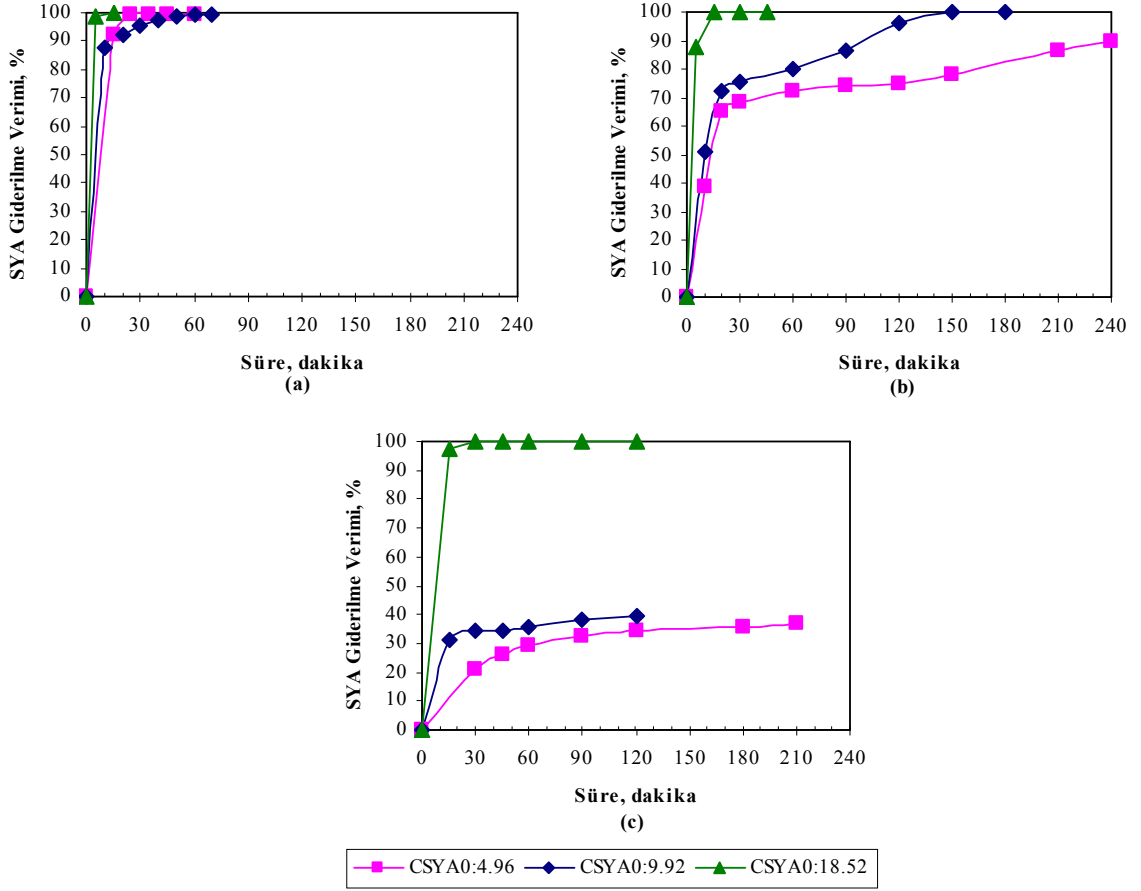
Şekil 3.12 : $C_{SYA(0)}$ değerinin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (Etanol derişimi % 88, $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 6$, $T = 70,07 \pm 0,1$ °C, $n=250$ rpm).



Şekil 3.13 : $C_{SYA(0)}$ değerinin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (Etanol derişimi % 88, $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 2$, $T = 70,07 \pm 0,1$ °C, $n=250$ rpm).

$m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 6$ ve 2 olan, % 88 derişiminde EtOH kullanılan deneylerde elde edilen sonuçların verildiği Şekil 3.12 ve Şekil 3.13' ten görüldüğü gibi, $C_{SYA(0)}$ 'nin % $9,92 \pm 0,04$ ve % $4,96 \pm 0,02$ olduğu durumlarda; kullanılan $Ca(OH)_2$ miktarı da çok yüksek değil ise, topaklanma daha kısa sürede oluşmakta, bu da reaksiyonu yavaşlatmaktadır. Oluşan topağın çok yapışkan olmadığı durumda ($C_{SYA(0)} = \% 9,92 \pm 0,04$), karıştırma etkisiyle katıda zamanla dağılma olmaktadır. Bu nedenle de, reaksiyona girmemiş $Ca(OH)_2$ yüzeyleri tekrar serbest hale geldiğinden reaksiyon yine devam etmektedir. Ancak, $C_{SYA(0)}$, % $4,96 \pm 0,02$ iken, katı faz daha yapışkan

ve sıkı bir topak oluşturmakta ve bu nedenle karıştırma dağıtmaya yetmediğinden reaksiyonun tekrar ilerlemesi mümkün olmamaktadır.



Şekil 3.14 : C_{SYA(0)} değerinin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (Etanol derişimi % 96, m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 12 (a), 6 (b), 2 (c), T = 70,07 ± 0,1 °C, n = 250 rpm).

m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 12 olan, % 96 derişiminde EtOH kullanılan deneylerde elde edilen sonuçların verildiği Şekil 3.14a' dan görüldüğü gibi C_{SYA(0)} değerinin artması reaksiyonun hızını artırmıştır. Fakat burada yüksek değerde olan m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} oranı da reaksiyonun hızlanmasına neden olduğu için, burada C_{SYA(0)} değişiminden kaynaklanan hızlar arasında çok belirgin bir fark görülememektedir.

m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 6 ve 2 olan, % 96 derişiminde EtOH kullanılan deneylerde elde edilen sonuçların verildiği sırasıyla Şekil 3.14b ve Şekil 3.15c' den görüldüğü gibi C_{SYA(0)} değerinin artması reaksiyonun hızını artırmıştır. Burada m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} oranlarının daha az olması nedeniyle C_{SYA(0)} değişiminden kaynaklanan hızlar arasında belirgin bir fark görülebilmektedir. Ayrıca, SYA giderilme verimlerinin azalan C_{SYA(0)} ile birlikte azaldığını görülebilmektedir. Bu azalma özellikle

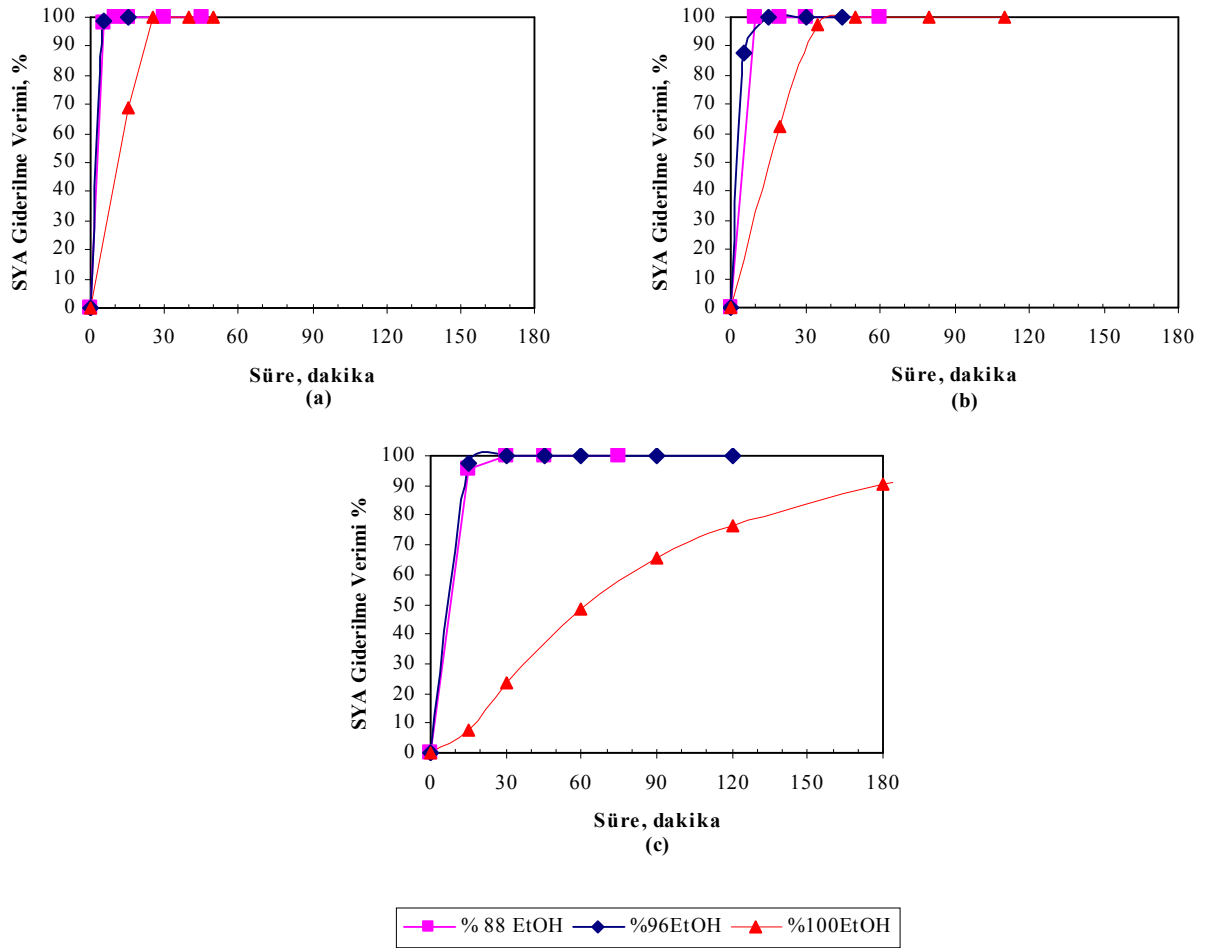
$m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 2$ için belirgindir, düşük $C_{SYA(0)}$ değerlerinde % $9,92 \pm 0,04$ ve % $4,96 \pm 0,02$, farklı sürelerde de olsa ulaşılabilen en yüksek SYA giderme verimi % 40 civarındadır. % 100 derişiminde EtOH kullanılan deneylerde elde edilen sonuçlara göre sadece $C_{SYA(0)}$ değeri % $18,52 \pm 0,21$ olan model ekstrak faz deneylerinde, anlamlı sonuçlara ulaşılmıştır. Düşük değerdeki $C_{SYA(0)}$ deneylerinde ise, SYA giderme gerçekleşmemiştir. $C_{SYA(0)}$ değeri % $18,52 \pm 0,21$ olan model ekstrak faz deneylerinde, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranına bağlı olarak SYA giderme verimliliğinde ve reaksiyon hızında değişimler olmuştur, bu değerler bir önceki bölümde Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

Elde edilen sonuçlar topluca değerlendirilirse:

- Sabit $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ değerlerinde, $C_{SYA(0)}$ değeri % $18,52 \pm 0,21$ olan ekstrak fazlarda SYA giderme verimi ve reaksiyon hızı, diğer $C_{SYA(0)}$ değerlerindeki hız ve verim değerlerinden genelde yüksek olmaktadır.
- % 88 derişiminde EtOH'ın kullanıldığı durumlarda ise $C_{SYA(0)}$ değeri % $18,52 \pm 0,21$ ve $9,92 \pm 0,04$ olan reaksiyon ilk hızları birbirine yakın olmakla birlikte, en yüksek SYA giderme verimine farklı sürelerde ulaşılmaktadır.
- Özellikle düşük $C_{SYA(0)}$ ve $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ değerlerinde reaksiyon yavaş gerçekleşmekte ve SYA giderme verimi düşük olmaktadır. Bunun topak oluşumunun hızlı olmasına ve topak içinde $Ca(OH)_2$ ' in tutulmasına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Fakat bazı durumlarda, oluşan topağın karıştırma etkisiyle dağılması sonucu serbest kalan $Ca(OH)_2$ ile reaksiyon yeniden ilerleyebilmekte ve daha yüksek SYA giderme verimlerine ulaşılabilmektedir. Bu en belirgin olarak % 88 derişimde EtOH kullanıldığı, $C_{SYA(0)}$ değeri % $9,92 \pm 0,04$ ve $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 2$ olduğu durumda gözlemlenmektedir.
- Sadece $C_{SYA(0)}$ % $18,52 \pm 0,21$ olan model ekstrak fazlarda, % 100 derişimde EtOH kullanılsa bile reaksiyonun gerçekleşebildiği ve farklı $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranlarına bağlı olarak farklı sürelerde % 100 SYA giderme verimine ulaşıldığı anlaşılmaktadır.

3.1.3 Etanolün su içeriğinin reaksiyon kinetiğine ve verimine etkisi

Etanolün su içeriği bu çözücünün polaritesini ve buna bağlı olarak çözücü özelliğini etkilemektedir. Etanolla yağlardan asit giderilmesinde, daha önce belirtildiği gibi sulu alkoller kullanıldığında nötr yağların ekstrakt fazdaki çözünürlüğü azalmaktadır. Bu nedenle asit giderme işleminde nötr yağ kayıplarını azaltmak için sulu alkollerle (% 81 veya 88' lik) ekstraksiyon önerilmektedir [2]. Ancak etanolün daha fazla miktarda su içermesi de ekstraksiyon sonrasında ekstrakt ve rafinat fazlarının yoğunluklarının birbirine yaklaşması nedeniyle ayrımı zorlaşmaktadır. Sonuç olarak etanolün su içeriği ekstraksiyon işlemine bağlı bir değişkendir ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaksiyonuna etkisi mutlaka bilinmelidir.



Şekil 3.15 : Etanol derişimin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi

($m_{\text{Ca}(\text{OH})_2\text{k}}/m_{\text{Ca}(\text{OH})_2\text{s}} = 12$ (a), 6 (b), 2 (c), $C_{\text{SYA}(0)} = 18,52 \pm 0,21$, $T = 70,07 \pm 0,1$ °C, $n = 250$ rpm).

% 18,52 ± 0,21 SYA içeren ekstrakt fazların, % 88' lik ve % 96' lık etanol ortamında yürütülen reaksiyonlarında, bütün kireç miktarlarında çok yüksek ve hemen hemen eşit hızlarda reaksiyon gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 3.15). Her $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ oranı için % 88 ve % 96' lık etanol kullanılan deneylerde % 100'e yakın değerlerde SYA giderme verimi saptanmıştır. Aynı koşullarda, ancak susuz etanol kullanılması halinde ise SYA ile kireç arasındaki reaksiyon hızının sulu alkollerde gerçekleşen reaksiyonlara göre bariz bir şekilde yavaşladığı ortaya çıkmıştır. Kireç miktarının azalması ile % 100 etanol ortamındaki reaksiyonun hızının giderek azaldığı Şekil 3.15' te görülmektedir. % 100 EtOH derişiminde, $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 12$ ve 6 iken ulaşılan SYA giderme verimi % 100'dür, bu verime ulaşmak için geçen süreler sırasıyla 25 ve 50 dakikadır. $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 2$ olduğunda ise ancak 5 saat sonra % 100 SYA giderme verimine ulaşılmaktadır.

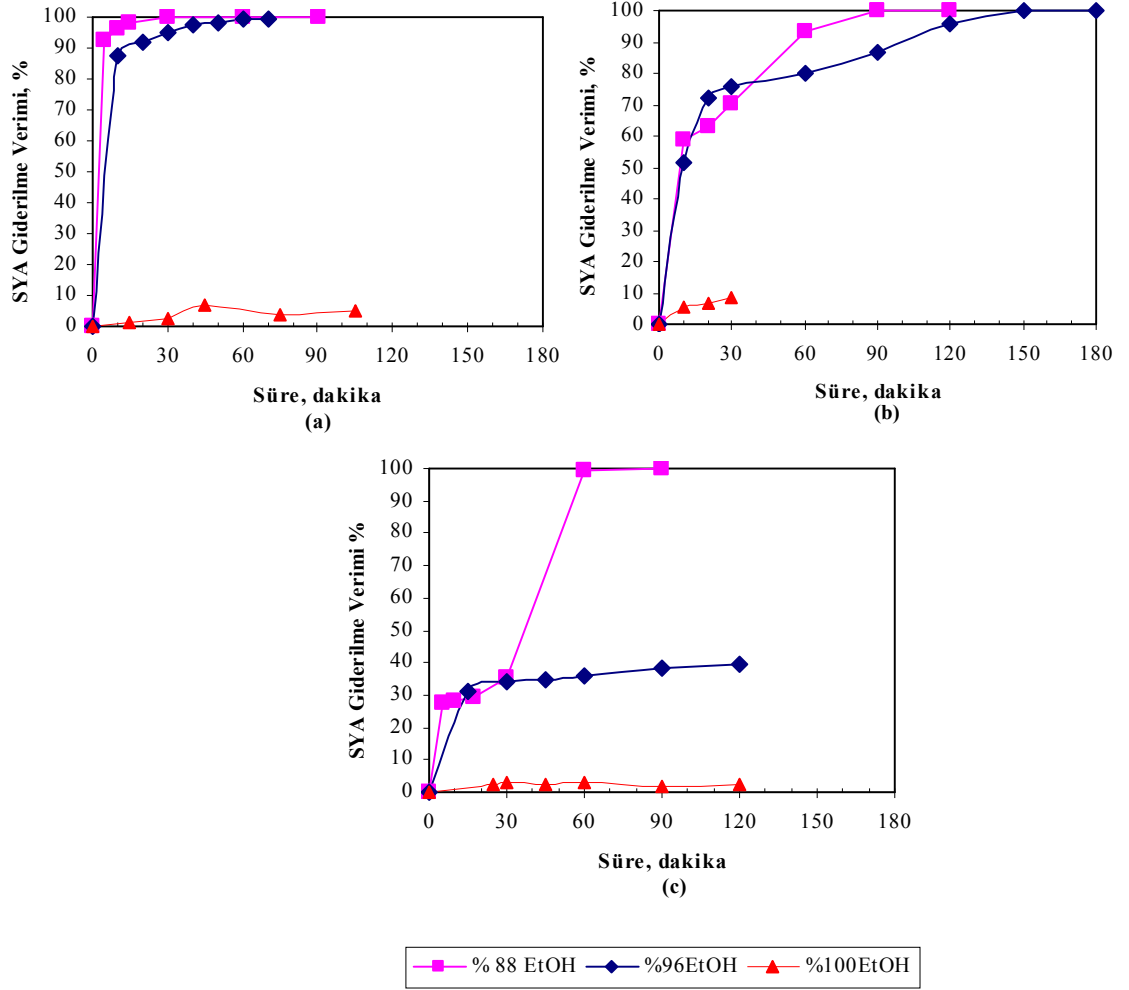
Çizelge 3.1'de, farklı etanol derişimlerinde, kullanılan kireç miktarına da bağlı olarak $C_{SYA(0)}$ değeri % 18,52 ± 0,21 olan ekstrakt fazlarda reaksiyon ilk hız değerleri verilmektedir.

Çizelge 3.1 : İlk hız verileriyle, kullanılan etanol derişiminin, değişen $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ oranlarında, SYA giderilme hızına etkisi ($C_{SYA(0)} = 18,52 \pm 0,21$, $T = 70,07 \pm 0,1$ °C, $n = 250$ rpm).

EtOH Derişimi % ağ.	Kullanılan Ca(OH) ₂ Miktarı $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$		
	2	6	12
	dCSYA/dt, %/dk		
88	6,35	9,99	19,61
96	6,52	17,49	19,76
100	0,53	3,12	4,60

% 9,92 ± 0,04 SYA içeren ekstrakt fazlarının kireçle en hızlı reaksiyonu, tüm kireç miktarları için, % 88' lik etanol ortamında gerçekleşmiştir. Ancak kireç miktarının azalması ile çöken katı fazda topaklaşma başladığı ve oluşan zayıf topakların tekrar dağılarak reaksiyonun devam ettiği saptanmıştır. Aynı konsantrasyonda SYA içeren % 96' lık etanol çözeltilerinin reaksiyonunda ise kireç miktarına bağlı olarak reaksiyon hızında bir azalma ortaya çıkmıştır. % 88' lik etanoldekine benzer şekilde % 96' lık etanol ortamında da düşük kireç miktarlarında topaklaşma olduğu ancak bu

topakların çok daha sağlam yapıda olduğundan dolayı kolaylıkla dağılmadıkları gözlemlenmiştir.



Şekil 3.16 : Etanol derişimin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi

($m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}=12$ (a), 6 (b), 2 (c), $C_{SYA(0)} = 9,92 \pm 0,04$, $T = 70,07 \pm 0,1$ °C, $n = 250$ rpm).

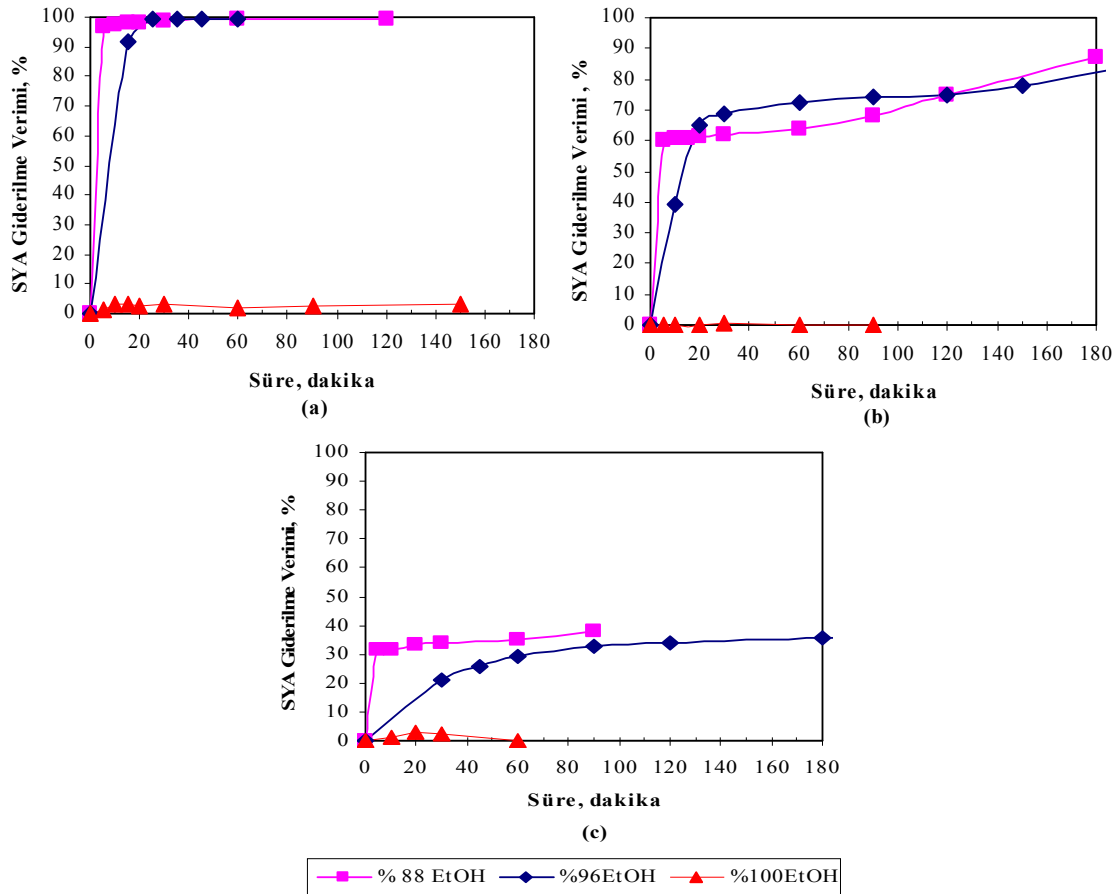
Bu nedenle, örneğin stokiometrik miktarının 2 katı kireç kullanıldığında % 96' lık etanol ortamında % 100' lük dönüşüme 2 saat sonunda bile ulaşılammıştır. Aynı konsantrasyonda SYA içeren susuz etanol çözeltilerinde ise reaksiyon hızı çok yavaş olduğundan deney süresince ulaşılan SYA giderme verimi çok düşüktür.

Çizelge 3.2' de, farklı etanol derişimlerinde, kullanılan kireç miktarına da bağlı olarak $C_{SYA(0)}$ değeri % 9,92 \pm 0,04 olan ekstrakt fazlarda, reaksiyon ilk hız değerleri verilmektedir. Burada, incelenen $C_{SYA(0)}$ değerinde SYA ile kireç arasındaki reaksiyonun en hızlı % 88' lik etanol ortamında gerçekteğiği ve etanolün su içeriğinin azalması reaksiyon hızının azaldığı belirgin olarak görölmektedir.

Çizelge 3.2 : İlk hız verileriyle, kullanılan etanol derişiminin, değişen $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranlarında, SYA giderilme hızına etkisi ($C_{SYA(0)} = 9,92 \pm 0,04$, $T = 70,07 \pm 0,1$ °C, $n = 250$ rpm).

EtOH Derişimi % ağ.	Kullanılan Ca(OH) ₂ Miktarı $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$		
	2	6	12
	dCSYA/dt, %/dk		
88	5,47	5,86	18,50
96	2,06	5,12	8,75
100	0,11	0,53	0,07

$C_{SYA(0)}$ değeri % $4,96 \pm 0,02$ olan model ekstrak fazların, % 88' lik etanol ortamında yürütölen reaksiyonlar için, bütün $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranlarında en hızlı reaksiyon gerçekteşmektedir, grafikler Şekil 3.17'de görölmektedir.



Şekil 3.17 : Etanol derişimin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi ($m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 12$ (a), 6 (b), 2 (c), $C_{SYA(0)} = 4,96 \pm 0,02$, $T = 70,07 \pm 0,1$ °C, $n = 250$ rpm).

Bununla birlikte % 96 ve % 88' lik etanol ortamında yürütülen deneylerde ulaşılan en yüksek SYA verimleri hemen hemen aynı değerdedir, bu verimler $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ oranına bağlı olarak değişmektedir. $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 12, 6$ ve 2 iken sırasıyla % 100 , % 90 ve % 40' tır, fakat bu SYA giderme verimlerine ulaşma süresi ise, hem kullanılan etanol derişimine hem de $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ oranına bağlı olarak değişmektedir. Susuz etanol ortamında yürütülen reaksiyon hızı çok yavaş hatta yok denecek azdır, bu nedenle de SYA giderme verimi de çok düşüktür.

Çizelge 3.3'te, farklı etanol derişimlerinde, kullanılan kireç miktarına da bağlı olarak $C_{SYA(0)}$ değeri % $4,96 \pm 0,02$ olan ekstrakt fazlarda, reaksiyon ilk hız değerleri verilmektedir. Burada da belirgin olarak görülmektedir ki, bu $C_{SYA(0)}$ değerinde her türlü $Ca(OH)_2$ miktarında % 88' lik etanol kullanılan ekstrakt faz deneyleri en hızlı gerçekleşenlerdir ve susuz etanol kullanılanlarda ise reaksiyon çok yavaştır ve hemem hemen hiç SYA giderilmemiştir.

Çizelge 3.3 : İlk hız verileriyle, kullanılan etanol derişiminin, değişen $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ oranlarında, SYA giderilme hızına etkisi ($C_{SYA(0)} = 4,96 \pm 0,02$, $T = 70,07 \pm 0,1$ °C, $n = 250$ rpm).

EtOH Derişimi % ağ.	Kullanılan $Ca(OH)_2$ Miktarı $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$		
	2	6	12
	dCSYA/dt, %/dk		
88	6,36	11,97	19,38
96	0,71	3,90	6,13
100	0,14	0	0,25

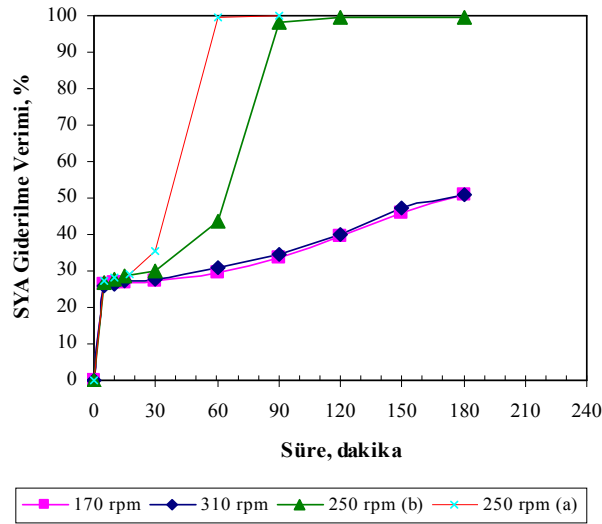
Elde edilen sonuçlar topluca değerlendirilirse:

- Sabit SYA değerlerinde ve $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ oranlarında, % 88 ve % 96 derişimde EtOH kullanılan ekstrakt faz deneylerinin reaksiyon ilerleme aşamaları birbirine benzemekle birlikte ilk hızlar biraz farklıdır fakat yakın SYA giderme verimlerine sahip oldukları söylenebilmektedir. % 88' lik etanol kullanıldığı, % $9,92 \pm 0,04$ SYA değerinde ve $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 2$ olduğu durumda ise karıştırmanın etkisine bağlı olarak reaksiyonun sonradan hızlanmasıyla, yüksek SYA giderme verimine ulaşıldığı görülmektedir.

- % 100 derişimde EtOH kullanılması durumunda ise, $C_{SYA(0)}$ değeri % $18,52 \pm 0,21$ olan ekstrakt faz deneyleri dışındaki tüm deneylerde reaksiyon çok yavaş gerçekleşmekte ve yok denecek derecede SYA giderme verimi elde edilebilmektedir.

3.1.4 Karıştırma hızının reaksiyon kinetiğine ve verimine etkisi

Karıştırma hızının reaksiyon hız ve verimine etkisi, üç farklı karıştırma hızının uygulandığı deneylerle incelenmiştir. Bu deneylerin çalışma koşulları izelge 2.2’ de gosterilmiştir. Bu koşulun seçilmesinin nedeni, daha önce aynı koşullarda ancak 250 rpm hızla karıştırılan reaksiyonun bir süre sonra tamamen durduğunun ve karıştırmanın devam etmesiyle oluşan topakların dağılması ile reaksiyonun tekrar devam ederek tamamlanmasının saptanmasıdır. Bu deney serisinde en düşük hız olarak 170 rpm seçilmesinin nedeni karışımı homojen süspansiyonda tutan minimum hız olmasının gözlemlenmesidir. En yüksek hız olarak ise aşırı sıçramaların ve vorteksin oluşmadığı 310 rpm seçilmiştir. şekil 3.18’ de 250 rpm karıştırılan 2 paralel deneyin sonuçları 170 ve 310 rpm hızla karıştırılan deneylerin sonuçlarıyla karışlaştırılmıştır.



şekil 3.18 : Mekanik karıştırma hızının, SYA giderilme verimine etkisi (Etanol derişimi % 88, $C_{SYA(0)} = \% 9,92 \pm 0,04$, $m_{Ca(OH)_2k}/m_{Ca(OH)_2s} = 2$, $T = 70,07 \pm 0,1$ °C).

Öncelikle tüm karıştırma hızlarında yürüyen reaksiyonların ilk hızlarının aynı olduğu grafikten grlmektedir. Tüm deneylerde 10. dakika civarında katı fazın topaklaştığı gözlenmiştir. 250 rpm ile yapılan karıştırmalarda bir süre sonra topakların dağıldığı

ve reaksiyonun devam ettiği saptanmıştır. Buna karşılık 170 ve 310 rpm hızlarında yapılan karışırtırmalarda oluşan topakların 2. saatin sonuna kadar mevcut durumunu koruduğu ve reaksiyonun çok yavaş ilerlediği anlaşılmıştır. 170 rpm’ de karıştırma hızının düşük olması nedeniyle topakların parçalanmadığı; 310 rpm’ de ise karıştırma etkisi ile topakların sıkıştırılarak güçlendiği gözlenmiştir. Sonuç olarak, karıştırma hızı reaksiyon hızını değil ancak oluşan topakların dağılmasını ve buna bağlı olarak reaksiyonun tamamlanmasını etkilemektedir.

3.1.5 Rejenere ekstrakt fazların kalsiyum içerikleri

Etanol ekstraksiyonu ile asit giderme işleminde elde edilen ekstrakt fazlar kalsiyum hidroksit ile rejenere edildikten sonra tekrar ekstraksiyon işleminde kullanılacağından, içerdikleri kalsiyum bileşikleri de sisteme gireceklerdir. Ekstraksiyon işleminde alkolde çözünen kalsiyum katyonunun serbest yağ asitleri ile sabun oluşturarak ekstraksiyon kolonunda çökmesi mümkündür. Ancak ekstraksiyon işlemi ortam sıcaklığında gerçekleştiğinden ve kireç nötralizasyonu ise yüksek sıcaklık gerektirdiğinden bu sakıncanın gerçekleşme olasılığı zayıftır. Bununla birlikte rafinat faza geçebilecek kalsiyum miktarını hesaplamak için rejenere ekstrakt fazlarının kalsiyum içeriklerinin bilinmesi gereklidir. Bu nedenle farklı koşullarda yürütölen reaksiyonlarda elde edilen rejenere ekstrakt fazların kalsiyum içerikleri saptanmış ve sonuçlar Çizelge 3.4’ te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde reaksiyondan hemen sonra sıcak olarak kalsiyum içerikleri saptanan ekstrakt fazlarında en fazla % 0,05 civarında kalsiyum bulunduğu görölmektedir. Rejenere ekstrakt fazları soğutulduktan sonra kalsiyum içerikleri saptandığında ise bir miktar kalsiyum sabununun çöktüğü ve bu nedenle soğuk rejenere ekstrakt fazlarının kalsiyum içeriklerinin %0,02 civarına düştüğü anlaşılmıştır. Dolayısıyla kireç reaksiyonundan elde edilen sıcak rejenere ekstrakt fazların soğutularak süzölmesi ve ekstraksiyona gönderilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır.

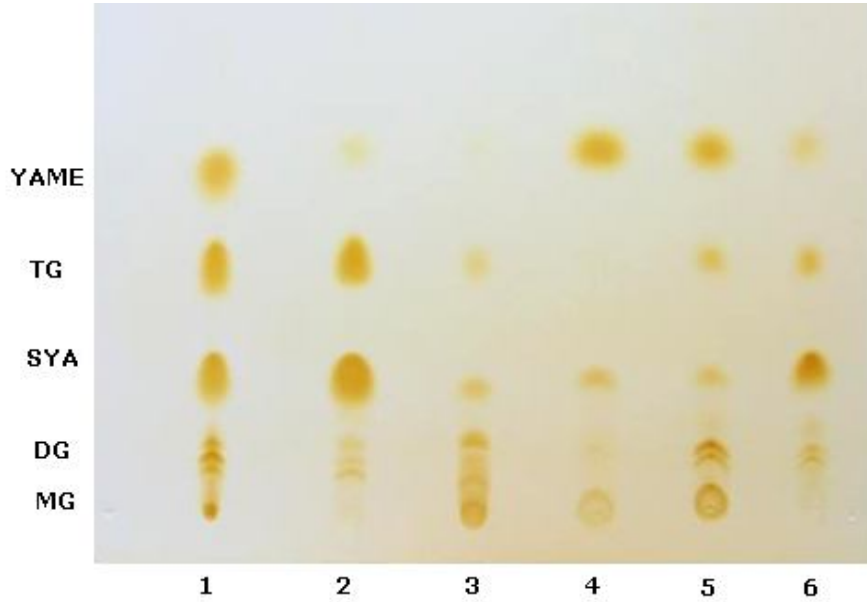
Çizelge 3.4 : Model ekstrakt fazlar ile gerçekleştirilen deneylerdeki rejenere ekstrakt faz Ca^{++} derişimi.

Deney No	EtOH Derişimi % ağ	Kullanılan Ca(OH)_2 Miktarı $m_{\text{Ca(OH)}_2\text{k}}/m_{\text{Ca(OH)}_2\text{s}}$	Karıştırma Hızı n, rpm	C_{SYA0} , % ağ	T, °C	Rejenere ekstrakt faz Ca^{++} derişimi, %	
						sıcak	soğuk
1		2		18,63	70,31	-*	-
2	100	6	250	18,63	70,22	0,0552	0,0620
3		12		18,63	70,23	0,0514	0,0593
6		2		18,57	69,88	-	-
7	96	6	250	18,76	69,96	0,0484	0,0528
8		12		18,76	70,13	0,0534	0,0333
9		2		18,19	69,98	-	-
10	88	6	250	18,35	70,03	0,0525	0,0299
11		12		18,19	69,84	0,0552	0,0279
12		2		9,90	70,20	-	-
13	100	6	250	9,90	70,16	-	-
14		12		9,90	70,14	-	-
15		2		9,97	70,06	0,0379	0,0195
16	96	6	250	9,97	70,04	0,0281	0,0279
17		12		9,97	70,03	0,0235	0,0269
18		2		9,88	69,88	0,0394	0,0337
19	88	6	250	9,88	70,04	0,0372	0,0246
20		12		9,88	69,94	0,0438	0,0245
21		2		5,00	70,05	-	-
22	100	6	250	5,00	70,03	-	-
23		12		5,00	69,94	-	-
24		2		4,98	69,84	0,0183	0,0202
25	96	6	250	4,98	69,84	0,0224	0,0214
26		12		4,98	69,72	0,0221	0,0205
27		2		4,94	70,04	0,0463	0,0222
28	88	6	250	4,94	69,97	-	-
29		12		4,94	69,84	-	-
30		2	170	9,83	70,23	-	-
31	88	2	310	9,83	70,11	-	-
32		2	250	9,83	70,10	-	-

* - : kalsiyum analizi yapılmamıştır

3.1.6 Rejenere ekstrakt fazların ince tabaka kromatografisi ile kalitatif bileşimi

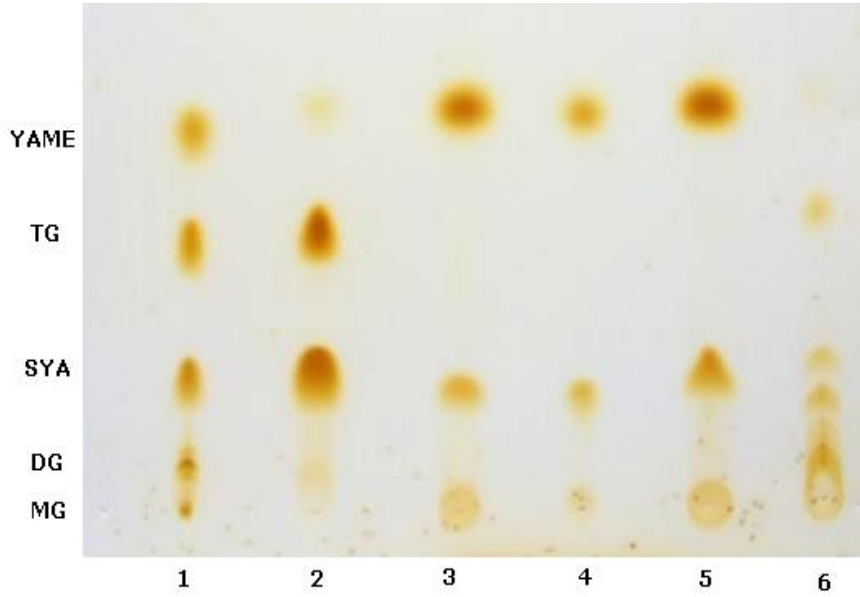
Şekil 3.19’da, % 96’lık etanolde çözülmüş yaklaşık % 18,5 SYA içeren ekstrakt fazın ve bu fazdan farklı kireç miktarı ile reaksiyon sonunda elde edilen rejenere ekstrakt fazlarının kalitatif bileşimlerinin görüldüğü ince tabaka kromatogramı verilmiştir. Ekstrakt fazın bileşimi incelendiğinde ana bileşenlerin, TG ve SYA olduğu, çok az miktarda ise DG bulunduğu görülmektedir. Buna karşılık rejenere ekstrakt fazlarda çok az TG ve SYA lekесinin bulunduğu ancak kısmi gliseridlere ve yağ asidi etil esterine (YAEE) tekabül eden lekelerin de bulunduğu saptanmıştır. Yağ asitlerine ait lekelerin kaybolması beklenen bir sonuçtur. Ancak rejenere ekstrakt fazlarda TG lekelerinin kaybolarak, kısmi gliserid ve YAEE lekelerinin oluşması reaksiyon sırasında veya reaksiyondan kromatografik incelemenin yapıldığı tarihe kadar geçen süre içerisinde TG’lerin etanol ile transesterleşmesi reaksiyonunun yürüdüğünü göstermektedir.



Şekil 3.19 : $C_{SYA(0)}$ değeri $\% 18,52 \pm 0,21$ olan $\% 96$ derişimde etanol kullanılan model ekstrakt fazlarla gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen rejenere ekstrakt fazların farklı $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ olduğu durumdaki kromatogramı (Yürütücü çözelti bileşimi : 85 ml petrol eteri-15 ml dietil eter-1.5 ml asetik asit karşımı); 1: standart karışım, 2: Model ekstrakt faz no:2.a, 3: Rejenere ekstrakt – Deney no: 4, 4: Rejenere ekstrakt – Deney no: 7, 5: Rejenere ekstrakt – Deney no: 8, 6: Rejenere ekstrakt (anında reaksiyona sokulan model ekstrakttan elde edilen).

Transesterleşme reaksiyonunun hangi aşamada gerçekleştiğini anlamak üzere, aynı ekstrakt faz kireçle derhal reaksiyon sokulmuş ve elde edilen rejenere ekstrakt fazın bileşimi derhal ince tabaka kromatografisi ile incelenmiştir. Şekil 3.19’ da 6 no’lu örnek bu rejenere ekstrakt fazına aittir ve görüldüğü gibi az da olsa etil esteri oluşmuştur. Sonuç olarak hem kireç reaksiyonu hem de bekleme sırasında transesterleşme reaksiyonu gerçekleşmektedir.

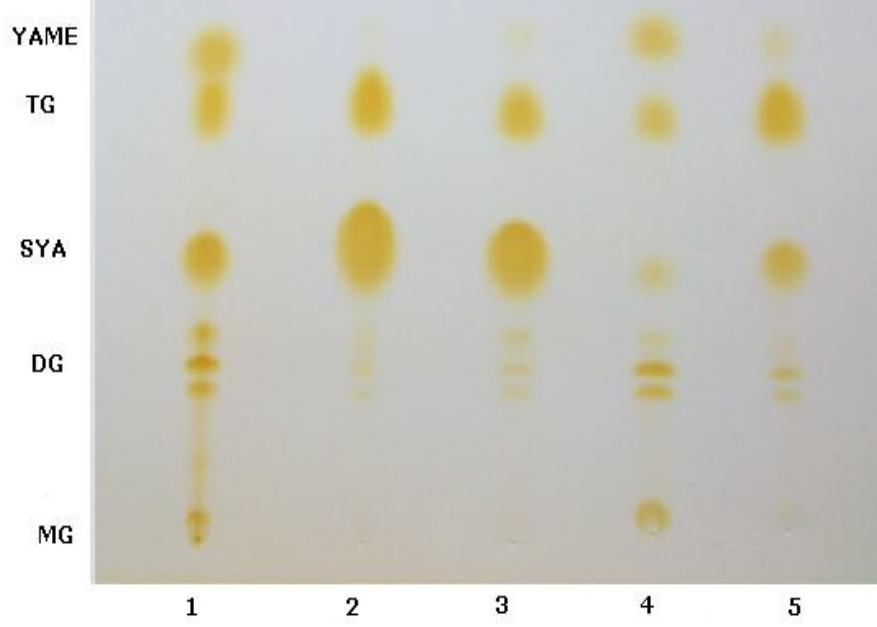
Alkolün su içeriği artığında transesterleşme reaksiyonunun olup olmadığını saptamak üzere bu kez % 88’ lik etanolde, % 18.5 SYA içeren ekstrakt fazın kireçle reaksiyonunda elde edilen rejenere ekstrakt fazların bileşimi ince tabaka kromatografisi ile incelendiğinde (Şekil 3.20) bu fazlarda da yine YAEE oluştuğu saptanmıştır.



Şekil 3.20 : $C_{SYA(0)}$ değeri $\% 18,52 \pm 0,21$ olan $\% 88$ derişimde etanol kullanılan model ekstrakt fazlarla gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen rejenere ekstrakt fazların farklı $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ olduğu durumdaki kromatogramı (Yürütücü çözelti bileşimi : 85 ml petrol eteri-15 ml dietil eter-1.5 ml asetik asit karşımı); 1: standart karışım, 2: Model ekstrakt faz no:2.a, 3: Rejenere ekstrakt – Deney no: 9, 4: Rejenere ekstrakt – Deney no: 10, 5: Rejenere ekstrakt – Deney no: 11, 6: Rejenere ekstrakt – Deney no: 4.

Şekil 3.20’ deki 6 nolu numunede YAEE’ye tekabül eden bir lekenin oluşmadığı görülmektedir. Bu numune $\% 96$ ’ lık etanolde çözünen ekstrakt fazın, stokiometrik miktarda kireçle reaksiyonu sonunda ele geçen rejenere ekstrakt fazı temsil

etmektedir ve ortamda serbest kireç bulunmadığından transesterleşme reaksiyonunun olmadığını göstermektedir.



Şekil 3.21 : $C_{SYA(0)}$ değeri $\% 9,92 \pm 0,04$ olan $\% 96$ derişimde etanol kullanılan model ekstrakt fazlarla gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen rejenere ekstrakt fazların farklı $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ olduğu durumdaki kromatogramı (Yürütücü çözelti bileşimi : 85 ml petrol eteri-15 ml dietil eter-1.5 ml asetik asit karışımı); 1: standart karışım, 2: Model ekstrakt faz no:2.a, 3: Rejenere ekstrakt – Deney no: 15, 4: Rejenere ekstrakt – Deney no: 16, 5: Rejenere ekstrakt – Deney no: 17.

Şekil 3.21’de de $\% 96$ ’lık etanol ve $\%10$ SYA içeren ekstrakt fazlardan elde edilen rejenere fazların bileşimi örnek olara verilmiştir.

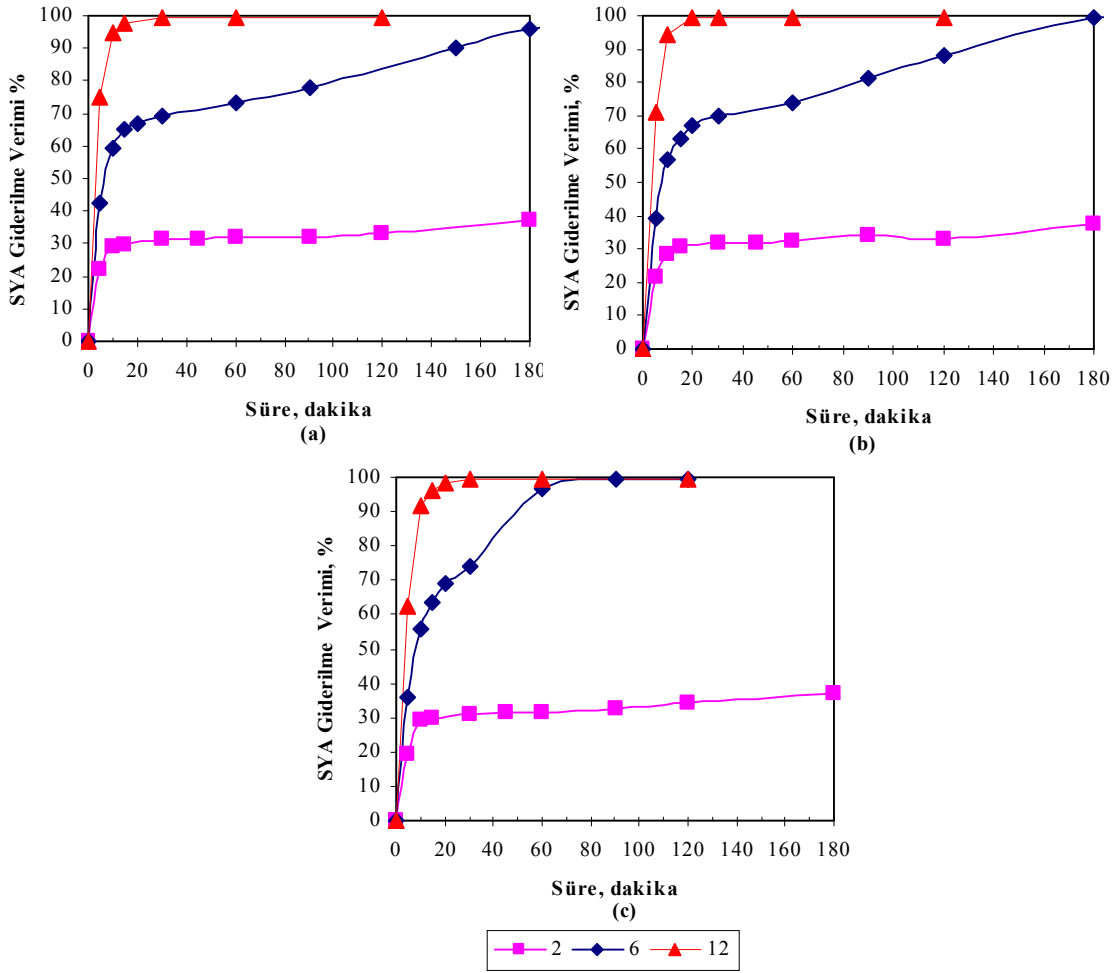
3.2 Rafine Ayçiçek Yağı, Oleik Asit, Teknik Diölein ve Çözücü ile Hazırlanan Ekstrakt Fazların $Ca(OH)_2$ ile Reaksiyonu

Hasattan ekstraksiyona kadar geçen süre içerisinde yağlı tohum ve çekirdeklerde gerçekleşen enzimatik hidroliz reaksiyonu sonucunda TG’lerden SYA ile DG ve MG oluştuğu daha önce belirtilmişti. Dolayısıyla yüksek asitli yağların bileşimlerinde SYA’ların yanı sıra kısmi gliseridler de bulunur ve bu polar karakterli bileşiklerin etanoldeki çözünürlükleri de fazla olduğundan sıvı-sıvı ekstraksiyon sonucunda çözünerek ekstrakt faza geçmeleri beklenir. Çalışmanın bu kısmında ekstrakt fazda çözünen kısmi gliseridlerin kireç reaksiyonuna etkisini görmek üzere, aynı miktarda SYA içeren ancak farklı miktarlarda kısmi gliserid içeren sentetik

karışımlar hazırlanmıştır (Çizelge 2.3, 2.4). Model ekstrakt faz deney koşulları Çizelge 2.5'te verilmiştir.

3.2.1 Ca(OH)₂ miktarının reaksiyon kinetiğine ve verimine etkisi

% 96'lık etanolde % 10 SYA ve sırasıyla % 0,18; 0,38; 0,78 oranlarında DG+MG karışımı içeren ekstrakt fazların farklı kireç miktarlarındaki reaksiyon hız ve verimleri Şekil 3.22'de gösterilmektedir. Kısmi gliserid içermeyen ekstrakt fazda olduğu gibi MG+DG içeren ekstrakt fazların reaksiyonunda da, reaksiyon hız ve verimi artan kireç miktarına bağlı olarak artmıştır.

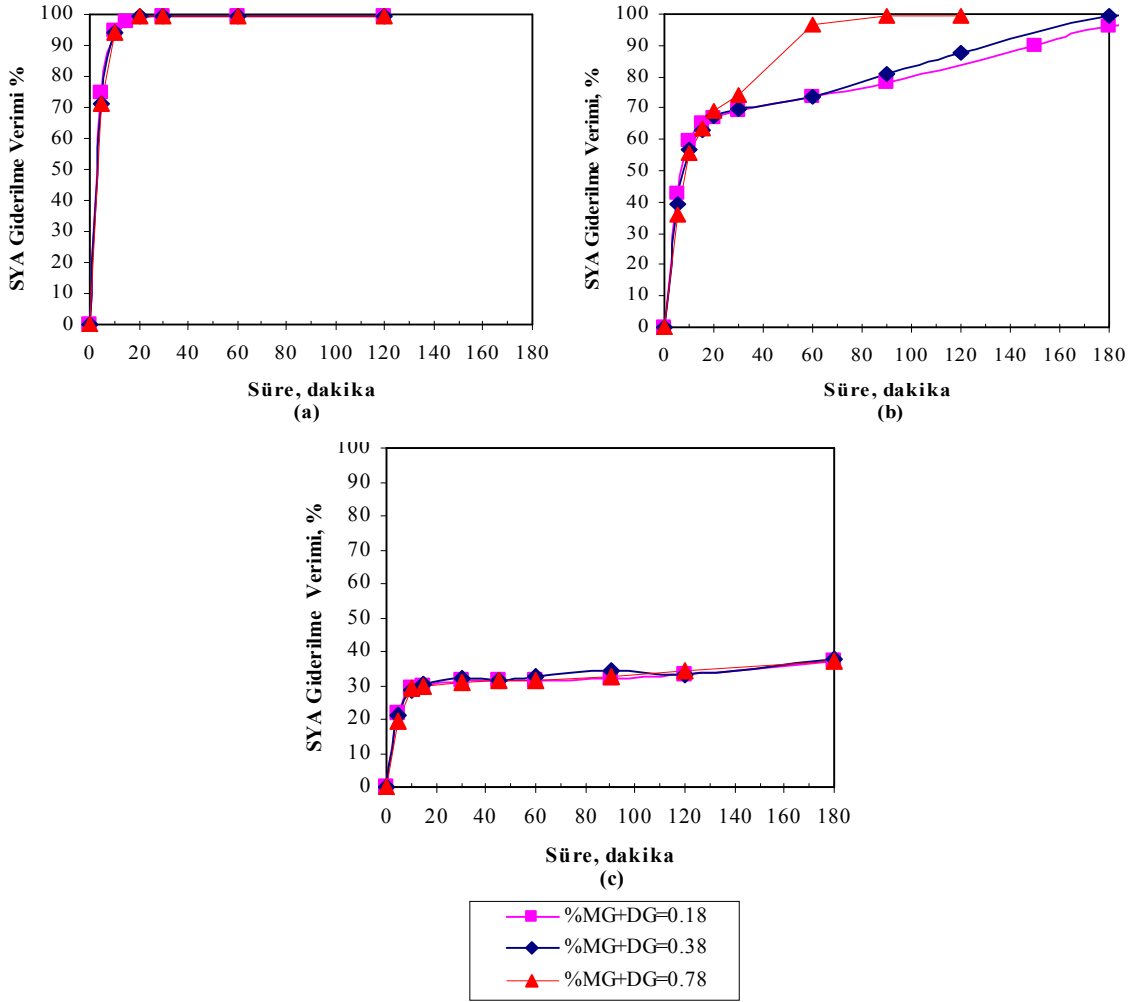


Şekil 3.22 : Ca(OH)₂ miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi ($C_{SYA(0)}$: % 10,001 ± 0,052, Etanol derişimi % 96, % MG+DG= 0,18 (a), 0,38 (b), 0,78 (c), $T= 70 \pm 0,14$ °C, $n = 250$ rpm).

3.2.2 Kısmi gliserid miktarının reaksiyon kinetiğine ve verimine etkisi

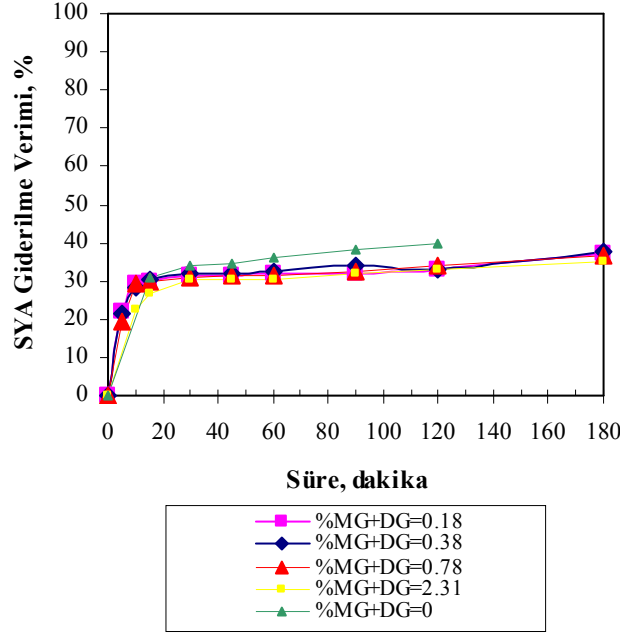
Şekil 3.22'de verilen deney sonuçları farklı miktarda kısmi gliserid içeren ekstrakt fazlarının aynı miktarda kireçle reaksiyon sonuçlarına göre düzenlendiğinde Şekil

3.23' de verilen grafikler elde edilmiştir. Bu grafiklerde ekstrakt fazın kısmi gliserid içeriğinin reaksiyon hız ve verimi üzerine etkisi olmadığı açıkça görülmektedir. Bu sonuç metanolde çözünen ve farklı miktarda kısmi gliserid içeren ekstrakt fazların kireçle reaksiyonunda elde edilen sonuçlardan farklıdır [9]. Söz konusu çalışmada ekstrakt fazın kısmi gliserid içeriği arttıkça reaksiyon hızının arttığı saptanmıştır. Etanol çözeltilerinde aynı etkinin saptanmamasının nedeni metanol ve etanolün polarite farkı olabilir. Ayrıca metanol ortamında yürütülen deneyde ekstrakt fazının kısmi gliserid içeriği daha yüksekti.

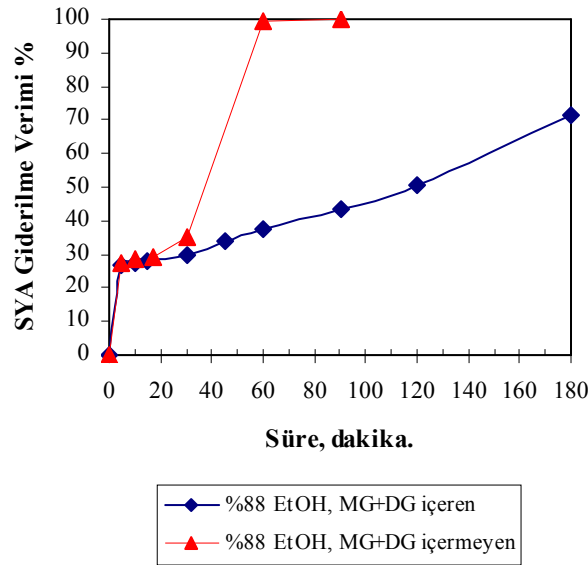


Şekil 3.23 : MG+DG miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi ($C_{SYA(0)}$: % 10,001 \pm 0,052, Etanol derişimi %96, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ 12 (a), 6 (b), 2 (c), $T= 70 \pm 0,14$ °C , $n=250$ rpm).

Yüksek kısmi gliserid içeriğinin bir etkisi olup olmadığını saptamak üzere bu defa % 2,31 oranında MG+DG karışımı içeren bir ekstrakt faz hazırlanarak kireçle reaksiyona sokulmuş ve sonuçları Şekil 3.24' te daha düşük miktarda kısmi gliserid içeren karışımlarla karşılaştırılmıştır ve belirgin bir farklılık gözlenmemiştir.



Şekil 3.24 : MG+DG miktarının reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi ($C_{SYA(0)}$: % 9,98 ± 0,06, Etanol derişimi % 96, $m_{Ca(OH)_2k}/m_{Ca(OH)_2s} = 2$, $T = 70,04 \pm 0,19$ °C , $n = 250$ rpm).



Şekil 3.25 : Etanol derişiminin reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi.

Şekil 3.25' te görüldüğü üzere, % 88' lik etanol ile hazırlanan ve MG+DG içeren ekstrakt faz ile gerçekleştirilen deneyde, daha sıkı topak oluşumu nedeniyle reaksiyon yavaş ilerlemektedir.

3.2.3 Kısmi gliserid içeren rejenere ekstrakt fazların kalsiyum içerikleri

Çizelge 3.5'te MG ve DG içeren model ekstrakt fazlardan SYA'ların çöktürülmesiyle elde edilen rejenere ekstrakt faz Ca^{++} derişim değerleri görölmektedir.

Çizelge 3.5 : MG+DG içeren ekstrakt fazlar ile gerçekleştirilen deneylerdeki rejenere ekstrakt faz Ca^{++} derişimi.

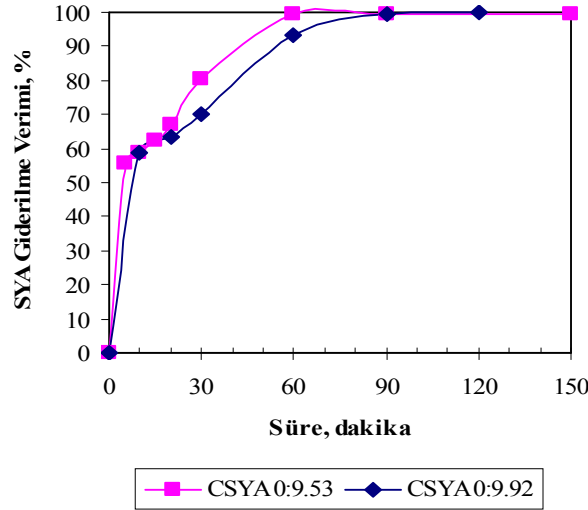
Deney No	EtOH Derişimi % ağ	Kullanılan $Ca(OH)_2$ Miktarı $m_{Ca(OH)_2k}/m_{Ca(OH)_2s}$	Karıştırma Hızı n, rpm	C_{SYA0} , % ağ	T, °C	Rejenere ekstrakt faz Ca^{++} derişimi, %	
						sıcak	soğuk
40		2		10,06	70,34	0,0208	0,01877
41	96	6	250	10,06	70,04	0,0231	0,01259
42		12		10,06	69,96	-	-

* - : kalsiyum analizi yapılmamıştır

Bu sonuçlar Çizelge 3.4'te verilen ve aynı koşullarda üretilen kısmi gliserid içermeyen rejenere ekstrakt fazların kalsiyum içerikleri ile karşılaştırıldığında aralarında önemli bir fark olmadığı anlaşılmıştır. Daha önce belirtildiği gibi sıcak rejenere ekstrakt fazlar soğutulduğunda çözünen kalsiyum bileşenleri miktarı azalmıştır.

3.3 Ham Kanola Yağı, Oleik Asit, Teknik Diolein ve Çözücü ile Hazırlanan Ekstrakt Fazın $Ca(OH)_2$ ile Reaksiyonu

Bu aşamaya kadar yürütölen çalışmalarda ekstrakt fazda çözünen SYA ve kısmi gliseridlerin miktarlarının kireç reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bilindiği gibi bitkisel ham yağlarda, yağ asitleri ve kısmi gliseridler dışında fosfolipidler, sabunlaşmayan maddeler gibi farklı kimyasal yapıda safsızlıklar da bulunmaktadır. Bu maddelerin etkisini görmek üzere, bu defa ham kanola yağı, oleik asit, teknik diolein ve % 88' lik etanolden hazırlanan ekstrakt fazın (Çizelge 2.7) stokiometrinin 6 katı kalsiyum hidroksitle reaksiyon sonuçları Şekil 3.26' da sadece TG ve SYA içeren ekstrakt fazınkiyle karşılaştırılmıştır. Bu şekil incelendiğinde alkolde çözünen diğer maddelerin, yağ asitlerinin kireçle reaksiyonu üzerine önemli bir etkisi olmadığı görölmektedir.



Şekil 3.26 : $C_{SYA0} = \% 9,92$ olan model ekstrakt faz ile $C_{SYA0} = \% 9,53$ olan ham yağ ekstrakt fazının karşılaştırılması, ham yağdan gelen safsızlıkların reaksiyon kinetiği ve verimi üzerine etkisi (Etanol derişimi % 88, $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 6$, $T = 70 \pm 0,14$ °C , $n = 250$ rpm).

Deney 44 sonunda elde edilen rejenere ekstrakt faz, ham kanola yağından SYA' ların çözücü ekstraksiyonu ile giderilmesinde kullanılmak üzere deney sonunda süzülerek muhafaza edilmiştir. Bu rejenere ekstraktın, kimyasal analiz sonucu Çizelge 3.6' da verilmektedir.

Çizelge 3.6 : Deney 44 sonrası elde edilen rejenere ekstrakt faz kimyasal analiz sonucu bileşimi.

Toplam Çöz. Madde	SYA	NY	Çözücü (EtOH+H ₂ O)
% ağı.	% ağı.	% ağı.	% ağı.
1,66	0,13	1,53	98,34

Rejenere ekstrakt fazların, ekstraksiyon işleminde tekrar kullanılabilirliğini saptamak üzere yürütülen deneylerde % 4,3 SYA içeren ham kanola yağı aynı koşullarda taze % 88' lik etanol ve % 88' lik rejenere ekstrakt faz ile ekstrakte edilmiştir. Bu amaçla ham yağ ve çözücü oranı hacimce 1:1 ve 1:2 olarak alınan karışımlar 5 dakika karıştırıldıktan sonra 1 gece bekletilerek ekstrakt ve rafinat fazların ayrımı yapılmıştır. Çizelge 3.7' de ekstrakte edilen SYA ve NY yüzdelerinin değişimleri verilmiştir.

Çizelge 3.7 : Rafinat ve ekstrakt fazlarının özellikleri ($C_{SYA0} = \% 4,3$, etanol derişimi $\% 88$).

	çözücü : yağ oranı			
	1:1		2:1	
	Rejenere ekstrakt faz	Temiz etanol	Rejenere ekstrakt faz	Temiz etanol
%TÇM, (ekstrakt fazında)	6,575	4,60	4,465	2,95
Ekstrakte edilen SYA, %	37,85	36,34	58,16	52,24
Ekstrakte edilen NY, %	4,13	2,54	4,46	3,19

Çizelgede sonuçların incelenmesiyle taze ve rejenere çözücülerin ekstraksiyon performansları arasında önemli bir fark olmadığı anlaşılmıştır.

Şekil 3.27 ve Şekil 3.28' de de yağ:çözücü oranının 1:1 olduğu ekstraksiyon deneylerinde taze ve rejenere ekstrakt fazlarla elde edilen rafinat ve ekstraktların bileşimlerini gösteren ince tabaka kromatogramları verilmiştir.

Burada ;

R1: % 88 EtOH ile ekstrakte edilen model ham yağ rafinatı

E1: % 88 EtOH ile ekstrakte edilen model ham yağ ekstraktı

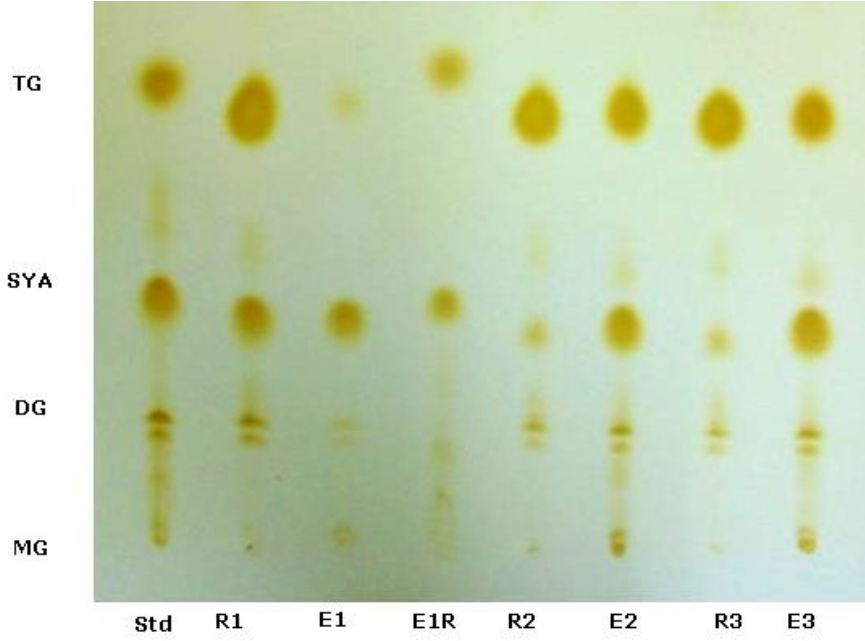
E1R: % 88 EtOH ile ekstrakte edilen model ham yağın ekstraktının çöktürme reaksiyonu ile elde edilen rejenere ekstrakt fazı

R2 : E1R ile ekstrakte edilen ham kanola yağı rafinatı

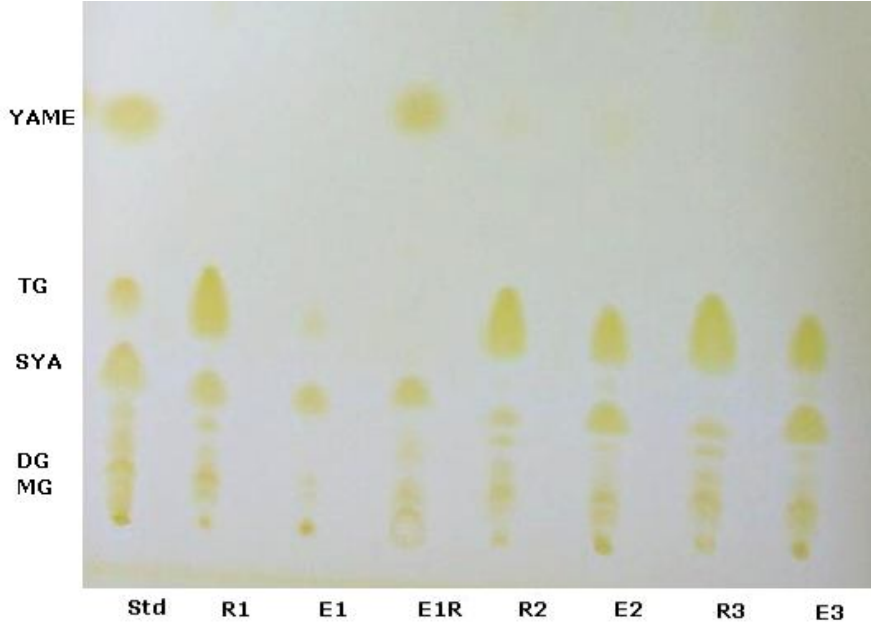
E2 : E1R ile ekstrakte edilen ham kanola yağı ekstraktı

R3 : Temiz % 88 EtOH ile ekstrakte edilen ham kanola yağı rafinatı

E3 : Temiz % 88 EtOH ile ekstrakte edilen ham kanola yağı ekstraktı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.27 : $C_{SYA0} = \% 4,3$ olan ham kanola yağının farklı çözücülerle 1:1 oranındaki ekstraksiyonu sonucu elde edilen kromatogramı (Yürütücü çözelti bileşimi : 70 ml petrol eteri-30 ml dietil eter -1.5 ml asetik asit karışımı).



Şekil 3.28 : $C_{SYA0} = \% 4,3$ olan ham kanola yağının farklı çözücülerle 1:1 oranındaki ekstraksiyonu sonucu elde edilen kromatogramı (Yürütücü çözelti bileşimi : 90 ml petrol eteri-10 ml dietil eter -1.5 ml asetik asit karışımı).

Şekillerde taze çözücü ve rejenere ekstrakt fazla elde edilen rafinat fazların (R3 ve R2) ve ekstrakt fazların (E3 ve E2) kalitatif bileşimleri arasında fark olmadığı görülmektedir.

4. VARGILAR

I. Ham bitkisel yağların içerdiği SYA' ların giderilmesi için uygulanan EtOH ekstraksiyonunda elde edilecek ekstrakt fazlardan, SYA' ların kalsiyum sabunları halinde çöktürülerek giderilmesi için uygun koşulların belirlenmesi amacıyla model ekstrakt fazlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen bulgulara göre :

- Reaksiyonun ilerlemesi sırasında, katı fazın reaktör dibinde birikmesi ve kısmen topaklanmasının sonucu olarak; ortamda reaksiyona girmemiş Ca(OH)_2 bulunmasına rağmen reaksiyon yavaşlamakta, hatta bazen tamamen durmaktadır. Fakat bazı durumlarda, oluşan topağın ya da reaktör tabanında biriken katının karıştırma etkisiyle dağılması sonucu serbest kalan Ca(OH)_2 ile reaksiyon yeniden ilerleyebilmekte ve daha yüksek SYA giderme verimlerine ulaşılabilir.
- Çöktürme sonunda elde edilen katı fazların X-ışınımı kırınım analizleri, yapının kalsiyum oleat ve reaksiyona girmemiş Ca(OH)_2 'den oluştuğunu göstermektedir.
- Çöktürme reaksiyonu üzerinde etkisi olan parametrelerden ilki, reaksiyonda kullanılan Ca(OH)_2 miktarıdır. $m_{\text{Ca(OH)}_2k} / m_{\text{Ca(OH)}_2s}$ oranındaki artışın, sabit etanol derişimlerinde, reaksiyon hızını ve SYA giderilme verimini önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir.
- Kullanılan $m_{\text{Ca(OH)}_2k} / m_{\text{Ca(OH)}_2}$ oranının artırılması, % 88' lik ve % 96' lık etanol ile hazırlanmış ekstrakt fazlarda reaksiyonları hızlandırırken, saf etanolle hazırlanan ekstrakt fazlarda reaksiyona bir etkisi olmamaktadır.
- $m_{\text{Ca(OH)}_2k} / m_{\text{Ca(OH)}_2s} = 12$ değerinde özellikle yüksek $C_{\text{SYA}(0)}$ içeren model ekstrakt fazlarda, reaksiyon çok hızlı gerçekleşmekte ve SYA giderme verimi 5 dakikadan kısa sürelerde %100'e ulaşmaktadır.

- Çöktürme reaksiyonu üzerinde etkisi olan parametrelerden diğeri, model ekstrakt fazın SYA içeriğidir. Sabit $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ değerlerinde, $C_{SYA(0)}$ değeri $\% 18,52 \pm 0,21$ olan ekstrakt fazlarda SYA giderme verimi ve reaksiyon hızı, diğer $C_{SYA(0)}$ değerlerindeki hız ve verim değerlerinden genelde yüksek olmaktadır.
- Özellikle düşük $C_{SYA(0)}$ ve $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ değerlerinde reaksiyon yavaş gerçekleşmekte ve SYA giderme verimi düşük olmaktadır.
- Sadece $C_{SYA(0)}$ $\% 18,52 \pm 0,21$ olan model ekstrakt fazlarda, $\% 100$ derişimde EtOH kullanılsa bile reaksiyonun gerçekleşebildiği ve farklı $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranlarına bağlı olarak farklı sürelerde $\% 100$ SYA giderme verimine ulaşıldığı anlaşılmaktadır.
- Çöktürme reaksiyonu üzerinde etkisi olan parametrelerden bir diğeri; ekstrakt fazda kullanılan EtOH derişimidir. Sabit SYA değerlerinde ve $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranlarında, $\% 88$ ve $\% 96$ derişimde EtOH kullanılan model ekstrakt faz deneylerinin birbirine yakın ilk hızlara ve SYA giderme verimine sahip olduğu söylenebilmektedir. Fakat $\% 88$ derişimde EtOH kullanıldığı, $C_{SYA(0)}$ değeri $\% 9,92 \pm 0,04$ ve $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s} = 2$ olduğu durumda ise karıştırmanın etkisine bağlı olarak reaksiyonun sonradan hızlanmasıyla, farklı olarak yüksek SYA giderme verimine ulaşıldığı görülmektedir.
- $C_{SYA(0)}$ değeri $\% 18,52 \pm 0,21$ olan model ekstrakt fazlarda, tüm EtOH derişimlerinde ve $m_{Ca(OH)2k}/m_{Ca(OH)2s}$ oranlarında, farklı sürelerde olsa bile SYA giderme verimi $\% 100$ 'e ulaşabilmekte, ayrıca $\% 88$ ve $\% 96$ derişimindeki EtOH kullanılan deneylerde 10 dakikadan kısa sürelerde $\% 100$ SYA giderme verimine ulaşılmaktadır. Çizelge 4.1'de model ekstrakt faz deney koşullarına bağlı olarak ilk hız değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.1 : Model ekstrakt faz deneyleri için ilk hız değerleri.

Reaksiyon Koşulları	EtOH Derişimi % ağ	$m_{Ca(OH)2k} / m_{Ca(OH)2s}$	dCSYA/dt, %/dk
$C_{SYA(0)}$, % ağ. = $18,52 \pm 0,21$ $T=70,02 \pm 0,19$ °C $n = 250$ rpm	88	2	6,35
		6	9,99
		12	19,61
	96	1	5,18
		1.5	6,13
		2	6,52
		6	17,49
		12	19,76
	100	2	0,53
6		3,12	
12		4,60	
$C_{SYA(0)}$, % ağ. = $9,92 \pm 0,04$ $T=70,02 \pm 0,19$ °C $n = 250$ rpm	88	2	5,47
		6	5,86
		12	18,50
	96	2	2,06
		6	3,62
		12	8,75
	100	2	0,11
		6	0,53
		12	0,07
$C_{SYA(0)}$, % ağ. = $4,96 \pm 0,02$ $T=70,02 \pm 0,19$ °C $n = 250$ rpm	88	2	6,36
		6	11,97
		12	19,38
	96	2	0,71
		6	3,90
		12	6,13
	100	2	0,14
		6	0
		12	0,25

- Karıştırma hızının, reaksiyonuna etki ettiği görülmektedir. % 88 derişimde EtOH kullanıldığı, $C_{SYA(0)}$ değeri % 9.92 ± 0.04 ve $m_{Ca(OH)2k} / m_{Ca(OH)2s} = 2$ olduğu durumda ise karıştırmanın etkisine bağlı olarak reaksiyonun sonradan hızlanmasıyla, farklı olarak yüksek SYA giderme verimine ulaşıldığı görülmüştür. Benzer bileşimde hazırlanan ekstrakt fazların 170, 250 ve 310 rpm karıştırma hızlarında reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. 170 rpm ve 310 rpm karıştırma hızlarındaki reaksiyon hızının ve SYA giderme veriminin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir fakat 250 rpm'in bu koşullarda oluşan topağın dağılmasını sağlayarak yüksek SYA giderme verimine ulaşılabilirdiği gözlemlenmektedir. Çizelge 4.2'de verilen, 250 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen deneyde topağın dağılmasına bağlı olarak reaksiyon sonradan hızlanmakta ve % 99.75 gibi yüksek bir SYA giderme verimi sağlanmaktadır.

Çizelge 4.2 : Karıştırma hızına bağlı olarak, model ekstrakt faz deneyleri için ilk hız değerleri ve maksimum SYA giderme verimi

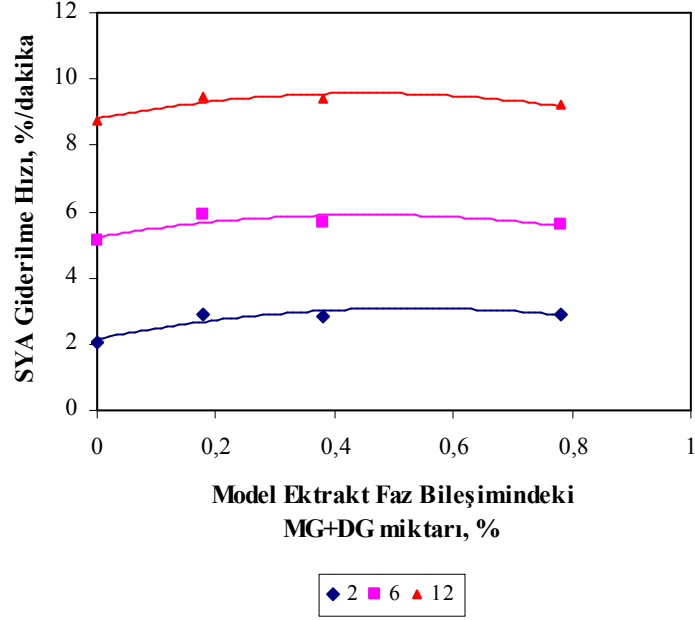
Reaksiyon Koşulları	EtOH Derişimi % ağı	n rpm	dCSYA/dt, %/dk	Max. SYA Giderme Verimi, %
$C_{SYA(0)}$, % ağı. = $9,92 \pm 0,04$ $T=70,07 \pm 0,1^{\circ}C$ $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}} = 2$	88	170	5,23	50,74
		250	5,41	99,75
		310	5,19	50,70

- Elde edilen rejenere ekstraktın Ca bileşeni içeriğinin, sıcak iken analiz edildiğinde daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle, yöntemin uygulamasında soğuma için yeterli süre bekletilip, Ca safsızlıkların çökmesi sağlanmalı ve geri kazanılan EtOH'ın daha sonra sisteme beslenmesi gerekmektedir.

II. Kısmi gliserid içeren model ekstrakt fazlardan SYA'ların çöktürülmesinde % MG+DG miktarının reaksiyon kinetiğine ve verimine etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen bulgulara göre;

- Değişen oranlarda MG+DG içeren ekstrakt fazlarla yapılan deneylerin reaksiyon hızları, sadece $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ oranına bağlı olarak belirgin bir değişiklik göstermektedir. Şekil 4.1'de sadece farklı oranlarda MG+DG içeren (%0; 0,18; 0,38; 0,78; 2,31) ekstrakt faz deneylerinin değişen $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ göre grafiği bulunmaktadır. Grafikten görüldüğü gibi % 0 MG+DG içeren model ekstrakt fazların hızı ile % 0,18; 0,38; 0,78 arasında belirgin bir fark yoktur. Sadece $m_{Ca(OH)_{2k}}/m_{Ca(OH)_{2s}}$ oranına bağlı olarak bir değişim gözlenmektedir.
- % 88 derişimde EtOH kullanılarak hazırlanan, % 0.30 MG + DG içeren model ekstrat faz ile yürütülen reaksiyon sonuçları yine % 88' lik etanolde hazırlanan fakat MG+DG içermeyen ekstrakt faz sonuçları ile karşılaştırıldığında ilk hızların aynı olduğu ancak kısmi gliserid içeren ekstrakt fazın reaksiyonunda çok daha sıkı yapıda bir topaklaşma olduğu saptanmıştır. Bir önceki paragrafta açıklanan % 96' lık etanoldeki kısmi gliserid içeren veya içermeyen ekstrakt fazların hepsi deney koşullarında topaklaştığından o sonuçlara göre kısmi gliseridlerin topaklaşma eğilimi üzerine etkisi olup olmadığını söyleme mümkün değildi. % 88' lik etanolde kısmi gliserid içermeyen ekstrakt fazda zayıf topaklaşma olduğundan bu defa kısmi gliseridlerin topaklaşma eğilimini

artırdığını söyleyebiliriz. Ancak bu sonucun daha fazla deneylerle teyid edilmesi gerekmektedir.



Şekil 4.1 : Farklı % MG+DG değerleri için SYA giderilme hızı değerleri (Etanol derişim % 96, C_{SYA0} % 10,001 \pm 0,052)

III. Kalsiyum hidroksit çöktürmesi ile rejenere edilen etanol fazı ile taze çözücünün yeni bir ekstraksiyon işleminde kullanılabilirliğinin karşılaştırılması sonunda, her iki çözücünün benzer performans gösterdiği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Subramanian, R., Bhosle, B. M.**, 2005. New approaches in deacidification of edible oils- a review, *J. Food Eng.*, **69**, 481-494.
- [2] **Rodrigues, C. E. C., Gonçalves, C. B., Batista, E. & Meirelles, A. J. A.**, 2007. Deacidification of Vegetable Oils by Solvent Extraction, *Recent Patents on Engineering*, **1**, 95-102.
- [3] **Cmolík, C., and Pokorný, J.**, 2000. Physical refining of edible oils, *European Journal of Lipid Science & Technology*, **102**, 472–486.
- [4] **Türkay, S.**, 1985. “Türkiye Kökenli Pirina Yağından Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Serbest Yağ Asitlerinin Giderilmesi Üzerine Bir İnceleme”, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Bockish, M.**, 1998. Oil purification. In *Fat and Oils Handbook*. AOCS Press, Champaign, pp: 613-718.
- [6] **Gürbüz, H. A. Sirkecioğlu, N. Yavaşoğlu, G. Ahunbay, S. Türkay**, 2007 “Design of a Deacidification Process of High Acidity Biodiesel Feedstocks with liquid-liquid Methanol Extraction “, *International Congress on Biodiesel: The Science and The Technology*, Vienna, 5-7 November 2007.
- [7] **Kale, V., Katikaneni, S. P. R and Cheryan, M.**, 1999. Deacidifying Rice Bran Oil by Solvent Extraction and Membrane Technology, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **76**, 723-727.
- [8] **Manjula, S. and Subramanian, R.**, 2006. Membrane Technology in Degumming, Dewaxing, Deacidifying, and Decolorizing Edible Oils, *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.*, **46**: 569-592.
- [9] **Tunç, F.M.** 2009. Artık yağlardan metanol ekstraksiyonu ile serbest yağ asitlerinin giderilmesinde elde edilen ekstrakt fazından metanol geri kazanımı için alternatif proses geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [10] **Gurbuz, H., Tunç, M., Turkay, S.**, 2008. Novel Process For Deacidification of High FFA Vegetable Oils and Waste Cooking Oils, *6th Euro Fed Lipid Congress : Oils, Fats and Lipids in 3rd Millennium*, Athens, Greece, September.
- [11] **Tunc, F.M., Gurbuz, H., Turkay, S.**, 2009. Non-Evaporative solvent Recovery step in Deacidification of Used Frying Oil as Biodiesel Feedstock by Methanol Extraction. *J. Amer. Oil Chem.*, DOI 10.1007/s11746-009-1488-y.
- [12] **Türkay, S.** 2009. Bitkisel Yağlar Üzerine Genel Bilgiler, *Standart*, **570** : 100-103.

- [13] **Anon.**, 2006. Food Fats and Oils, Institute of Shortening and Edible Oils Report. Washington, DC
- [14] **Van Duijn, G.**, 2009. The Effect of Refining Process Conditions on Contaminant Removal and Side Reaction Products Formation, 7th Euro Fed Lipid Congress, *Lipid, Fats and Oils: From Knowledge to Application*, Graz, Austria, 18-21 October.
- [15] **Turkay, S., Burford, M. D., Sangun, M. K., Ekinci, E., Bartle, K.D. and Clifford, A. A.**, 1996. Deacidification of black cumin seed oil by selective supercritical carbon dioxide extraction, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **73**, 1265-1270.
- [16] **Bollmann, H.**, US19211371342 (1921).
- [17] **Thomopoulos, C.**, 1921. Deacidification of vegetable oils by selective solvents, *Revue Francaise des corps Gras.*, **18**, 143-150.
- [18] **Türkay, S. and Civelekoglu, H.**, 1991. Deacidification of sulfur olive oil. 1. single stage liquid-liquid extraction of miscella with ethyl alcohol, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **68**, 83-86.
- [19] **Türkay, S. and Civelekoglu, H.**, 1991. Deacidification of sulfur olive oil. 2. multistage liquid-liquid extraction of miscella with ethyl alcohol, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **68**, 818-821.
- [20] **Batista, E., Monnerat, S., Kato, K., Stragevitch, L. and Meirelles, A. J. A.**, 1999. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short chain alcohols, *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 1360-1364.
- [21] **Batista, E., Monnerat, S., Stragevitch, L., Pina, C. G., Gonçalves, C. B. and Meirelles, A.J.A.**, 1999. Prediction of Liquid-liquid Equilibrium for systems of vegetable oils, fatty acids and ethanol, *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 1365-1369.
- [22] **Gonçalves, B. C., Batista, E. and Meirelles, A. J. A.**, 2002. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, **47** (3), 416-20.
- [23] **Rodrigues, C. E. C., Silva F. A., Marsaioli, Jr A., Meirelles, A. J. A.**, 2005. Deacidification of Brazilnut and macadamia nut oils by solvent extraction-liquid equilibrium data at 298.2 K, *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 517-23.
- [24] **Rodrigues, C. E. C., Filipini, A., Meirelles, A. J. A.**, 2006. Phase equilibrium for the systems composed by high unsaturated vegetable oils+ linoleic acid + ethanol + water at 298.2 K, *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 15-21.
- [25] **Rodrigues, C. E. C., Antoniassi, R., Meirelles, A. J. A.**, 2006. Equilibrium data for the systems rice bran oil oil+ linoleic acid + ethanol + water at 298.2 K, *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 367-73.
- [26] **Gonçalves, B.C. and Meirelles, A. J. A.**, 2004. Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2 K. *Fluid Phase Equilibria*, **221**, 139-150.
- [27] **Rodrigues, C. E. C., Reipert, E. C. D., Souza, A. F., Filho, P. A. P. and Meirelles, A. J. A.**, 2005. Equilibrium data for systems composed by

- cottonseed oil + commercial linoleic acid + ethanol + water + tocopherols at 298.2 K. *Fluid Phase Equilibria*, **238**, 193-203.
- [28] **Gonçalves, B. C., Filho, P. A. P. and Meirelles, A. J. A.**, 2007. Partition of nutraceutical compounds in deacidification of palm oil by solvent extraction. *J. Food Eng.*, **81**, 21-26.
- [29] **Pina, C.G., Meirelles, A.J.A.**, 2000. Deacidification of corn oil by solvent extraction in a perforated rotating disc column, *J. Amer. Oil. Soc.*, **77**, 553-59.
- [30] **Rodrigues, C. E.C., Peixoto, E. C. D. and Meirelles, A. J.A.**, 2007. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2 K, *Fluid Phase Equilibria*, **261**, 122-128.
- [31] **Rodrigues, C.E.C., Onoyama, M. M., Meirelles, A. J. A.**, 2006. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction, *J. Food Eng.*, **73**, 370-378.
- [32] **Mohsen-Nia, M., Nabavi, H., Modarress, H. R. and Hashemi, M.**, 2007. Liquid-Liquid Equilibrium for corn oil + oleic acid + ethanol + water, *Physics and Chemistry of Liquids*, **45 (6)**, 623-629.
- [33] **Mohsen-Nia, M., Modarress, H. and Nabavi, H. R.**, 2008. Measuring and Modeling Liquid-Liquid Equilibria for a Soybean Oil, Oleic Acid, Ethanol and Water System, *J. Amer. Oil. Soc.*, **85**, 973-978.
- [34] **Mohsen-Nia, M. and Khodayari, A.**, 2008. De-acidification of sunflower oil by solvent extraction: (Liquid + liquid) equilibrium data at T (303.15 and 313.15) K. *J. Chem. Ther.*, **40**, 1325-1329.
- [35] **Drescher, M., Peter, S. and Weidner, E.**, 1999. Investigations on physical refining of animal fats and vegetable oils, *Fett/Lipid*, **101**, 138-141
- [36] **Perry, D. L., Phillips, S. L.**, 1995. Handbook of Inorganic Compounds. CRC Press
- [37] **IUPAC-2.201**: "Determination of the acid value (A.V.) and the acidity", Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives (7th Edition). International Union of Pure and Applied Chemistry. Oxford, Great Britain (1992)
- [38] **Sanaiotti, G., Coimbra, J. S. R., Gomes, J. C. and Minim, L. A.**, 2008. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems Composed of Grape Seed Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at (283.2, 290.7, and 298.2) K, *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 1492-1497
- [39] **Rodrigues, C. E. C. and Meirelles, A. J. A.**, 2008. Extraction of Free Fatty Acids from Peanut Oil and Avocado Seed Oil: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 1698-1704.

EKLER

EK A : MODEL EKSTRAKT FAZ ANALİZ VERİLERİ

Çizelge A.1 : Model ekstrakt faz analizleri

Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2	Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2
1	Boş balon tartımı, g	164,051	157,949	2-a	Boş balon tartımı, g	61,6923	64,9677
	Nümunne+balon tartımı, g	184,3785	178,3099		Nümunne+balon tartımı, g	70,1051	73,2682
	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	170,339	164,2647		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	64,2885	67,5187
	TÇM, g	6,2880	6,3157		TÇM, g	2,5962	2,5510
	TÇM, %	30,93	31,02		TÇM, %	30,86	30,73
	TÇM Ortalama, %	30,98			TÇM Ortalama, %	30,80	
	TÇM'de SYA analizi	1	2		TÇM'de SYA analizi	1	2
	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,10425405	0,10425405		Kullanılan NaOH Normalitesi	0,10425405	0,10425405
	Kullanılan NaOH, ml	129,8	129,4		Kullanılan NaOH, ml	53,86	53,34
	Asit Değeri	120,73	119,83		Asit Değeri	121,33	122,29
SYA (TÇM'deki), %	60,37	59,92	SYA (TÇM'deki), %	60,67	61,15		
SYA (Ekstrakt Fazda), %	18,67	18,59	SYA (Ekstrakt Fazda), %	18,72	18,79		
SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	18,63		SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	18,76			
Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2	Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2
2-b	Boş balon tartımı, g	164,0585	157,9493	3-a	Boş balon tartımı, g	164,0519	157,9463
	Nümunne+balon tartımı, g	184,5872	178,5137		Nümunne+balon tartımı, g	184,7287	179,6589
	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	170,3225	164,2246		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	168,66	162,802
	TÇM, g	6,2640	6,2753		TÇM, g	4,6081	4,8557
	TÇM, %	30,51	30,52		TÇM, %	22,29	22,36
	TÇM Ortalama, %	30,51			TÇM Ortalama, %	22,32	
	TÇM'de SYA analizi	1	2		TÇM'de SYA analizi	1	2
	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,10425405	0,10425405		Kullanılan NaOH Normalitesi	0,10425405	0,10425405
	Kullanılan NaOH, ml	131,1	129,8		Kullanılan NaOH, ml	130,1	135,9
	Asit Değeri	122,41	120,98		Asit Değeri	165,12	163,69
SYA (TÇM'deki), %	61,20	60,49	SYA (TÇM'deki), %	82,56	81,85		
SYA (Ekstrakt Fazda), %	18,68	18,46	SYA (Ekstrakt Fazda), %	18,40	18,30		
SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	18,57		SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	18,35			

Çizelge A.1 (devam) : Model ekstrakt faz analizleri

Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2	Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2
3-b	Boş balon tartımı, g	155,0451	162,6619	4	Boş balon tartımı, g	172,304	166,9718
	Nümunne+balon tartımı, g	175,772	183,392		Nümunne+balon tartımı, g	192,0684	186,6018
	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	159,812	167,3911		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	175,0407	169,7107
	TÇM, g	4,7669	4,7292		TÇM, g	2,7367	2,7389
	TÇM, %	23,00	22,81		TÇM, %	13,85	13,95
	TÇM Ortalama, %	22,91			TÇM Ortalama, %	13,90	
	TÇM'de SYA analizi	1	2		TÇM'de SYA analizi	1	2
	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,096515	0,096515		Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097909	0,097909
	Kullanılan NaOH, ml	140,1	138,4		Kullanılan NaOH, ml	71,13	70,91
	Asit Değeri	159,13	158,46		Asit Değeri	142,76	142,21
SYA (TÇM'deki), %	79,57	79,23	SYA (TÇM'deki), %	71,38	71,10		
SYA (Ekstrakt Fazda), %	18,30	18,07	SYA (Ekstrakt Fazda), %	9,88	9,92		
SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	18,19		SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	9,90			
5	TÇM Analizi	1	2	6	TÇM Analizi	1	2
	Boş balon tartımı, g	160,9319	166,3604		Boş balon tartımı, g	159,7392	161,7682
	Nümunne+balon tartımı, g	180,9917	186,4116		Nümunne+balon tartımı, g	179,9442	182,2039
	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	163,7635	169,1665		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	161,9904	164,016
	TÇM, g	2,8316	2,8061		TÇM, g	2,2512	2,2478
	TÇM, %	14,12	13,99		TÇM, %	11,14	11,00
	TÇM Ortalama, %	14,06			TÇM Ortalama, %	11,07	
	TÇM'de SYA analizi	1	2		TÇM'de SYA analizi	1	2
	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,096515	0,096515		Kullanılan NaOH Normalitesi	0,096515	0,096515
	Kullanılan NaOH, ml	73,92	73,84		Kullanılan NaOH, ml	73,9	74,4
Asit Değeri	141,35	142,48	Asit Değeri	177,74	179,21		
SYA (TÇM'deki), %	70,67	71,24	SYA (TÇM'deki), %	88,87	89,61		
SYA (Ekstrakt Fazda), %	9,98	9,97	SYA (Ekstrakt Fazda), %	9,90	9,86		
SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	9,97		SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	9,88			

Çizelge A.1 (devam) : Model ekstrakt faz analizleri

Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2	Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2
7	Boş balon tartımı, g	164,2552	167,1439	8	Boş balon tartımı, g	155,0239	158,3472
	Numune+balon tartımı, g	183,7933	186,736		Numune+balon tartımı, g	174,8664	178,2805
	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	165,6157	168,502		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	156,3985	159,7317
	TÇM, g	1,3605	1,3581		TÇM, g	1,3746	1,3845
	TÇM, %	6,96	6,93		TÇM, %	6,93	6,95
	TÇM Ortalama, %	6,95			TÇM Ortalama, %	6,94	
	TÇM'de SYA analizi	1	2		TÇM'de SYA analizi	1	2
	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097909	0,097909		Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097909	0,097909
	Kullanılan NaOH, ml	35,48	35,76		Kullanılan NaOH, ml	36,1	35,97
	Asit Değeri	143,24	144,63		Asit Değeri	144,25	142,70
SYA (TÇM'deki), %	71,62	72,31	SYA (TÇM'deki), %	72,13	71,35		
SYA (Ekstrakt Fazda), %	4,99	5,01	SYA (Ekstrakt Fazda), %	5,00	4,96		
SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	5,00		SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	4,98			
Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2	Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2
9	Boş balon tartımı, g	163,747	170,6153	10	Boş balon tartımı, g	159,5715	157,4688
	Numune+balon tartımı, g	183,9432	190,8502		Numune+balon tartımı, g	179,8762	177,8424
	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	164,8471	171,711		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	161,8014	159,676
	TÇM, g	1,1001	1,0957		TÇM, g	2,2299	2,2072
	TÇM, %	5,45	5,41		TÇM, %	10,98	10,83
	TÇM Ortalama, %	5,43			TÇM Ortalama, %	10,91	
	TÇM'de SYA analizi	1	2		TÇM'de SYA analizi	1	2
	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097909	0,097909		Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097909	0,097909
	Kullanılan NaOH, ml	36,42	36,37		Kullanılan NaOH, ml	72,62	72,95
	Asit Değeri	181,84	182,32		Asit Değeri	178,88	181,54
SYA (TÇM'deki), %	90,92	91,16	SYA (TÇM'deki), %	89,44	90,77		
SYA (Ekstrakt Fazda), %	4,95	4,94	SYA (Ekstrakt Fazda), %	9,82	9,83		
SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	4,94		SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	9,83			

Çizelge A.1 (devam) : Model ekstrakt faz analizleri

Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2	Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2
11	Boş balon tartımı, g	163,1765	166,9696	12	Boş balon tartımı, g	158,2464	158,7258
	Nümunne+balon tartımı, g	183,2672	187,1283		Nümunne+balon tartımı, g	178,2582	178,5615
	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	165,992	169,78		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	161,049	161,396
	TÇM, g	2,8155	2,8104		TÇM, g	2,7026	2,6702
	TÇM, %	14,01	13,94		TÇM, %	13,57	13,46
	TÇM Ortalama, %	13,98			TÇM Ortalama, %	13,52	
	TÇM'de SYA analizi	1	2		TÇM'de SYA analizi	1	2
	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,09931	0,09931		Kullanılan NaOH Normalitesi	0,098258	0,098258
	Kullanılan NaOH, ml	71,41	71,44		Kullanılan NaOH, ml	72,07	71,89
	Asit Değeri	141,31	141,62		Asit Değeri	147,00	148,41
SYA (TÇM'deki), %	70,65	70,81	SYA (TÇM'deki), %	73,50	74,20		
SYA (Ekstrakt Fazda), %	9,90	9,87	SYA (Ekstrakt Fazda), %	9,98	9,99		
SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	9,89		SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	9,98			
Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2	Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2
13	Boş balon tartımı, g	159,4655	158,726	14	Boş balon tartımı, g	161,1442	160,9348
	Nümunne+balon tartımı, g	179,6098	178,8375		Nümunne+balon tartımı, g	181,1936	180,9821
	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	162,2653	161,483		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	163,9531	163,7218
	TÇM, g	2,7998	2,7570		TÇM, g	2,8089	2,7870
	TÇM, %	13,90	13,71		TÇM, %	14,01	13,90
	TÇM Ortalama, %	13,80			TÇM Ortalama, %	13,96	
	TÇM'de SYA analizi	1	2		TÇM'de SYA analizi	1	2
	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,098258	0,098258		Kullanılan NaOH Normalitesi	0,098258	0,098258
	Kullanılan NaOH, ml	73,06	72,95		Kullanılan NaOH, ml	73,12	73,18
	Asit Değeri	143,84	145,85		Asit Değeri	143,49	144,74
SYA (TÇM'deki), %	71,92	72,93	SYA (TÇM'deki), %	71,75	72,37		
SYA (Ekstrakt Fazda), %	10,00	10,00	SYA (Ekstrakt Fazda), %	10,05	10,06		
SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	10,00		SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	10,06			

Çizelge A.1 (devam) : Model ekstrakt faz analizleri

Ekstrakt No	TÇM Analizi	1	2
15	Boş balon tartım, g	157,9558	161,7653
	Nüme+balon tartım, g	178,4234	182,2884
	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	160,2601	164,0702
	TÇM, g	2,3043	2,3049
	TÇM, %	11,26	11,23
	TÇM Ortalama, %	11,24	
	TÇM'de SYA analizi	1	2
	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,09931	0,09931
	Kullanılan NaOH, ml	71,7	71,93
	Asit Değeri	173,35	173,87
SYA (TÇM'deki), %	86,68	86,93	
SYA (Ekstrakt Fazda), %	9,76	9,76	
SYA Ortalama (Ekstrakt Fazda), %	9,76		

EK B: DENEY KOŞULLARI VE ANALİZ VERİLERİ

Çizelge B.1 : Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri									
C_{SYA} %ağ.	T_{Ger} °C	T_{In} °C	n rpm	m_{te} g	$m_{C_{18}OH_{16}}$ g	$m_{C_{18}OH_{14}}$ g	Numune	t dk	$N_{In,OH}$	$V_{In,OH}$ ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
							0	0	0,104	125,7	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	15	0,104	115,8	7,88	Boş balon tartım, g	157,9 5	164,0
							2	30	0,104	95,8	23,79	Numune+balon tartım, g	177,8	184,0
							3	60	0,104	65,21	48,12	Buharlaştırma sonrası sabot tartım, g	159,5	165,6
							4	90	0,104	43,15	65,67	TÇM, g	1,560	1,585
							5	120	0,104	29,94	76,18	TÇM, %	7,86	7,95
18,63	73,5	70,31	250	399,76		9,7677	6	180	0,104	11,64	90,74	TÇM, ortalama %	7,903	
							7	240	0,104	2,42	98,07	TÇM'de SYA Analizi		
							Son Numune	300	0,104	0,3	99,76	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,104	0,104
												Kullanılan NaOH, ml	0,73	0,76
												Asit Değeri	2,74	2,80
												SYA (TÇM'de), %	1,37	1,40
												SYA (son numunede), %	0,108	0,111
												SYA ortalama (son numunede), %	0,109	

Çizelge B.2 : Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları							Numunelerde SYA analizleri							
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{bo} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_3H_7OH_2}$ g	$m_{C_3H_7OH_2k}$ g	Numune	t dk	N_{FeOH}	V_{FeOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
							0	0	0,104	126,6	0,00	TÇM Analizi		
							1	20	0,104	47,55	62,44	166,9	155,0	
							2	35	0,104	3,05	97,59	186,8	174,9	
							3	50	0,104	0,16	99,87	169,4	157,5	
							4	80	0,104	0,09	99,93	2,52	2,532	
							Son Numune	110	0,104	0,06	99,95	12,68	12,75	
												TÇM, ortalama %	12,71	
												TÇM'de SYA Analizi		
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0,104	0,104
												Kullanılan NaOH, ml	0,61	0,66
												Asit Değeri	1,41	1,52
												SYA (TÇM'de), %	0,71	0,76
												SYA (son numunedeki), %	0,090	0,097
												SYA ortalama (son numunedeki), %	0,093	

Çizelge B.3 : Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri													
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri								
C_{SYA} %ağ.	T_{ser} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{60}O_{H_2}}$ g	$m_{C_{60}O_{H_2}Cl}$ g	t dk	$N_{Fe,OH}$	$V_{Fe,OH}$ ml	SYA giderilme verini	Son Numune Analizi		
											TÇM Analizi		
							0	0,104	125,2	0,00	1	2	
							1	0,104	38,85	68,97	Boş balon tartım, g	164,0	157,9
							2	0,104	0,08	99,94	Numune+balon tartım, g	184,1	177,9
							3	0,104	0,05	99,96	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	166,4	160,3
							Son Numune	0,104	0,03	99,98	TÇM, g	2,453	2,432
											TÇM, %	12,23	12,13
											TÇM, ortalama %	12,17	
											TÇM'de SYA Analizi		
											Kullanılan NaOH Normalitesi	0,104	0,104
											Kullanılan NaOH, ml	0,58	0,33
											Asit Değeri	1,38	0,79
											SYA (TÇM'de), %	0,69	0,40
											SYA (son numune), %	0,085	0,048
											SYA ortalama (son numune), %	0,066	

Çizelge B.4 : Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları							Numunelerde SYA analizleri							
C_{SYA} %ağ.	T_{Ger} °C	T_{In} °C	n rpm	m_{et} g	$m_{C_{60}OEt_{12}}$ g	$m_{C_{60}OEt_{18}}$ g	Numune	t dk	$N_{In,OH}$	$V_{In,OH}$ ml	SYA giderilme verimini	Son Numune Analizi		
							0	0	0,104	125,3	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	10	0,104	48,5	61,29	Boş balon tartım, g	155,0	166,9
							2	20	0,104	27,83	77,79	Numune+balon tartım, g	175,1	187,1
							3	30	0,104	16,5	86,83	Buharlaştırma sonrası sabot tartım, g	155,9	167,8
							4	60	0,104	8,75	93,02	TÇM, g	0,931	0,912
							5	90	0,104	5,64	95,50	TÇM, %	4,63	4,53
							6	120	0,104	6,41	94,88	TÇM, ortalama %	4,578	
18,76	73	69,6	250	399,04	9,8100	9,8171	7	150	0,104	3,78	96,98	TÇM'de SYA Analizi		
							8	180	0,104	3,75	97,01	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,104	0,104
							Son Numune	210	0,104	3,34	97,33	Kullanılan NaOH, rd	3,68	3,63
												Asit Değeri	23,10	23,27
												SYA (TÇM'de), %	11,55	11,64
												SYA (son numunedeki), %	0,535	0,527
												SYA ortalama (son numunedeki), %	0,531	

Çizelge B.5 : Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri													
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri								
C_{SYA} %ağ.	T_{ser} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{91}OEt_2}$ g	$m_{C_{91}OEt_3k}$ g	Numune	t dk	$N_{fr,OH}$	$V_{fr,OH}$ ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi	
							0	0	0,104	127,9	0,00	TÇM Analizi	
							1	15	0,104	18,89	85,23	155,0	166,9
							2	30	0,104	1,48	98,84	175,2	187,1
							3	45	0,104	0,12	99,91	156,3	168,2
							4	60	0,104	0,12	99,91	1,284	1,292
							Son Numune	90	0,104	0,11	99,91	6,35	6,39
18,57	73,5	70,05	250	399,67	9,7328	14,5799						TÇM, %	TÇM, %
												TÇM, ortalama %	TÇM, ortalama %
												TÇM'de SYA Analizi	
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0,104
												Kullanılan NaOH, ml	0,36
												Asit Değeri	1,50
												SYA (TÇM'de), %	0,75
												SYA (son numunedeki), %	0,048
												SYA ortalama (son numunedeki), %	0,050

Çizelge B.6 : Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri															
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri										
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_9(OH)_2}$ g	$m_{C_9(OH)_2}$ g	$m_{C_9(OH)_2}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
								0	0	0,104	127,5	0,00	TÇM Analizi		
								1	15	0,104	2,85	97,76	164,0	157,9	
								2	30	0,104	0,05	99,96	184,3	178,2	
								3	45	0,104	0,03	99,98	166,0	159,9	
								4	60	0,104	0,11	99,91	2,035	2,044	
								5	90	0,104	0,11	99,91	10,02	10,05	
18,57	73,5	69,88	250	399,82	9,7364	19,4600		Son Numune	120	0,104	0,11	99,91	10,03		
													TÇM'de SYA Analizi		
													Kullanılan NaOH Normalitesi	0,104	0,104
													Kullanılan NaOH, ml	0,68	0,46
													Asit Değeri	1,95	1,32
													SYA (TÇM'de), %	0,98	0,66
													SYA (son numune), %	0,098	0,066
													SYA ortalama (son numune), %	0,082	

Çizelge B.7 : Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri												
Deneysel koşullar					Numunelerde SYA analizleri							
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_0(OH)_2}$ g	$m_{C_0(OH)_2}$ g	t dak	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi	
											TÇM Analizi	
											1	2
							0	0,104	127,2	0,00		
							1	0,104	15,97	87,44		Boş balon tartım, g 155,0 166,9
							2	0,104	0,14	99,89		Numune+balon tartım, g 175,3 187,1
							3	0,104	0,2	99,84		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g 156,6 168,5
							Son Numune	0,104	0,13	99,90		TÇM, g 1,611 1,581
												TÇM, % 7,96 7,82
												TÇM, ortalama % 7,887
											TÇM'de SYA Analizi	
											Kullanılan NaOH Normalitesi	0,104 0,104
											Kullanılan NaOH, ml	0,44 0,46
											Asit Değeri	1,60 1,70
											SYA (TÇM'de), %	0,80 0,85
											SYA (son numune), %	0,064 0,067
											SYA ortalama (son numune), %	0,065

Çizelge B.8: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri													
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri								
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{-e} g	$m_{C_1(OH)_2}$ g	$m_{C_2(OH)_2}$ g	t dk	N_{H_2O}	V_{H_2O} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
											TÇM Analizi	1	2
							0	0,104	126	0,00			
							1	0,104	1,54	98,78		155,0	164,0
							Son Numune	0,104	0,13	99,90		175,3	184,3
											Euharlaşırma sonrası sabit tartım, g	156,8	165,8
											TÇM, g	1,803	1,811
											TÇM, %	8,89	8,92
											TÇM, ortalama %	8,905	
											TÇM'de SYA Analizi		
											Kullanılan NaOH Normalitesi	0,104	0,104
											Kullanılan NaOH, ml	0,39	0,41
											Asit Değeri	1,27	1,32
											SYA (TÇM'de), %	0,63	0,66
											SYA (son numunede), %	0,056	0,059
											SYA ortalama (son numunede), %	0,058	

Çizelge B.9: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri									
C_{SYA} %ağ.	T_{ref} °C	T_{ko} °C	n rpm	m_{ak} g	$m_{C_{10}H_{16}O_2}$ g	$m_{C_{10}H_{16}O_2k}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimini	Son Numune Analizi		
							0	0	0,096	137,4	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	15	0,096	6,5	95,27	Boş balon tartım, g	155,0	166,9
							2	30	0,096	0,08	99,94	Numune+balon tartım, g	175,5	187,5
							3	45	0,096	0,09	99,93	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	155,4	167,4
							Son Numune	75	0,096	0,08	99,94	TÇM, g	0,436	0,451
												TÇM, %	2,13	2,20
												TÇM, ortalama %	2,161	
18,19	73,5	69,98	250	400,4	9,5511	19,0700						TÇM'de SYA Analizi		
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0,096	0,096
												Kullanılan NaOH, ml	0,48	0,46
												Asit Değeri	5,95	5,51
												SYA (TÇM'de), %	2,97	2,76
												SYA (son numunedeki), %	0,063	0,061
												SYA ortalama (son numunedeki), %	0,062	

Çizelge B.10: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri																
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri											
C_{SYA} %ağ.	T_{ser} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{st} g	$m_{C_{60}OH_{24}}$ g	$m_{C_{60}OH_{24}}$ g	$m_{C_{60}OH_{24}}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi			
								0	0	0,096	136,2	0,00	TÇM Analizi	1	2	
								1	10	0,096	0,1	99,93	Boş balon tartım, g	166,9		
								2	20	0,096	0,14	99,90	Numune+balon tartım, g	187,5		
								3	30	0,096	0,12	99,91	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	167,3		
								Son Numune	60	0,096	0,08	99,94	TÇM, g	0,330		
													TÇM, %	1,61		
													TÇM, ortalama %			
													TÇM'de SYA Analizi			
													Kullanılan NaOH Normalitesi	0,096	0,096	
													Kullanılan NaOH, ml	0,36		
													Asit Değeri	5,89		
													SYA (TÇM'de), %	2,95		
													SYA (son numunede), %	0,047		
													SYA ortalama (son numunede), %			
18.35	73	70.03	250	400.37	9.6370	57.8200										

Çizelge B.11: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları							Numunelerde SYA analizleri						
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{bo} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_3O_2H_2}$ g	$m_{C_3O_2H_2}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi	
							0	0	0,096	138,9	0,00	TÇM Analizi	
							1	5	0,096	2,71	98,05	155,0	166,9
							2	10	0,096	0,28	99,80	175,3	187,4
							3	15	0,096	0,15	99,89	155,4	167,3
							4	30	0,096	0,13	99,91	0,399	0,401
							Son Numune	45	0,096	0,12	99,91	1,96	1,96
												1,959	
												TÇM'de SYA Analizi	
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0,096
												Kullanılan NaOH, ml	0,54
												Asit Değeri	7,32
												SYA (TÇM'de), %	3,66
												SYA (son numunede), %	0,072
												SYA ortalama (son numunede), %	0,068

Çizelge B.12: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri													
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri								
C_{SYA} %ağ.	T_{ser} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{90}OH_{2}}$ g	$m_{C_{90}OH_{2k}}$ g	Numune	t dak	$N_{In,OH}$	$V_{In,OH}$ ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi (Son numune yetersiz)	
							0	0	0,0979	68,87	0,00	TÇM Analizi	1
							1	25	0,0979	67,03	2,67	Boş balon tartım, g	2
							2	30	0,0979	66,9	2,86	Numune+balon tartım, g	
							3	45	0,0979	67,35	2,21	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	
							4	60	0,0979	66,84	2,95	TÇM, g	
							5	90	0,0979	67,75	1,63	TÇM, %	
9,90	73,0	70,2	250	400,31	5,1992	10,3900	Son Numune	120	0,0979	67,15	2,50	TÇM, ortalama %	
										TÇM'de SYA Analizi			
										Kullanılan NaOH Normalitesi			
										Kullanılan NaOH, ml			
										Asit Değeri			
										SYA (TÇM'de), %			
										SYA (son numune), %			
										SYA ortalama (son numune), %			

Çizelge B.13: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşullar					Numunelerde SYA analizleri									
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{9}OH_{2}}$ g	$m_{C_{9}OH_{2}}$ g	$m_{C_{9}OH_{2}}$ g	Numune	t dk	$N_{Et,OH}$	$V_{Et,OH}$ ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi	
								0	0	0,0979	69,83	0,00	TÇM Analizi	
								1	10	0,0979	66,15	5,27	163,8	153,9
								2	20	0,0979	65,36	6,40	172,1	161,7
								Son Numune	30	0,0979	63,75	8,71	165,0	155,1
													1,198	1,151
													14,59	14,84
													14,71	
													TÇM'de SYA Analizi	
													Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097 9
													Kullanılan NaOH, ml	28,56 26,99
													Asit Değeri	130,9 128,7
													SYA (TÇM'de), %	65,46 64,37
													SYA (son numunedeki), %	9,551 9,549
													SYA ortalama (son numunedeki), %	9,550

Çizelge B.14: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri									
C _{SYA} %ağ.	T _{ref} °C	T _{ko} °C	n rpm	m _{et} g	m _{C₁₀H₈O₂} g	m _{C₁₀H₈O₂} g	Numune	t dk	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
												TÇM Analizi	1	2
							0	0	0,0979	28,64	0,00			
							1	15	0,0979	28,34	1,05		Boş balon tartım, g	163,8
							2	30	0,0979	27,88	2,65		Numune+balon tartım, g	167,7
							3	45	0,0979	26,74	6,63		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	164,4
							4	75	0,0979	27,51	3,95		TÇM, g	0,569
							5	105	0,0979	27,24	4,89		TÇM, %	14,63
9,90	73,0	70,14	250	400,2	5,1977	62,2900	Son Numune	165	0,0979	26,14	8,73		TÇM, ortalama %	
													TÇM'de SYA Analizi	
													Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097
													Kullanılan NaOH, ml	14,15
													Asit Değeri	136,5
													SYA (TÇM'de), %	68,28
													SYA (son numunedeki), %	9,992
													SYA ortalama (son numunedeki), %	

Çizelge B.15: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşulları					Son Numune Analizi									
C_{SYA} %ağ.	T_{ser} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_3(OH)_2}$ g	$m_{C_3(OH)_2k}$ g	Numune	t dk	$N_{fr,OH}$	$V_{fr,OH}$ ml	SYA giderilme verini	TÇM Analizi		
							0	0	0,096	72,57	0,00		1	2
							1	15	0,096	50,15	30,89	Boş balon tartım, g	164,0	161,8
							2	30	0,096	47,8	34,13	Numune+balon tartım, g	183,9	181,8
							3	45	0,096	47,54	34,49	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	165,6	163,3
							4	60	0,096	46,5	35,92	TÇM, g	1,599	1,454
							5	90	0,096	44,85	38,20	TÇM, %	8,02	7,27
9,97	73,0	70,06	250	400,82	5,2429	10,4710	Son Numune	120	0,096	43,86	39,56	TÇM, ortalama %	7,647	
												TÇM'de SYA Analizi		
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0,096	0,096
												Kullanılan NaOH, ml	45,79	46,24
												Asit Değeri	155,0	172,1
												SYA (TÇM'de), %	77,52	86,05
												SYA (son numunedeki), %	6,219	6,256
												SYA ortalama (son numunedeki), %	6,238	

Çizelge B.16: Deney 16 koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri													
Deney koşulları					Numunelerde SYA analizleri								
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{bo} °C	n rpm	m_{de} g	m_{C_9,OH_2} g	m_{C_9,OH_2k} g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi	
							0	0	0,096	72,85	0,00	TÇM Analizi	
							1	10	0,096	35,54	51,21	162,1	149,2
							2	20	0,096	20,12	72,38	181,4	169,0
							3	30	0,096	17,71	75,69	162,7	149,8
							4	60	0,096	14,45	80,16	0,616	0,611
							5	90	0,096	9,75	86,62	3,20	3,09
							6	120	0,096	3,01	95,87	3,145	
							7	150	0,096	0,2	99,73	TÇM'de SYA Analizi	
9,97	73,0	70,04	250	400,61	5,2402	31,4100	Son Numune	180	0,096	0,19	99,74	0,096	0,096
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0,64
												Kullanılan NaOH, ml	0,5
												Asit Değeri	5,62
												SYA (TÇM'de), %	2,81
												SYA (son numune), %	0,090
												SYA ortalaması (son numune), %	0,079

Çizelge B.17: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları							Numunelerde SYA analizleri							
C_{SYA} %ağ.	T_{ref} °C	T_{bo} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{10}OH_2}$ g	$m_{C_{10}OH_2k}$ g	Numune	t dk	N_{FeOH}	V_{FeOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
							0	0	0,096	72,6	0,00	TÇM Analizi		
							1	10	0,096	9,11	87,45	162,1	166,3	
							2	20	0,096	5,85	91,94	181,9	186,2	
							3	30	0,096	3,41	95,30	162,5	166,7	
							4	40	0,096	2,03	97,20	0,404	0,386	
							5	50	0,096	1,15	98,42	2,04	1,94	
							6	60	0,096	0,5	99,31	1,991		
9,97	73,0	70,03	250	400,49	5,2386	62,7800	Son Numune	70	0,096	0,26	99,64	TÇM'de SYA Analizi		
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0,096	0,096
												Kullanılan NaOH, ml	0,6	0,48
												Asit Değeri	8,04	6,72
												SYA (TÇM'de), %	4,02	3,36
												SYA (son numune), %	0,082	0,065
												SYA ortalama (son numune), %	0,074	

Çizelge B.18: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşullar					Numunelerde SYA analizleri									
C_{SYA} %ağ.	T_{Ger} °C	T_{bo} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_0(OH)_2}$ g	$m_{C_0(OH)_2k}$ g	Numune	t dk	$N_{Fe(OH)}$	$V_{Fe(OH)}$ ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
							0	0	0,096	72,71	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	5	0,096	52,82	27,36	Boş balon tartım, g	164,4	165,2
							2	10	0,096	52,14	28,29	Numune+balon tartım, g	184,8	185,6
							3	17	0,096	51,47	29,21	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	164,5	165,3
							4	30	0,096	47,02	35,33	TÇM, g	0,172	0,159
							5	60	0,096	0,36	99,50	TÇM, %	0,84	0,78
9,88	74,0	69,88	250	400,19	5,1854	10,3900	Son Numune	90	0,096	0,12	99,83	TÇM, ortalama %	0,813	
												TÇM'de SYA Analizi		
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0,096	0,096
												Kullanılan NaOH, ml	0,32	0,28
												Asit Değeri	10,03	9,52
												SYA (TÇM'de), %	5,02	4,76
												SYA (son numune), %	0,042	0,037
												SYA ortalama (son numune), %	0,040	

Çizelge B.19: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri									
C_{SYA} %ağ.	T_{ref} °C	T_{bo} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{30}OH_{2}}$ g	$m_{C_{30}OH_{2k}}$ g	Numune	t dk	$N_{Fe,OH}$	$V_{Fe,OH}$ ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
							0	0	0,096	73,65	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	10	0,096	30,51	58,57	Boş balon tartım, g	155,0	154,0
							2	20	0,096	27,03	63,30	Numune+balon tartım, g	175,2	174,3
							3	30	0,096	22,01	70,12	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	155,1	154,1
							4	60	0,096	5,04	93,16	TÇM, g	0,139	0,165
							5	90	0,096	0,19	99,74	TÇM, %	0,69	0,81
							Son Numune	120	0,096	0,18	99,76	TÇM, ortalama %	0,751	
												TÇM'de SYA Analizi		
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097	0,097
												Kullanılan NaOH, ml	0,35	0,39
												Asit Değeri	13,83	12,97
												SYA (TÇM'de), %	6,92	6,48
												SYA (son numune), %	0,048	0,053
												SYA ortalama (son numune), %	0,050	

Çizelge B.20: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları								Numunelerde SYA analizleri								
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{bo} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{10}H_{16}O_2}$ g	$m_{C_{10}H_{16}O_2}$ g	$m_{C_{10}H_{16}O_2}$ g	Numune	t dk	$N_{Fe,OH}$	$V_{Fe,OH}$ ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi			
													TÇM Analizi	1	2	
								0	0	0,0979	71,82	0,00		TÇM Analizi	164,4	165,2
								1	5	0,0979	5,4	92,48		Boş balon tartım, g	184,7	185,8
								2	10	0,0979	2,81	96,09		Numune+balon tartım, g	164,5	165,4
								3	15	0,0979	1,32	98,16		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	0,146	0,170
								4	30	0,0979	0,16	99,78		TÇM, g	0,72	0,83
								5	60	0,0979	0,11	99,85		TÇM, %		
								Son Numune	90	0,0979	0,12	99,83		TÇM, ortalama %	0,773	
9,88	73,5	69,94	250	400,2	5,1855		62,3300						TÇM'de SYA Analizi			
													Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097	0,097	
													Kullanılan NaOH, ml	0,31	0,34	
													Asit Değeri	11,61	10,95	
													SYA (TÇM'de), %	5,81	5,47	
													SYA (son numune), %	0,042	0,045	
													SYA ortalama (son numune), %	0,044		

Çizelge B.21: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları								Numunelerde SYA analizleri						
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{ba} °C	n ppm	m_{de} g	$m_{C_{91}OEt_2}$ g	$m_{C_{91}OEt_2k}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi (Son numune yetersiz)		
							0	0	0,0979	14,9	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	10	0,0979	14,69	1,41	Boş balon tartım, g		
							2	20	0,0979	14,5	2,68	Numune+balon tartım, g		
							3	30	0,0979	14,55	2,35	Euharizasyon sonrası sabit tartım, g		
							Son Numune	90	0,0979	14,82	0,54	TÇM, %		
												TÇM, %		
												TÇM, ortalama %		
												TÇM'de SYA Analizi		
												Kullanılan NaOH Normalitesi		
												Kullanılan NaOH, ml		
												Asit Değeri		
												SYA (TÇM'de), %		
												SYA (son numune), %		
												SYA ortalama (son numune), %		

Çizelge B.22: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri									
C_{SYA} %ağ.	T_{ref} °C	T_b °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{10}OH_2}$ g	$m_{C_{10}OH_2k}$ g	Numune	t dk	$N_{In,OH}$	$V_{In,OH}$ ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi (Son numune yetersiz)		
												TÇM Analizi	1	2
							0	0	0,0979	14,34	0,00			
							1	5	0,0979	14,35	0,00		Boş balon tartım, g	
							2	10	0,0979	14,38	0,00		Numune+balon tartım, g	
							3	15	0,0979	14,39	0,00		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	
							4	20	0,0979	14,34	0,00		TÇM, g	
							5	30	0,0979	14,26	0,56		TÇM, %	
							6	60	0,0979	14,38	0,0		TÇM, ortalama %	
5	73,0	70,03	250	400,18	2,6244	15,7300	Son Numune	90	0,0979	14,35	0,0		TÇM'de SYA Analizi	
													Kullanılan NaOH Normalitesi	
													Kullanılan NaOH, ml	
													Asit Değeri	
													SYA (TÇM'de), %	
													SYA (son numune), %	
													SYA ortalama (son numune), %	

Çizelge B.23: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları							Numunelerde SYA analizleri							
C _{SYA} %ağ.	T _{ter} °C	T _{bo} °C	n rpm	m _{de} g	m _{C₁₀(OH)₂} g	m _{C₁₀(OH)₂ok} g	Numune	t dk	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi (Son numune yetersiz)		
							0	0	0,0979	14,25	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	5	0,0979	14,07	1,26	Boş balon tartım, g		
							2	10	0,0979	13,77	3,37	Numune+balon tartım, g		
							3	15	0,0979	13,82	3,02	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g		
							4	20	0,0979	13,9	2,46	TÇM, g		
							5	30	0,0979	13,82	3,02	TÇM, %		
							6	60	0,0979	13,95	2,11	TÇM, ortalama %		
5	73,0	69,94	250	400,14	2,6241	31,4500	7	90	0,0979	13,93	2,25	TÇM'de SYA Analizi		
							Son Numune	150	0,0979	13,83	2,95	Kullanılan NaOH Normalitesi		
												Kullanılan NaOH, ml		
												Asit Değeri		
												SYA (TÇM'de), %		
												SYA (son numune), %		
												SYA ortalama (son numune), %		

Çizelge B.24: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları							Numunelerde SYA analizleri							
C_{SYA} %ağ.	T_{Ger} °C	T_{En} °C	n rpm	m_{se} g	$m_{C_{10}OH_{12}}$ g	$m_{C_{10}OH_{12}}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
							0	0	0,0979	35,21	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	30	0,0979	27,7	21,33	Boş balon tartım, g	164,4	158,2
							2	45	0,0979	26,12	25,82	Numune+balon tartım, g	184,3	178,1
							3	60	0,0979	24,94	29,17	Euharlastırma sonrası sabit tartım, g	165,2	159,1
							4	90	0,0979	23,68	32,75	TÇM, g	0,885	0,888
							5	120	0,0979	23,2	34,11	TÇM, %	4,44	4,48
							6	180	0,0979	22,65	35,67	TÇM, ortalama %	4,459	
4,98	73,0	69,84	250	400,95	2,6169	5,2200	Son Numune	210	0,0979	22,18	37,01	TÇM'de SYA Analizi		
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097	0,097
												Kullanılan NaOH, ml	23,1	22,94
												Asit Değeri	143,3	141,8
												SYA (TÇM'de), %	71,66	70,92
												SYA (son numunedeki), %	3,183	3,175
												SYA ortalama (son numunedeki), %	3,179	

Çizelge B.25: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri									
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{90}OEt_2}$ g	$m_{C_{90}OEt_2}$ g	Numune	t dk	N_{Et_3OH}	V_{Et_3OH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
							0	0	0,0979	35,18	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	10	0,0979	21,45	39,03	Boş balon tartım, g	166,3	159,4
							2	20	0,0979	12,35	64,89	Numune+balon tartım, g	186,0	178,9
							3	30	0,0979	11,07	68,53	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	166,6	159,7
							4	60	0,0979	9,82	72,09	TÇM, g	0,302	0,310
							5	90	0,0979	9,1	74,13	TÇM, %	1,53	1,59
							6	120	0,0979	8,84	74,87	TÇM, ortalama %	1,562	
4,98	73,0	69,84	250	400	2,6107	15,6200	7	150	0,0979	7,75	77,97	TÇM'de SYA Analizi		
							8	210	0,0979	4,85	86,21	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097	0,097
							Son Numune	240	0,0979	3,66	89,60	Kullanılan NaOH, ml	2,95	2,9
												Asit Değeri	53,62	51,25
												SYA (TÇM'de), %	26,81	25,63
												SYA (son numune), %	0,411	0,407
												SYA ortalama (son numune), %	0,409	

Çizelge B.26: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri									
C_{SYA} %ağ.	T_{ref} °C	T_b °C	n rpm	m_{-e} g	$m_{C_{10}OH_{12}}$ g	$m_{C_{10}OH_{12}k}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
												TÇM Analizi	1	2
							0	0	0,0979	35,41	0,00	TÇM Analizi	158,4	160,9
							1	15	0,0979	2,87	91,89	Boş balon tartım, g	178,2	180,7
							2	25	0,0979	0,31	99,12	Numune+balon tartım, g	158,8	161,2
							3	35	0,0979	0,21	99,41	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	0,347	0,347
							4	45	0,0979	0,19	99,46	TÇM, g	1,76	1,76
							Son Numune	60	0,0979	0,2	99,44	TÇM, %	1,760	
4,98	73,0	69,72	250	400,48	2,6138	31,2700						TÇM, ortalama %		
												TÇM'de SYA Analizi		
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097	0,097
												Kullanılan NaOH, ml	0,2	0,22
												Asit Değeri	3,16	3,47
												SYA (TÇM'de), %	1,58	1,74
												SYA (son numunedeki), %	0,028	0,031
												SYA ortalama (son numunedeki), %	0,029	

Çizelge B.27: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri									
C_{SYA} %ağ.	T_{ref} °C	T_{bo} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{10}OH_2}$ g	$m_{C_{10}OH_3}$ g	Numune	t dk	$N_{Fe,OH}$	$V_{Fe,OH}$ ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
							0	0	0,0979	35,93	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	5	0,0979	24,51	31,78	Boş balon tartım, g	164,4	153,9
							2	10	0,0979	24,57	31,62	Numune+balon tartım, g	184,6	174,3
							3	20	0,0979	24,05	33,06	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	165,1	154,7
							4	30	0,0979	23,79	33,79	TÇM, g	0,717	0,702
							5	60	0,0979	23,29	35,18	TÇM, %	3,54	3,46
							Son Numune	90	0,0979	22,2	38,21	TÇM, ortalama %	3,498	
												TÇM'de SYA Analizi		
												Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097	0,097
												Kullanılan NaOH, ml	22,72	22,83
												Asit Değeri	173,8	178,5
												SYA (TÇM'de), %	86,94	89,25
												SYA (son numune), %	3,074	3,088
												SYA ortalama (son numune), %	3,081	

Çizelge B.28: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri																
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri											
C_{SYA} %ağı.	T_{ser} °C	T_{in} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{30}OH_{21}}$ g	$m_{C_{30}OH_{23}}$ g	$m_{C_{30}OH_{25}}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi			
													TÇM Analizi	1	2	
								0	0	0,0979	36,27	0,00		TÇM Analizi		
								1	5	0,0979	14,56	59,86		Boş balon tartım, g	175,8	158,5
								2	10	0,0979	14,3	60,57		Numune+balon tartım, g	195,9	166,4
								3	15	0,0979	14,2	60,85		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	176,0	158,6
								4	20	0,0979	14,04	61,29		TÇM, g	0,220	0,091
								5	30	0,0979	13,71	62,20		TÇM, %	1,09	1,15
								6	60	0,0979	13,09	63,91		TÇM, ortalama %	1,122	
								7	90	0,0979	11,52	68,24		TÇM'de SYA Analizi		
								8	120	0,0979	9,1	74,91		Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097	0,097
								Son Numune	180	0,0979	4,58	87,37		Kullanılan NaOH, ml	4,46	1,89
														Asit Değeri	111,1	113,8
														SYA (TÇM'de), %	55,55	56,91
														SYA (son numune), %	0,608	0,653
														SYA ortalama (son numune), %	0,631	

Çizelge B.29: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri											
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri						
C _{SYA} %ağ.	T _{ter} °C	T _{ba} °C	n rpm	m _{se} g	m _{C₃₀(OH)₂} g	m _{C₃₀(OH)₃} g	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi	
										TÇM Analizi	
										1	2
							0,0979	36,06	0,00		
							0,0979	1,12	96,89	Boş balon tartım, g	163,8
							0,0979	0,84	97,67	Numune+balon tartım, g	184,2
							0,0979	0,72	98,00	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	163,9
							0,0979	0,62	98,28	TÇM, g	0,088
							0,0979	0,54	98,50	TÇM, %	0,43
							0,0979	0,24	99,33	TÇM, ortalama %	0,444
4,94	73,5	69,84	250	400,3	2,5960	31,10	0,0979	0,19	99,47	TÇM'de SYA Analizi	
										Kullanılan NaOH Normalitesi	0,097
										Kullanılan NaOH, ml	0,41
										Asit Değeri	25,50
										SYA (TÇM'de), %	12,75
										SYA (son numunedeki), %	0,055
										SYA ortalama (son numunedeki), %	0,057

Çizelge B.30: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri									
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{sz} g	$m_{C_{30}OH_{2}}$ g	$m_{C_{30}OH_{2k}}$ g	Numune	t dk	$N_{Fe,OH}$	$V_{Fe,OH}$ ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi (Son numune analizi yapılmadı)		
							0	0	0,098	71,38	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	5	0,098	52,71	26,16	Boş balon tartım, g		
							2	10	0,098	52,24	26,81	Numune+balon tartım, g		
							3	15	0,098	52,26	26,79	Euharleştirme sonrası sabit tartım, g		
							4	30	0,098	51,98	27,18	TÇM, g		
							5	60	0,098	50,32	29,50	TÇM, %		
							6	90	0,098	47,37	33,64	TÇM, ortalama %		
9,83	74	70,23	170	399,9	5,1549	10,3100	7	120	0,098	43,18	39,51	TÇM'de SYA Analizi		
							8	150	0,098	38,65	45,85	Kullanılan NaOH Normalitesi		
							Son Numune	180	0,098	35,16	50,74	Kullanılan NaOH, ml		
												Asit Değeri		
												SYA (TÇM'de), %		
												SYA (son numune), %		
												SYA ortalama (son numune), %		

Çizelge B.31: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları							Numunelerde SYA analizleri							
C_{SYA} %ağ.	T_{ser} °C	T_{bo} °C	n rpm	m_{se} g	$m_{C_{30}OH_{62}}$ g	$m_{C_{30}OH_{62}OK}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi (Son numune analizi yapılmadı)		
							0	0	0,098	71,52	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	5	0,098	52,95	25,96	Boş balon tartım, g		
							2	10	0,098	52,55	26,52	Numune+balon tartım, g		
							3	15	0,098	52,02	27,27	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g		
							4	30	0,098	51,7	27,71	TÇM, g		
							5	60	0,098	49,5	30,79	TÇM, %		
							6	90	0,098	46,9	34,42	TÇM, ortalama %		
9,83	74	70,11	310	400,4	5,1613	10,3200	7	120	0,098	42,95	39,95	TÇM'de SYA Analizi		
							8	150	0,098	37,7	47,29	Kullanılan NaOH Normalitesi		
							Son Numune	180	0,098	32,4	54,70	Kullanılan NaOH, ml		
												Asit Değeri		
												SYA (TÇM'de), %		
												SYA (son numune), %		
												SYA ortalama (son numune), %		

Çizelge B.32: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri															
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri										
C_{SYA} %ağı.	T_{ter} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{60}OEt_2}$ g	$m_{C_{60}OEt_2}$ g	$m_{C_{60}OEt_2}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi (Son numune analizi yapılmadı)		
													TÇM Analizi	1	2
								0	0	0,098	71,24	0,00			
								1	5	0,098	51,98	27,04			Boş balon tartım, g
								2	10	0,098	51,59	27,58			Numune+balon tartım, g
								3	15	0,098	50,94	28,50			Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g
								4	30	0,098	49,8	30,10			TÇM, g
								5	60	0,098	40,04	43,80			TÇM, %
								6	90	0,098	1,18	98,34			TÇM, ortalama %
9,83	73,5	70,1	250	400,28	5,1598		10,3100	7	120	0,098	0,17	99,76			TÇM'de SYA Analizi
								Son Numune	180	0,098	0,18	99,75			Kullanılan NaOH Normalitesi
															Kullanılan NaOH, ml
															Asit Değeri
															SYA (TÇM'de), %
															SYA (son numune), %
															SYA ortalama (son numune), %

Çizelge B.33: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları							Numunelerde SYA analizleri							
C _{SYA} %ağ.	T _{ter} °C	T _{ko} °C	n rpm	m _{de} g	m _{C₁₀H₈O₂} g	m _{C₁₀H₆O₂} g	Numune	t dk	N _{NaOH}	V _{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi (Son numune analizi yapılmadı)		
							0	0	0,0993	70,07	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	10	0,0993	54,37	22,41	Boş balon tartım, g		
							2	15	0,0993	51,18	26,96	Numune+balon tartım, g		
							3	30	0,0993	48,7	30,50	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g		
							4	45	0,0993	48,62	30,61	TÇM, g		
							5	60	0,0993	48,68	30,53	TÇM, %		
							6	90	0,0993	47,79	31,80	TÇM, ortalama %		
9,89	73,5	70,04	250	400,03	5,1613	10,3200	7	120	0,0993	47,02	32,90	TÇM'de SYA Analizi		
							Son Numune	180	0,0993	45,52	34,04	Kullanılan NaOH Normalitesi		
												Kullanılan NaOH, ml		
												Asit Değeri		
												SYA (TÇM'de), %		
												SYA (son numune), %		
												SYA ortalama (son numune), %		

Çizelge B.34: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri																
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri											
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{bo} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{9}(OH)_2}$ g	$m_{C_{9}(OH)_2}$ g	$m_{C_{9}(OH)_2}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi			
													TÇM Analizi	1	2	
								0	0	0,098	71,65	0,00				
								1	5	0,098	55,98	21,87		Boş balon tartım, g	158,5	162,6
								2	10	0,098	50,72	29,21		Numune+balon tartım, g	178,4	182,7
								3	15	0,098	50,44	29,60		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	160,1	164,3
								4	30	0,098	49,28	31,22		TÇM, g	1,664	1,706
								5	45	0,098	49,2	31,33		TÇM, %	8,37	8,50
								6	60	0,098	48,94	31,70		TÇM, ortalama %	8,436	
9,98	73,0	69,86	250	400,52	5,2440	10,4700		7	90	0,098	48,85	31,82		TÇM'de SYA Analizi		
								8	120	0,098	48,03	32,97		Kullanılan NaOH Normalitesi	0,098	0,098
								Son Numune	180	0,098	44,94	37,28		Kullanılan NaOH, ml	46,73	47,17
													Asit Değeri	154,7	152,3	
													SYA (TÇM'de), %	77,36	76,17	
													SYA (son numunedeki), %	6,476	6,475	
													SYA ortalama (son numunedeki), %	6,476		

Çizelge B.35: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları							Numunelerde SYA analizleri							
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{bo} °C	n rpm	m_{se} g	$m_{C_{30}OEt_2}$ g	$m_{C_{30}OEt_2}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
							0	0	0,098	71,39	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	5	0,098	41,02	42,54	Boş balon tartım, g	143,8	175,8
							2	10	0,098	29,05	59,31	Numune+balon tartım, g	163,8	195,7
							3	15	0,098	24,8	65,26	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	144,3	176,2
							4	20	0,098	23,6	66,94	TÇM, g	0,458	0,417
							5	30	0,098	21,92	69,30	TÇM, %	2,30	2,10
							6	60	0,098	19,02	73,36	TÇM, ortalama %	2,198	
9,98	73,0	69,92	250	399,9	5,2358	31,3700	7	90	0,098	15,65	78,08	TÇM'de SYA Analizi		
							8	150	0,098	7,14	90,00	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,098	0,098
							9	180	0,098	2,92	95,91	Kullanılan NaOH, ml	0,36	0,39
							Son Numune	240	0,098	0,78	98,91	Asit Değeri	4,33	5,15
												SYA (TÇM'de), %	2,17	2,57
												SYA (son numune), %	0,050	0,054
												SYA ortalama (son numune), %	0,052	

Çizelge B.36: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşulları														
C_{SYA} %ağ.	T_{ref} °C	T_b °C	n rpm	m_{-e} g	$m_{C_{10}H_{16}O_2}$ g	$m_{C_{10}H_{16}O_2}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
												TÇM Analizi	1	2
							0	0	0,098	71,1	0,00			
							1	5	0,098	17,8	74,96		Boş balon tartım, g	158,3
							2	10	0,098	3,85	94,59		Numune+balon tartım, g	178,4
							3	15	0,098	1,8	97,47		Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	158,8
							4	30	0,098	0,28	99,61		TÇM, g	0,530
							5	60	0,098	0,3	99,58		TÇM, %	2,64
9,98	73,0	70,03	250	399,87	5,2355	62,7500	Son Numune	120	0,098	0,24	99,66		TÇM, ortalama %	2,616
												TÇM'de SYA Analizi		
													Kullanılan NaOH Normalitesi	0,098
													Kullanılan NaOH, ml	0,29
													Asit Değeri	3,02
													SYA (TÇM'de), %	1,51
													SYA (son numunedeki), %	0,040
													SYA ortalama (son numunedeki), %	0,043

Çizelge B.37: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşulları							Numunelerde SYA analizleri							
C_{SYA} %ağı.	T_{ser} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{30}OEt_2}$ g	$m_{C_{30}OEt_2}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
							0	0	0,098	71,25	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	5	0,098	56,04	21,35	Boş balon tartım, g	164,3	170,6
							2	10	0,098	51,06	28,34	Numune+balon tartım, g	184,4	190,6
							3	15	0,098	49,49	30,54	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	166,0	172,3
							4	30	0,098	48,55	31,86	TÇM, g	1,710	1,700
							5	45	0,098	48,66	31,71	TÇM, %	8,51	8,49
							6	60	0,098	48,16	32,41	TÇM, ortalama %	8,500	
10	73,0	69,9	250	400,25	5,2479	10,4900	7	90	0,098	46,85	34,25	TÇM'de SYA Analizi		
							8	120	0,098	47,68	33,08	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,098	0,098
							Son Numune	180	0,098	44,52	37,52	Kullanılan NaOH, ml	46,35	46,04
												Asit Değeri	149,3	149,2
												SYA (TÇM'de), %	74,69	74,63
												SYA (son numune), %	6,359	6,333
												SYA ortalama (son numune), %	6,346	

Çizelge B.38: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri														
Deneysel koşulları														
C_{SYA} %ağ.	T_{ref} °C	T_b °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{10}OH_2}$ g	$m_{C_{10}OH_2k}$ g	Numune	t dk	$N_{Ir,OH}$	$V_{Ir,OH}$ ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
												TÇM Analizi	1	2
								0	0,098	71,23	0,00			
								1	0,098	43,39	39,08			Boş balon tartım, g 161,5 160,9
								2	0,098	30,67	56,94			Numune+balon tartım, g 181,5 180,9
								3	0,098	26,41	62,92			Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g 162,2 161,6
								4	0,098	23,35	67,22			TÇM, g 0,679 0,679
								5	0,098	21,62	69,65			TÇM, % 3,41 3,40
								6	0,098	18,63	73,85			TÇM, ortalama % 3,402
10	73,0	69,85	250	400,32	5,2489	31,4700		7	0,098	13,53	81,01		TÇM'de SYA Analizi	
								8	0,098	8,65	87,86			Kullanılan NaOH Normalitesi 0,098 0,098
								9	0,098	0,47	99,34			Kullanılan NaOH, ml 0,48 0,45
							Son Numune	240	0,098	0,3	99,58			Asit Değeri 3,89 3,65
														SYA (TÇM'de), % 1,95 1,83
														SYA (son numune), % 0,066 0,062
														SYA ortalama (son numune), % 0,064

Çizelge B.39: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları							Numunelerde SYA analizleri							
C_{SYA} %ağı.	T_{ser} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{30}OH_{62}}$ g	$m_{C_{30}OH_{62}k}$ g	Numune	t dk	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
							0	0	0,098	71,61	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	5	0,098	20,83	70,91	Boş balon tartım, g	163,8	170,6
							2	10	0,098	4,04	94,36	Numune+balon tartım, g	183,8	190,6
							3	20	0,098	0,4	99,44	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	164,5	171,2
							4	30	0,098	0,23	99,68	TÇM, g	0,609	0,594
							5	60	0,098	0,24	99,66	TÇM, %	3,06	2,96
10	73,0	70,1	250	400,6	5,2525	62,9500	Son Numune	120	0,098	0,23	99,68	TÇM, ortalama %	3,012	
TÇM'de SYA Analizi														
Kullanılan NaOH Normalitesi														
Kullanılan NaOH, ml														
Asit Değeri														
SYA (TÇM'de), %														
SYA (son numune), %														
SYA ortalama (son numune), %														
0,098														
0,44														
3,98														
1,99														
0,061														
0,062														

Çizelge B.40: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri													
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri								
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{bo} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{30}OH_{62}}$ g	$m_{C_{30}OH_{62}}$ g	$N_{Fe,OH}$	t dk	$V_{Fe,OH}$ ml	SYA değerlendirme verimi	Son Numune Analizi		
											TÇM Analizi	1	2
								0	70,06	0,00		157,9	161,7
								1	56,52	19,33	Boş balon tartım, g	178,0	181,8
								2	49,66	29,12	Numune+balon tartım, g	159,7	163,5
								3	49,22	29,75	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	1,781	1,759
								4	48,47	30,82	TÇM, g	8,87	8,76
								5	47,95	31,56	TÇM, %	8,814	
								6	47,94	31,57	TÇM, ortalama %		
								7	47,21	32,61	TÇM'de SYA Analizi		
10,06	73,5	70,34	250	400,27	5,2795	10,5700		8	46,04	34,28	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,099	0,099
								Son Numune	44,22	36,88	Kullanılan NaOH, ml	45,5	45
											Asit Değeri	142,3	142,5
											SYA (TÇM'de), %	71,16	71,25
											SYA (son numune), %	6,309	6,244
											SYA ortalama (son numune), %	6,27	

Çizelge B.41: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları							Numunelerde SYA analizleri							
C_{SYA} %ağ.	T_{ter} °C	T_{ba} °C	n rpm	m_{\pm} g	$m_{C_{30}OH_{24}}$ g	$m_{C_{30}OH_{24} \cdot 0,5H_2O}$ g	Numune	t dk	$N_{Fe,OH}$	$V_{Fe,OH}$ ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
							0	0	0,0993	70,07	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	5	0,0993	44,97	35,82	Boş balon tartım, g	162,1	155,9
							2	10	0,0993	30,91	55,89	Numune+balon tartım, g	182,2	176,0
							3	15	0,0993	25,48	63,64	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	162,8	156,6
							4	20	0,0993	21,8	68,89	TÇM, g	0,691	0,677
							5	30	0,0993	18,01	74,30	TÇM, %	3,44	3,36
10,06	73,5	70,04	250	400,3	5,2799	31,6500	6	60	0,0993	2,45	96,50	TÇM, ortalama %	3,401	
							7	90	0,0993	0,24	99,66	TÇM'de SYA Analizi		
							Son Numune	120	0,0993	0,26	99,63	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,099	0,099
												Kullanılan NaOH, ml	0,54	0,5
												Asit Değeri	4,35	4,11
												SYA (TÇM'de), %	2,17	2,06
												SYA (son numune), %	0,075	0,069
												SYA ortalama (son numune), %	0,072	

Çizelge B.42: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Numunelerde SYA analizleri										
Deneysel koşulları					Numunelerde SYA analizleri					
C_{SYA} %ağırlık	T_{ser} °C	T_{bo} °C	n rpm	m_{de} g	$m_{C_{31}O_{H_2}}$ g	$m_{C_{31}O_{H_2}O}$ g	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi
										TÇM Analizi
							0,098	72,36	0,00	1
							0,098	27,25	62,34	Boş balon tartım, g
							0,098	5,81	91,97	Numune+balon tartım, g
							0,098	2,63	96,37	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g
							0,098	1,26	98,26	TÇM, g
							0,098	0,32	99,56	TÇM, %
							0,098	0,26	99,64	TÇM, ortalama %
10,06	73,0	69,9	250	400,22	5,2788	63,2700	0,098	0,24	99,67	TÇM'de SYA Analizi
										Kullanılan NaOH Normalitesi
										Kullanılan NaOH, ml
										Asit Değeri
										SYA (TÇM'de), %
										SYA (son numune), %
										SYA ortalama (son numune), %
										0,099
										0,38
										3,30
										1,65
										0,050
										0,051

Çizelge B.43: Deneysel koşulları ve analiz verileri

Deneysel koşulları							Numunelerde SYA analizleri							
C_{SYA} %ağ.	T_{ser} °C	T_{ko} °C	n rpm	m_{se} g	$m_{C_{30}OH_{62}}$ g	$m_{C_{30}OH_{62}}$ g	Numune	t dak	N_{NaOH}	V_{NaOH} ml	SYA giderilme verimi	Son Numune Analizi		
							0	0	0,0993	70,13	0,00	TÇM Analizi	1	2
							1	5	0,0993	51,52	26,54	Boş balon tartım, g	164,4	157,9
							2	10	0,0993	51	27,28	Numune+balon tartım, g	184,8	178,4
							3	15	0,0993	50,51	27,98	Buharlaştırma sonrası sabit tartım, g	165,2	158,7
							4	30	0,0993	49,2	29,84	TÇM, g	0,797	0,785
							5	45	0,0993	46,49	33,71	TÇM, %	3,89	3,83
							6	60	0,0993	43,65	37,76	TÇM, ortalama %	3,863	
9,76	74,0	70,26	250	400,26	5,1242	10,2380	7	90	0,0993	39,5	43,68	TÇM'de SYA Analizi		
							8	120	0,0993	34,66	50,58	Kullanılan NaOH Normalitesi	0,099	0,099
							Son numune	180	0,0993	20,13	71,30	Kullanılan NaOH, ml	21,1	20,84
												Asit Değeri	147,4	147,9
												SYA (TÇM'de), %	73,71	73,95
												SYA (son numune), %	2,870	2,834
												SYA ortalama (son numune), %	2,852	

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Burcu KAZAR

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 10.02.1984

Adres: İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi:

- Gurbuz, H., **Kazar, B.**, Tunc, F. M. , Turkay, Z. S., 2009. Refining of Edible Oil by Ethanol Extraction Combined with Calcium Soap Precipitation for Solvent Recovery, 7th Euro Fed Lipid Congress “*Lipids, Fats and Oils: From Knowledge to Application*”, 18-21 Ekim 2009, Graz, Avusturya