

**T.C.  
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS  
KİMYA ANABİLİM DALI  
FİZİKOKİMYA BİLİM DALI**

**BAZI BİTKİSEL YAĞ ASİTLERİNİN  
ESTERLEŞME REAKSİYONLARININ OPTİMİZASYONU**

**Burcu ÇAĞLAYAN**

**Danışman  
Prof. Dr. Yüksel ABALI**



**MANİSA-2018**

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Burcu ÇAĞLAYAN**



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER .....	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IV
TABLO DİZİNİ .....	V
TEŞEKKÜR.....	VII
ÖZET .....	VIII
ABSTRACT.....	IX
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2. 1. Bitkisel Yağlar.....	3
2. 2. Bitkisel Yağ Sektörüyle İlgili Genel Bilgi ve Bitkisel Yağ Üretimi.....	4
2. 2.1. Yağlı Tohumlardan Ham Yağ Eldesi .....	5
2. 2.2. Rafinasyon Basamakları ve Yan Ürünleri.....	6
2. 2.2.1. Degumming.....	7
2. 2.2.2. Nötralizasyon .....	7
2. 2.2.3. Ağartma.....	8
2. 2.2.4. Vinterizasyon .....	8
2. 2.2.5. Deodorizasyon .....	8
2.3. Yağ Asitleri Hakkında Genel Bilgi .....	9
2.3.1. Yağ Asitlerinin Dünyada ve Ülkemizdeki Yeri.....	11
2.3.2. Yağ Asitlerinin Esterleşmesi .....	11
2. 4. Endüstride Yağ Asidi Esterleri.....	14
2. 4.1. Yağ Asidi Esterlerinin Endüstriyel Üretimi .....	16
2. 4.1. Yağ Asidi Esterlerinin Başlıca Kullanım Alanları .....	16
2. 5. Çalışmanın Önemi ve Literatürden Örnekler .....	19
2. 6. Taguchi Metodu .....	22
2. 6.1. Taguchi Metoduyla Oluşturulan Deney Planı .....	25
2. 6.2. Taguchi Metoduyla İlgili Literatür Çalışmaları.....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	30
3.1. Materyal.....	30
3.2. Yöntemler.....	30
3.2.1. Yağlarda Serbest Asit Sayısı Tayini.....	30
3.2.2. Yağlarda Esterleştirme Reaksiyonu.....	31
3.2.3. Yağlarda Kademeli Esterleştirme Reaksiyonu .....	31
3.2.4. Deney programı 1 .....	32
3.2.5. Deney programı 2 .....	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	37
4.1. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatı'na Ait Esterleşme Sonuçları. ....	38
4.1.1. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatı'na Ait Tek Kademeli Esterleşme Sonuçları.....	38
4.1.2. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatı'na Ait Üç Kademeli Esterleşme Sonuçları.....	45
4.2. Mısır Yağı Uçucu Distilatı'na Ait Esterleşme Sonuçları. ....	52
4.2.1. Mısır Yağı Uçucu Distilatı'na Ait Tek Kademeli Esterleşme Sonuçları.....	52
4.2.2. Mısır Yağı Uçucu Distilatı'na Ait Üç Kademeli Esterleşme Sonuçları.....	59

4.3. Zeytin Yağı Uçucu Distilatı'na Ait Esterleşme Sonuçları. ....	66
4.3.1. Zeytin Yağı Uçucu Distilatı'na Ait Tek Kademeli Esterleşme Sonuçları .....	66
4.3.2. Zeytin Yağı Uçucu Distilatı'na Ait Üç Kademeli Esterleşme Sonuçları .....	73
5. Sonuç Ve Öneriler.....	80
KAYNAKLAR .....	84
EK A. Ayçiçek yağı yağ asidi konfigürasyonu.....	92
EK B. Mısır yağı asidi konfigürasyonu.....	93
EK C. Zeytin yağı yağ asidi konfigürasyonu .....	94
ÖZGEÇMİŞ .....	95



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>ANOVA</b>	Varyans analizi
<b>AS</b>	Asit sayısı
<b>AYEE</b>	Ayçiçek yağı etil esteri
<b>AYUD</b>	Ayçiçek yağı uçucu distilatı
<b>DFMS<sub>e</sub></b>	Hata kareler ortalamasının serbestlik derecesi toplamını,
<b>e<sub>i</sub></b>	i. deneydeki rastsal hata
<b>F</b>	Tablo değeri
<b>F-Value</b>	Etkinlik değeri
<b>FT-IR</b>	fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
<b>L</b>	Ortogonal dizi
<b>m</b>	Ortalama tahmininde kullanılan parametrelerin serbestlik dereceleri
<b>MYEE</b>	Mısır yağı etil esteri
<b>MYUD</b>	Mısır yağı uçucu distilatı
<b>n</b>	Bir deney kombinasyonunda yapılan tekrar sayısı
<b>n<sub>i</sub></b>	Yapılan doğrulama deneylerinin tekrar sayısını göstermektedir
<b>S/N<sub>L</sub></b>	Performans istatistiği
<b>SYA</b>	Serbest yağ asidi
<b>V</b>	Sarfıyat
<b>X<sub>i</sub></b>	Deneydeki parametre-seviye kombinasyonun sabit etkisidir
<b>YAEE</b>	Yağ asidi etil esteri
<b>YAUD</b>	Yağ asidi uçucu distilatı
<b>Y<sub>i</sub></b>	i. deneyin performans istatistiğidir.
<b>ZYEE</b>	Zeytin yağı etil esteri
<b>ZYUD</b>	Zeytin yağı uçucu distilatı
<b>α</b>	Hata seviyesini
<b>μ</b>	Performans değerinin genel ortalaması

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Trigliseridlerin Sentezlenme Tepkimesi .....	3
Şekil 2.2. Yağ Asidinin Genel Formülü.....	3
Şekil 2.3. Bitkisel Yağ Üretimi Akış Şeması.....	5
Şekil 2.4. Deodorizasyon Prosesi.....	9
Şekil 2.5. Fischer Esterleşme Reaksiyonu .....	12
Şekil 2.6. Esterleşme Reaksiyon Mekanizması .....	13
Şekil 2.7. Gıda Sektöründe Ticari Olarak Üretilen, Emülgatör Olarak Kullanılan Piyasadaki Ürünlere Birkaç Örnek .....	18
Şekil 2.8. Genichi Taguchi.....	22
Şekil 3.1. Deneysel Düzenekleri.....	32
Şekil 3.2. Deneysel Yapılışı Akış Şeması .....	33
Şekil 4.1. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatı Tek Kademeli Esterleştirme İçin S/N ve Means Oranına Göre Sonuç Grafiği.....	40
Şekil 4.2. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatının Tek Kademeli Esterleştirmesinin Parametre Etkinliği.....	44
Şekil 4.3. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatı Üç Kademeli Esterleştirme İçin S/N ve Means Oranına Göre Sonuç Grafiği.....	47
Şekil 4.4. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatının Üç Kademeli Esterleştirmesinin Parametre Etkinliği.....	50
Şekil 4.5. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatından Ayçiçeği Yağı Etil Esteri Oluşum Basamakları.....	51
Şekil 4.6. Mısır Yağı Uçucu Distilatından Tek Kademeli Esterleştirme İçin S/N ve Means Oranına Göre Sonuç Grafiği.....	54
Şekil 4.7. Mısır Yağı Uçucu Distilatının Tek Kademeli Esterleştirmesinin Parametre Etkinliği.....	58
Şekil 4.8. Mısır Yağı Uçucu Distilatı Üç Kademeli Esterleştirme İçin S/N ve Means Oranına Göre Sonuç Grafiği.....	61
Şekil 4.9. Mısır Yağı Uçucu Distilatının Üç Kademeli Esterleştirmesinin Parametre Etkinliği.....	64
Şekil 4.10. Mısır Yağı Uçucu Distilatından Mısır Yağı Etil Esteri Oluşum Basamakları.....	65
Şekil 4.11. Zeytin Yağı Uçucu Distilatı Tek Kademeli Esterleştirme İçin S/N ve Means Oranına Göre Sonuç Grafiği.....	68
Şekil 4.12. Zeytin Yağı Uçucu Distilatının Tek Kademeli Esterleştirmesinin Parametre Etkinliği .....	72
Şekil 4.13. Zeytin Yağı Uçucu Distilatı Üç Kademeli Esterleştirme İçin S/N ve Means Oranına Göre Sonuç Grafiği.....	75
Şekil 4.14. Zeytin Yağı Uçucu Distilatı Nın Üç Kademeli Esterleştirmesinin Parametre Etkinliği .....	78
Şekil 4.15. Zeytin Yağı Uçucu Distilatından Zeytin Yağı Etil Esteri Oluşum Basamakları.....	79

## TABLO DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 2.1. Ham Yağda Yer Alan İstenmeyen Bileşenler ve Etkileri .....	6
Tablo 2.2. Kimyasal ve Fiziksel Rafinasyon İşlemlerinin Karşılaştırılması.....	6
Tablo 2.3. L16 Ortogonal Dizisi Parametre ve Seviyeleri .....	25
Tablo 2.4. L9 Ortogonal Dizisi Parametre ve Seviyeleri .....	25
Tablo 3.1. 100g Yağ Asidi Uçucu Distilatı İçin Belirlene Çalışma Aralıkları ...	34
Tablo 3.2. Belirlenen Çalışma Aralıkları İle Oluşturulan L16 Deney Programı	34
Tablo 3.3. 2.Deney Programı Belirlenen Çalışma Aralıkları.....	35
Tablo 3.4. Belirlenen Çalışma Aralıkları İle Oluşturulan L9 Deney Programı ..	36
Tablo 4.1. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatına Ait Tek Kademeli Esterleşme Sonuçları .....	38
Tablo 4.2. Minitab Program Çıktısı Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatının Tek Kademeli Esterleştirme Tablosu .....	39
Tablo 4.3. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatı Tek Kademeli Esterleştirme İçin Optimum Çalışma Şartları .....	39
Tablo 4.4. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatı Tek Kademeli Esterleştirme Verilerinin Minitab Programı İle Yapılmış Anova Analizi .....	41
Tablo 4.5. Parametrelere Karşılık F Value (Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatı Tek Kademeli Esterleştirme ).....	44
Tablo 4.6. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatına Ait Üç Kademeli Esterleşme Sonuçları .....	45
Tablo 4.7. Minitab Program Çıktısı Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatı'nın Üç Kademeli Esterleştirme Tablosu .....	46
Tablo 4.8. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatının Üç Kademeli Esterleştirme İçin Optimum Çalışma Şartları .....	46
Tablo 4.9. Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatının Üç Kademeli Esterleştirme Verilerinin Minitab Programı İle Yapılmış Anova Analizi .....	48
Tablo 4.10. Parametrelere Karşılık F Value (Ayçiçek Yağı Uçucu Distilatının Üç Kademeli Esterleştirme ).....	50
Tablo 4.11. Mısır Yağı Uçucu Distilatına Ait Tek Kademeli Esterleşme Sonuçları .....	52
Tablo 4.12. Minitab Program Çıktısı Mısır Yağı Uçucu Distilatı Tek Kademeli Esterleştirme Tablosu .....	53
Tablo 4.13. Mısır Yağı Uçucu Distilatı Tek Kademeli Esterleştirme İçin Optimum Çalışma Şartları .....	53
Tablo 4.14. Mısır Yağı Uçucu Distilatı Tek Kademeli Esterleştirme Verilerinin Minitab Programı İle Yapılmış Anova Analizi .....	55
Tablo 4.15. Parametrelere Karşılık F Value (Mısır Yağı Uçucu Distilatı Tek Kademeli Esterleştirme ).....	58
Tablo 4.16. Mısır Yağı Uçucu Distilatına Ait Üç Kademeli Esterleşme Sonuçları .....	59
Tablo 4.17. Minitab Program Çıktısı Mısır Yağı Uçucu Distilatı Üç Kademeli Esterleştirme Tablosu.....	60
Tablo 4.18. Mısır Yağı Uçucu Distilatı Üç Kademeli Esterleştirme İçin Optimum Çalışma Şartları .....	60
Tablo 4.19. Mısır Yağı Uçucu Distilatı Üç Kademeli Esterleştirme Verilerinin Minitab Programı İle Yapılmış Anova Analizi .....	62

Tablo 4.20. Parametrelere Karşılık F Value (Mısır Yağı Uçucu Distilatı Üç Kademeli Esterleştirme ).....	64
Tablo 4.21. Zeytin Yağı Uçucu Distilatına Ait Tek Kademeli Esterleşme Sonuçları .....	66
Tablo 4.22. Minitab Program Çıktısı Zeytin Yağı Uçucu Distilatı Tek Kademeli Esterleştirme Tablosu.....	67
Tablo 4.23. Zeytin Yağı Uçucu Distilatı Tek Kademeli Esterleştirme İçin Optimum Çalışma Şartları .....	67
Tablo 4.24. Zeytin Yağı Uçucu Distilatı Tek Kademeli Esterleştirme Verilerinin Minitab Programı İle Yapılmış Anova Analizi .....	69
Tablo 4.25. Parametrelere Karşılık F Value (Zeytin Yağı Uçucu Distilatı Tek Kademeli Esterleştirme ).....	72
Tablo 4.26. Zeytin Yağı Uçucu Distilatına Ait Üç Kademeli Esterleşme Sonuçları .....	73
Tablo 4.27. Minitab Program Çıktısı Zeytin Yağı Uçucu Distilatı Üç Kademeli Esterleştirme Tablosu.....	74
Tablo 4.28. Zeytin Yağı Uçucu Distilatı Üç Kademeli Esterleştirme İçin Optimum Çalışma Şartları .....	74
Tablo 4.29. Zeytin Yağı Uçucu Distilatı Üç Kademeli Esterleştirme Verilerinin Minitab Programı İle Yapılmış Anova Analizi .....	68
Tablo 4.30. Parametrelere Karşılık F Value (Zeytin Yağı Uçucu Distilatı Üç Kademeli Esterleştirme ).....	78
Tablo 5.1. Tek Kademeli Esterleşme İçin Optimum Reaksiyon Şartları ve Maksimum Ester Yüzdesi .....	82
Tablo 5.2. Üç Kademeli Esterleşme İçin Optimum Reaksiyon Şartları ve Maksimum Ester Yüzdesi .....	82



## TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, karşılaştığım her sorunla yakından ilgilenen danışman hocam Sayın Prof. Dr.Yüksel ABALI' ya;

Yüksek Lisans Tez çalışmam da kullandığım yağ asidi uçucu distilatı numuneleri için Manisa OSB' de bulunan YONCA Yağ Firmasına;

Hayatımın her aşamasında beni destekleyen aileme, bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren fedakar eşim kimyager Kemal ÇAĞLAYAN'a ve ilham kaynağım oğlum Cömert ÇAĞLAYAN'a yürekten teşekkür ederim.

Burcu ÇAĞLAYAN  
Manisa, 2018

## ÖZET

### Yüksek Lisans

#### Bazı Bitkisel Yağ Asitlerinin Esterleşme Reaksiyonlarının Optimizasyonu

**Burcu ÇAĞLAYAN**

**Manisa Celal Bayar Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Yüksel ABALI**

Günümüz endüstriyel çalışmalarının en can alıcı kısmı bir ürünün piyasa fiyatının belirlenmesidir. Bu kapsamda rekabetçi ekonomik bakış açısının odaklandığı konulardan biri de şüphesiz yan ürünlerin katma değerini arttırmaktır. Ülkemizde yılda 3milyon ton yemeklik rafine yağ üretildiğini ve bu süreçte ortalama 2.250ton yağ asidi uçucu distilatı çıktığını göz önüne almak, yemeklik yağ sektörü yan ürünlerin değerlendirilmesi konusunun önemi ortaya çıkmaktadır. Gıda katkı maddeleri, ilaç, kozmetik başta olmak üzere birçok sahada kendine yer açan yağ asidi esterleri sahip olduğu teknik avantajlarıyla fark yaratmaktadır.

Bu çalışmada, ayçiçeği yağı, mısır yağı ve zeytin yağı uçucu distilatlarının esterleşme reaksiyonlarının Taguchi metoduna göre optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Alkol miktarı, asit miktarı, sıcaklık, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Taguchi'nin "En yüksek-en iyi" performans istatistiği uygulanarak L16 ve L9 ortogonal dizileri kullanılarak optimum şartlar belirlenmiştir.

Esterleşme reaksiyonlarının optimum şartları sırası ile: alkol miktarı, asit miktarı, sıcaklık, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı parametrelerinde tek kademeli tepkimelerde (100 g için) ayçiçeği yağı uçucu distilatında (40 g, 2 g, 55 °C, 240 dk, 750 dev/dk.), mısır yağı uçucu distilatında (40 g, 2 g, 65 °C, 240 dk, 1000 dev/dk) ve zeytin yağı uçucu distilatında (30 g, 3 g, 65 °C, 180 dk, 750 dev/dk) olarak tespit edilmiştir. Daha sonra etki değeri göz önüne alınarak belirlenen parametrelerle üç aşamalı esterleşme reaksiyonlarının optimum şartları sırası ile alkol miktarı, asit miktarı, ve reaksiyon süresi parametreleri (100 g için) ayçiçek yağı uçucu distilatında (20-10-10 g, 0,6-1-0,4 g, 48-72-120 dk), mısır yağı uçucu distilatında (20-10-10 g, 0,6-1-0,4 g, 48-72-120 dk), zeytin yağı uçucu distilatında (15-7,5-7,5 g, 1,5-0,75-0,75 g, 54-90-36 dk) olarak tespit edilmiştir. Optimum şartlar belirlenmesinde Taguchi'nin "En yüksek-en iyi" performans istatistiği uygulanarak L16 ve L9 ortogonal dizileri seçilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Uçucu yağ asidi, Esterleşme, Taguchi metodu, Bitkisel yağ

**2018, 95 sayfa**

## **ABSTRACT**

### **Master's Thesis**

### **Optimization of Esterification Reactions of Vegetable Fatty Acids**

**Burcu ÇAĞLAYAN**

**Manisa Celal Bayar University  
Institute of Science and Technology  
Department of Chemistry**

**Adviser: Prof. Dr. Yüksel ABALI**

The most crucial part of today's industrial work is to determine the market price of the product. In this context, one of the issues the focus of competitive economic perspective also undoubtedly is to increase the added value of by-products. 3 million tons a year in our country are produced and refined edible oil average 2,250 tons of fatty acid essential distillate came to consider evaluation of the edible oil industry byproduct is emerging on the importance of the subject. Fatty acid esters make a difference with their technical advantages in so many areas especially food additives, pharmaceuticals and cosmetics.

In this study, the optimization of esterification reactions of sunflower oil, corn oil and olive oil volatile distillates according to Taguchi method was performed. Effect of alcohol amount, acid amount, temperature, reaction time and mixing speed parameters were studied. The optimal conditions were determined using the L16 and L9 orthogonal sequences by applying Taguchi's 'highest-best' performance statistic.

The optimum conditions of the esterification reactions were determined as: alcohol amount, acid amount, temperature, reaction time and mixing rate parameters in single stage reactions (for 100 g) in sunflower volatile distillation (40 g, 2 g, 55 °C, 240 min, 750 rpm), cornflower volatile distillation (40 g, 2 g, 65 °C, 240 min, 1000 rpm) and olive oil volatile distillation (30 g, 3 g, 65 °C, 180 min, 750 rpm). The optimum conditions of three-stage esterification reactions with parameters determined by considering the effect value, the amount of alcohol, the amount of acid, and the duration of reaction parameters (for 100 g) in the sunflower volatile distillation (20-10-10 g, 0,6-1-0,4 g, 48-72-120 min), in cornflower volatile distillation (20-10-10 g, 0,6-1-0,4 g, 48-72-120 min), olive oil in volatile distillation (15-7,5-7,5 g, 1,5-0,75-0,75 g, 54-90-36 min) as determined. In determining optimum conditions, Taguchi's "highest-best" performance statistics were applied and L16 and L9 orthogonal sequences were selected.

**Keywords:** Volatile fatty acid, Esterification, Taguchi metod, Vegetable oil

**2018, 95 pages**

## 1. GİRİŞ

Bitkisel yağlar; yapılarında bulunan ve yemeklik kullanımında koku ve tat gibi algılarımızı olumsuz etkileyecek bileşenlerden arındırılması gerekmektedir. Ham yağa, yemeklik nitelik kazandırmak amacıyla uygulanan proses *rafinasyon* olarak tanımlanır [1].

Yağ asitleri, yağ sanayiinde uygulanan rafinasyon işleminde oluşan önemli bir yan üründür. Türkiye de 3milyon ton/yıl rafine yağ üretmektedir ve rafinasyonda deoderizasyon distilatının %0,05-%0,1 [2], oranında çıktığı göz önüne alındığında, tüm bu rakamlar bizi ortalama 2.250 ton/yıl yağ asidi uçucu distilatı (YAUD) bulunduğu görülmektedir.

Ticari olarak elde edilen yağ asitlerinin başında hindistan cevizi, soya, mısır, hardal, ayçiçeği, zeytin, pirinç kepeğini sayabiliriz. Bununla birlikte, yapılarında farklı oranlarda serbest yağ asitleri (SYA) (%25-95), steroller, tokoferoller, sterol esterleri, hidrokarbonlar, yağ asitlerinin bozunma ürünleri, aldehitler, ketonlar ve açilgliseroller yer alır. Yağ asitleri, genellikle koyu renkli ve %40-80 oranında SYA, %20-50 oranında nötral gliseridler, sabunlaşmayan maddeler ve diğer safsızlıkları içeren kompleks bileşikler olup kimyasal kompozisyon itibariyle gıda, ilaç, kozmetik başta olmak üzere kimyasal endüstrilerinde tercih edilen potansiyel hammaddelerdir [3].

Esterleşme reaksiyonları yağ asitleri türevleri üretiminde en yaygın olarak kullanılan reaksiyonlarından. Bu reaksiyonlar sonucu üretilen ve başlangıç maddelerinin yapılarına bağlı olarak farklı özelliklere sahip olan esterlerin kullanımı geniş sektörlere yayılmıştır. Yağlara göre düşük kaynama noktasıyla yakıt olarak kullanılabilen metil ve etil esterleri aynı zamanda pek çok kimyasal ürün için de hammaddedir. Ticari amaçla kullanılan polimerik malzemelerin temeli esterlere dayanır. Bunlara ek olarak; yağ asidi esterleri kozmetik, sabun ve ilaç endüstrisinde, termoseting reçine üretiminde, lak türü ve poliüretan kaplama sistemlerinde, kauçuk, plastik, tekstil, sentetik yağ ve gıda sanayii (lezzet ve hoş koku vericiler) gibi daha sayamadığımız çeşitli alanlarda kullanılırlar [4].

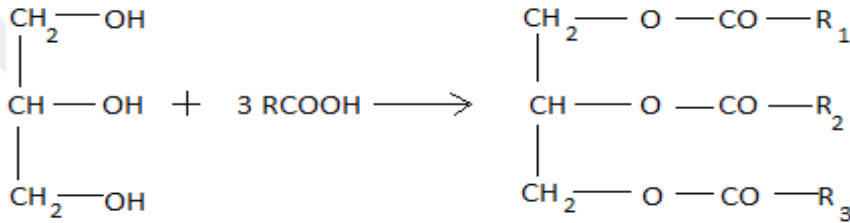
Bu çalışmanın amacı yemeklik yağ üretiminde rafinasyonun deodorizasyon kademesinde açığa çıkan YAUD esterleşme reaksiyonunu incelemek; kesikli olarak çalışan bir sistemle gerçekleştirilecek olan esterleşme reaksiyonunun optimum reaksiyon şartlarını (süre, sıcaklık, karıştırma hızı, konsantrasyon) belirlemektir. Yağ asidi etil esterlerinin (YAEE) reaksiyon şartlarının optimizasyonu, sanayi ölçekli kullanım alanlarında, başta verimlilik ve uygulama kolaylığı olmak üzere birçok avantaj yaratacaktır. Bu çalışma ile yağ asidi esterlerini; ilaç ve kozmetik katkı maddesi, gıda sanayiinde tat ve aroma maddesi, enerji sektöründe yakıt olarak ve makine endüstrisinde yağlayıcı olarak kullanan üreticilere ulaştırılması öngörmekte ayrıca farklı kullanım alanları konusunda farkındalık oluşturulması hedeflenmektedir.



## 2. GENEL BİLGİLER

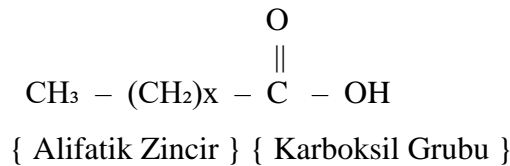
### 2.1.Bitkisel Yağlar

Yağlar, insan beslenmesinde karbonhidrat ve proteinlerle birlikte tüketilmesi gerekli besin gruplarından. Yağlar, insan sağlığı için gerekli olan besin maddesi olması yanında endüstriyel kullanılmaları bakımından da önemli bir yere sahiptir. “Yağ” kelimesi, normal sıcaklık derecelerinde sıvı olan trigliseritler için kullanılır. Saf yağın bileşiminde C, H ve O elementleri bulunur. Bitkilerden elde edilen trigliserid; birçok organik çözügede çözüldüğü halde suda çözünmeyen, ortalama yoğunluğu 0,9-0,92 g/cm<sup>3</sup> olan ve bir gliserol molekülü ile üç yağ asidinden elde edilen doğal bir esterlerdir (Şekil 2.1.) [5].



Şekil 2.1. Trigliseridlerin Sentezlenme Tepkimesi

Yağ asitleri, genellikle çift sayıda karbon atomu içeren, düz zincirli ve değişik zincir uzunluğuna sahip mono bazik organik asitler şeklinde tanımlanabilir. Yağ asitlerinin kaynama noktası, erime noktası, yoğunluk, refraksiyon indeksleri gibi fiziksel özellikleri molekül ağırlığına, yapısına, doymamışlık derecesine, içerdiği diğer fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişir [6,7].



Şekil 2.2. Yağ Asidinin Genel Formülü

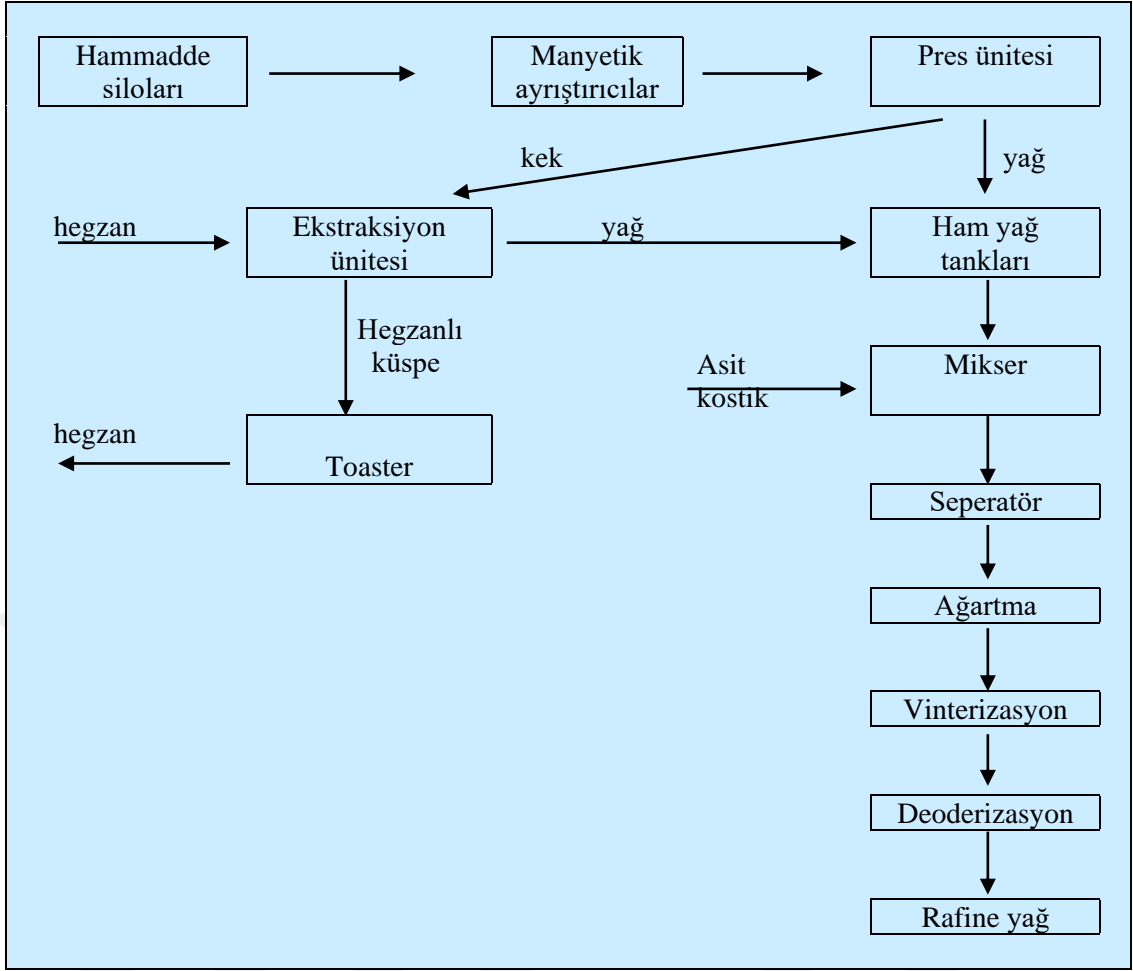
Yağ asitleri, yüksek karbon sayılı doymuş veya doymamış alifatik monokarboksilik asitler şeklinde de tanımlanabilir (Şekil 2.2.). Doğada bitkisel ve hayvansal kaynaklarda en fazla rastlanan yağ asitleri, 8-18 karbon atomlu (çift karbon sayılı) doymuş ve doymamış yağ asitleri karışımlarıdır. Doymuş yağ asitlerinin en çok rastlanan örnekleri kaprilik, kaprik, laurik, miristik, palmitik ve stearik asitler iken en çok rastlanan doymamış asitlere örnek olarak ise oleik, linoleik, risinoleik ve erusik asitler verilebilir [8].

Yağı meydana getiren öğelerden gliserol, bütün yağ bitkilerinde aynıdır, buna karşılık yağı oluşturan diğer unsur olan yağ asitleri her bir yağ bitkisinde değişik bir kompozisyonda bulunmaktadır. Yağlar, çift karbon sayılı (4-24) doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserin tri esterleridir. Yağ asitleri, uzun, düz zincirli ve çift karbonlu monokarboksilli asitlerdir. Gliserin üç değerli bir alkol olduğundan üç mol yağ asidiyle birleşerek esterleşir. Yağ oluşumunda gliserin kullanıldığı için bunlara gliserit de denir [9]. Tüm gliseridler için gliserin ortak nokta olmasına rağmen yağ asidinin cinsi, miktarı, niteliği ve trigliseritdeki bağlanma yerinin farklı olması karakteristik özelliklerini ortaya çıkarır [10].

## **2.2. Bitkisel Yağ Sektörüyle İlgili Genel Bilgi ve Bitkisel Yağ Üretimi**

Günümüz endüstriyel çalışmalarının en can alıcı kısmı bir ürünün piyasa fiyatının belirlenmesidir. Bu kapsamda rekabetçi ekonomik bakış açısının odaklandığı konulardan biri de şüphesiz yan ürünlerin katma değerini arttırmaktır. Binlerce yıllık yemeklik yağ sektörü, yan ürünlerin değerlendirilmesi konusunda çok yavaş gelişmektedir.

Global yağlı tohum üretimi; 2015 yılında 536 milyon tona ulaşmıştır ve bu miktara gelirken yıllık bazda %6'nın üzerinde büyüme sergilemiştir. Ham yağda; 2015 yılında dünya üretimi 176 milyon ton seviyesindeyken, Türkiye de 1,5 milyon ton civarındadır. Türkiye de 2014 yılı itibariyle toplam 153 tane bitkisel yağ üretimi yapan firma bulunmaktadır; yağlı tohum işleme kapasitesi 7.4 milyon ton/yıl (kapasite kullanım oranı %60), rafine tesisi kapasitesi 4 milyon ton/yıl (kapasite kullanım oranı %75) [11].



**Şekil 2.3.** Bitkisel Yağ Üretimi Akış Şeması[12]

Bitkisel yağ üretiminde, yağlı tohumdan ham yağın alınması işleme önce fiziksel olarak pres ünitesinde, ardından kimyasal olarak ekstraksiyon ünitesinde gerçekleştirilir. Pres ve ekstraksiyon ünitesinde alınan yağ birleştirilir ve rafinasyona gönderilir (Şekil 2.3.). Ülkemizde birçok tesis bu iki üniteyi bir arada bulundururken yalnız birini uygulayan işletmelerde vardır.

### 2.2.1. Ham Yağın Rafinasyonu

Yağlar, buldukları tohumlardan presleme gibi mekanik ve ekstraksiyon gibi fiziksel yöntemlerle çıkartıldıktan sonra rafine edilmektedir. Bitkisel yağların içerisinde Tablo 2.1. de listelendiği gibi çeşitli istenmeyen bileşikler bulunmaktadır [13]. Rafinasyon işlemi, yağdan her işlem esnasında farklı bileşenleri ayırmak için yapılan işlemler serisidir [14]. Rafinasyon konvansiyonel olarak iki şekilde



yapılmaktadır, fiziksel ve kimyasal rafinasyonun avantaj ve dezavantajları Tablo 2.2. de belirtilmiştir.

**Tablo 2.1.** Ham Yağda Yer Alan İstenmeyen Bileşenler ve Etkileri [13]

İstenmeyen bileşenler	Tipik örnekleri	Yağa verdiği kusurlar
Oksidasyon ürünleri	Uçucu aldehytler, ketonlar, hidrokarbonlar	İstenmeyen tatların oluşumu
SYA	Doymuş ve doymamış yağ asitleri	Düşük oksidasyon stabilitesi, kötü fonksiyonel özellikler
Fosfolipidler	-	Düşük oksidasyon stabilitesi
Pigmentler	Klorofiller, karotenoidler	İstenmeyen görsel özellikler
Metal tuzları	Demir ve bakır içerikli bileşenler	Düşük oksidasyon stabilitesi

**Tablo 2.2.** Kimyasal ve Fiziksel Rafinasyon İşlemlerinin Karşılaştırılması [15].

Rafinasyon Tipi	Avantajları	Dezavantajları
<b>Kimyasal rafinasyon</b>	Uygulama zenginliği, yaygın kullanım	Fazla miktarda yan ürün oluşumu
	Yağ cinsinden bağımsız olarak çalışma	Prosesin pahalı olması
	SYAnin uzaklaştırılmasında yüksek etkinlik	Yüksek oranda istenmeyen yağ kaybı
<b>Fiziksel rafinasyon</b>	Kimyasal rafinasyona göre daha ucuz	Yağ çeşitlerinin tümü için uygun olmaması
	Daha az yan ürün oluşumu	Yüksek sıcaklık ve vakum gereksinimi
	Daha az enerji tüketimi	Reaksiyon yan ürünlerinin oluşumu

### 2.2.2.Rafinasyon Basamakları ve Yan Ürünleri

Yemeklik yağların rafinasyonu sonucunda içerik olarak değerli bileşenlerin bulunduğu önemli yan ürünler elde edilmektedir. Bu yan ürünler, kullanılan ham yağın cinsine ve uygulanan rafinasyon işleminin türüne göre değişik özellikler gösterebilmektedir. En önemli rafinasyon yan ürünleri; soapstock ve deodorizer distilatı olup bu ürünler elde edildikleri yağların özelliklerine de bağlı olmak üzere, içlerinde skualene, lesitin, steroller, tokoferoller gibi değerli bileşenleri içeririr. Bu maddeler birçok sektörde hammadde olarak kullanılırlar [16].

### **2.2.2.1 Degumming**

Degumming işlemi, asit ve/veya su ya da enzim ile yapılan yapışkan (gum/zamk) maddelerin ayrılması işlemidir. Ham yağdan uzaklaştırılan bu maddeler içinde fosfor ve azot bulunmaktadır. Yapısında P atomu bulunduğu için genel adı fosfolipit olarak belirlenmiştir. Bunlar kozmetik, gıda ve yem sektörlerinde kullanılır [17].

Rafinasyonun degumming basamağı sonunda yan ürün olarak sulu gum oluşur [18]. Bu aşamada gumlar, yağdan iyi bir şekilde uzaklaştırılmazlar ise bu maddelerin emülsiyona neden olmalarından nötralizasyon kademesinde yağ kaybının artmasına, ağartmada ağartma toprağının gözeneklerinin tıkanmasına bununla beraber fazla miktarda kullanımına, deoderizasyon kademesinde yüksek sıcaklıklarda bozunma ürünleri olan kalıcı renklerin oluşmasına neden olurlar [19]. Bu proses sonucunda yan ürün olarak ticari lesitin oluşur. Degumming kademesinde; fosfatidler, proteinler, nişasta ve metaller uzaklaştırılırken, fosforik asit esterleri ve serbest yağ asitleri oluşmaktadır [20].

### **2.2.2.2. Nötralizasyon**

Rafinasyonun nötralizasyon basamağında serbest yağ asitleri, alkali çözeltisiyle muamele edilmekte ve sabun fazı santrifüjleme ile ayrılmaktadır, yan ürün olarak soap stock oluşmaktadır. Soap stock; nötralizasyon prosesinde kostik ile muamele edilen ham yağın içerisinde bulunan SYA sabun formuna dönüşmüş halidir [21]. Soap stock yağlardan uzaklaştırılmadığı takdirde rafinasyonun ağartma ve deoderizasyon kademesinde kayıplara neden olmaktadır. Soap stock içerisinde; elde edildiği yağ, prosese ve saklama koşullarına göre farklı oranlarda ve özelliklerde; fosfatidler, trigliseridleri, çeşitli pigmentler vb. bileşenler içerebilir [15].

Nötralizasyon işleminden sonra oluşan bir yan ürün olarak soapstock, mineral asit ile muamele edilirse, sonuçta diğer bir yan ürün olan asit yağı elde edilir [22]. İçermiş olduğu yağ asidi miktarına göre farklı endüstrilerde kullanım alanı bulan soapstock; özellikle sabun üretiminde, hayvan yemine katkı maddesi, gübre katkı maddesi ve biodizel üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır [23].

### **2.2.2.3. Ağartma**

Rafinasyonun ağartma basamağı sonunda yan ürün olarak renk pigmentlerini adsorplayan ağartma toprağı oluşur. Renk pigmentleri yağdan iyi bir şekilde uzaklaştırılmazlar ise deoderizasyon kademesinde yüksek sıcaklıklarda bozunma ürünleri olan kalıcı renklerin oluşmasına, yağın kalitesinin azalmasına neden olurlar. Ağartma kademesinde; renkli maddeler (pigmentler), fosfatidler, hidroperoksitler, metaller, sabun, fosforik asitler uzaklaştırılırken, trans yağ asidi, keton ve aldehitler, konjuge dimer ve polimerler, polar maddeler ve SYA oluşmaktadır [19].

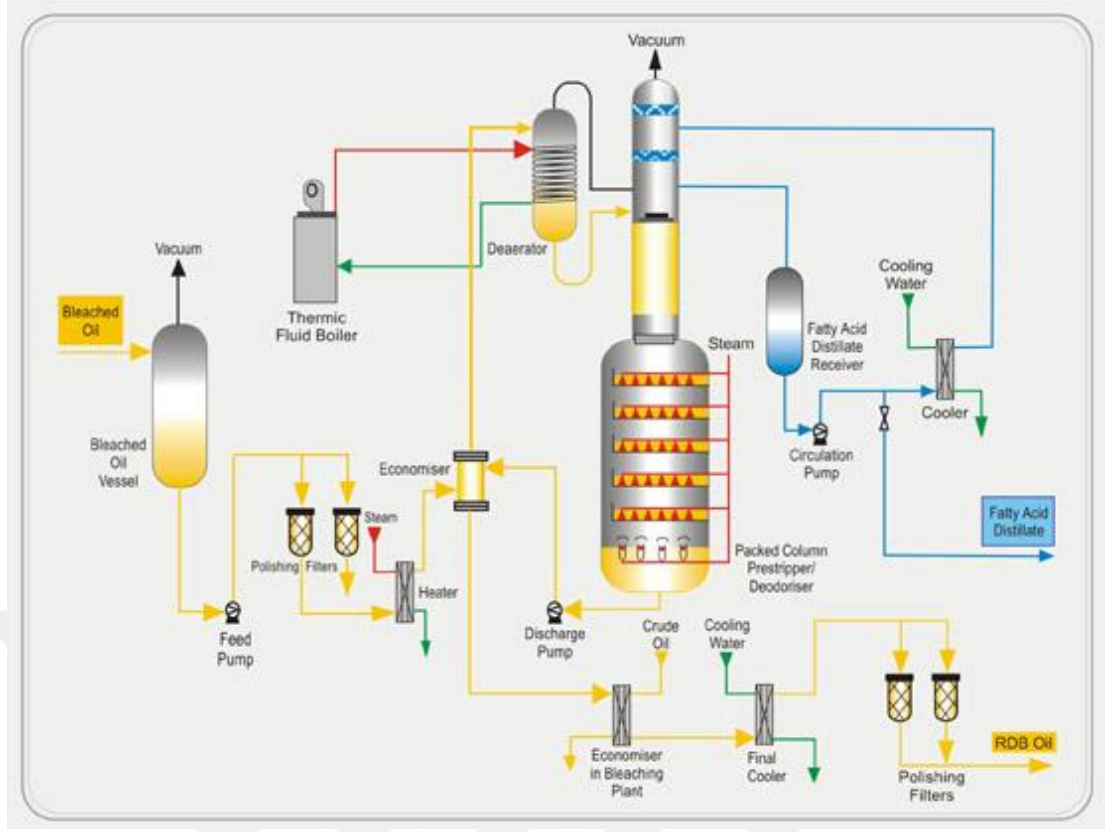
### **2.2.2.4. Vinterizasyon**

Rafinasyonun vinterizasyon basamağı sonunda yan ürün olarak vakslar oluşur. Bu aşamada yağlar, vakslardan arındırılmazlarsa deodorizasyon kademesinde yüksek sıcaklıklarda bozunma ürünlerinin oluşmasına, yağın kalitesinin azalmasına neden olurlar. Ayrıca soğuk havalarda yağ içinde katılaşılarak ortaya çıkıp görünümü bozarlar. Vinterizasyon kademesinde; stearinler (tri stearin) , vakslar (yağ alkolleri) uzaklaştırılır [19].

### **2.2.2.5. Deodorizasyon**

Ham yağ rafinasyonunda uygulanan son basamak deodorizasyondur. Bu işlem 220-240 °C sıcaklıkta, 3-5 mBar basınçta, yağın kütlece %0,5-1 (w/w) kadar kuru su buharı ile gerçekleştirilir ve uçucu bileşenler su buharı etkisi ile yağdan vakum hattına doğru sürüklenerek ayrılır [17].

Rafinasyonun deoderizasyon basamağı sonunda yan ürün olarak uçucu yağ asidi oluşur. Bu aşamada uçucu yağ asitleri, hidroperoksitler ve renk pigmentleri iyi bir şekilde uzaklaştırılmazlar ise yağın raf ömrünün azalmasına neden olurlar. Deodorizer destilat, bitkisel yağların deodorizasyonu sırasında oluşan ve içeriğinde SYA, tokoferoller, steroller, skualene, trigliseridler gibi değerli bileşenlerin bulunduğu oldukça zengin bir rafinasyon yan ürünüdür [24]. Deoderizasyon prosesi vakum altında distilasyonun yapıldığı Şekil 2.5. te bir örneğini görebileceğimiz rafinasyon basamağıdır.



**Şekil 2.4.** Deodorizasyon Prosesi [Bleached oil (ağartılmış yağ), Vacuum (vakum), Bleached oil vessel (ağartılmış yağ tankı), Feed pump (besleme pompası), polishing filters (parlatma filtresi), Steam (buhar), Heater (ısıtıcı), Economiser (ekonomizör), Thermic fluid boiler (buhar jeneratörü), Deaerator (gaz alıcı), Packed column prestripper deodoriser (hareketlendirmeli deodorizer kolonu), Discharge pump (tahliye pompası), Crude oil (ham yağ), Economiser in bleaching plant (ağartma ünitesi için ekonomizör), Cooling water (soğutma suyu), Final cooler (son soğutma), RDB oil (rafine deoderize ağartılmış yağ), Fatty acid distillate receiver (yağ asidi distilatı toplama kabı, circulation pump (sirkülasyon pompası)] [25].

Endüstriyel katkı maddesi, kozmetik ve ilaç hammaddesi olarak kullanılan deodorizer distilatının, içerdiği doğal antioksidan olan tokoferoller ve skualen seviyesinin yüksek olması yanında poliaromatik hidrokarbonları, pestisitleri ve dioksinlerinde mümkün olduğunca az olması değerini arttırmaktadır [3,26].

### 2.3. Yağ Asitleri Hakkında Genel Bilgi

Yağ asitleri, cinsine ve elde edildiği rafinasyon basamağına bağlı olarak değişmekle birlikte; genel olarak koyu renklidir, kütlece %40-80 (w/w) SYA içerir, bünyesinde sabunlaşmayan maddeler ve safsızlıklar barındırır. Tez konumuzu seçmemizin en önemli nedeni yan ürün olarak yağ asitlerinin içeriklerinin çeşitliliğidir. Nötralizasyon aşamasında oluşan sabunlu su yapışkan maddeler, su ve fosfolipit içerirken, deodorizasyon kademesinde oluşan distilat genel olarak SYA, tokoferoller ve steroller açısından zengindir [27].

Doğada bulunan ve yapıları bugüne değin açıklığa kavuşturulabilen yağ asitlerinin sayısı 200'den fazladır. Ancak bu doğal yağ asitleri yanında bunların çeşitli kimyasal tepkimelere uğramaları sonucu yapıları ile fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen farklı yağ asitleri de yağların yapısında bulunabilmektedir. Doğada bulunan bütün yağ asitlerinin sayı ve yapıları hakkında tam bir bilgiye sahip olmamakla birlikte özellikle yeni keşfedilen kimi yağ ham maddelerine bağlı olarak üzerinde yeni çalışılmaya başlanan yağlarda yapısal farklılık gösteren yeni yağ asitlerine rastlanmaktadır [28].

Yağ asitleri, doğal sıvı ve katı yağlar içinde esterler hâlinde bulunur. Yağ asitleri trigliseritlerin yapı taşlarını oluşturur. Bu nedenle yağların karakterleri sahip oldukları yağ asitlerine, bunların bulunma oranlarına ve bağlanma şekillerine göre değişmektedir. Kısa zincirli yağ asitleri oda sıcaklığında sıvıdır. 8'den fazla C içeren yağ asitleri, yapısına katıldıkları yağlara katılma özelliği kazandırır. Yağ asidi molekülünde karbon sayısı;

- 6'dan az ise "kısa zincirli",
- 6–10 arasında ise "orta zincirli",
- 10'dan fazla ise "uzun zincirli" yağ asidi olarak sınıflandırılabilir.

Yağ asitleri, doymuş veya doymamış alifatik mono karboksilik asitlerdir. Doğada bitkisel ve hayvansal kaynaklarda, 8-18 karbon atomlu (çift karbon sayılı) yağ asitleri en çok karşılaşılan yağ asitleri olmakla birlikte üzerine en çok çalışılan doymuş yağ asitlerinden kaprilik, kaprik, laurik, miristik, palmitik ve stearik asit, doymamış asitlerinden oleik, linoleik, linolenik, risinoleik ve erusik asitlerdir [29].

Yağ asitlerinin fiziksel özellikleri; karbon sayısı, doymamışlık derecesi, molekül ağırlığı, içerdiği diğer fonksiyonel gruplar gibi özelliklerine bağlı olarak değişirken, yağ asitleri esterleşmeyle de kendini birçok sektörde avantaj sağlayacak noktaya taşır [6,30].

Yağ asitlerinin metil ve etil esterlerinin erime noktaları, SYA'nin erime noktalarından yüksektir. Yağ asitlerinde doymamışlık derecesi arttıkça erime noktası düşerken; doymuş yağ asitlerinde ise karbon sayısı arttıkça erime noktası yükselir. Yağ asitlerinin metil ve etil esterlerinin kaynama noktası, SYA'nin kaynama noktalarından düşüktür [30].

Yağ asitlerinin, kaynama noktaları molekül ağırlıklarının artmasıyla artar. Bu nedenle bozunma reaksiyonları göz önüne alındığında uzun zincirli yağ asitlerinin, basınçlı düzenek olmadan distilasyonları mümkün değildir. Yağ asitlerinin metil ve etil esterlerinin viskozitesi, SYA'nin viskozitesinden düşüktür. Genel olarak yağ asitlerinin viskozitesi molekül ağırlıklarıyla birlikte artar [30].

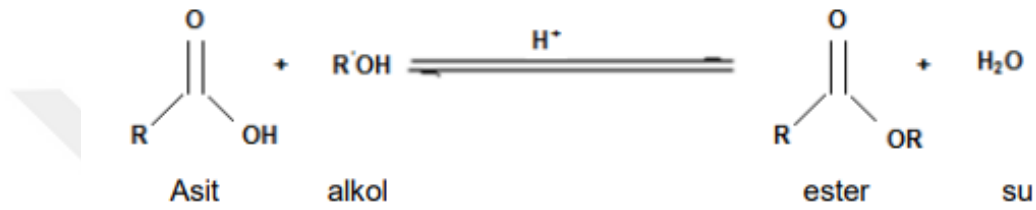
### **2.3.1. Yağ Asitlerinin Dünyada Ve Ülkemizdeki Yeri**

Ülkemizde 2014 yılında 2.741.000 ton yağlı tohum üretimi yapılmıştır. Aynı yıl ülkemizde ham yağ üretimi 755.000 ton olup; 3.097.000 ton yağlı tohum ve 1.583.000 ton ham yağ ithalatımız gerçekleşmiştir [31]. Ülkemizde 110 adet olan yağlı tohum işleme tesisinin kapasitesi 7,4 milyon ton/yıl iken, kapasite kullanım oranı % 60'dır. Öte yandan, 100 adet olan rafineri tesisinin kapasitesi 4 milyon ton/yıl, kapasite kullanım oranı %75'dir [11,32]. Yağın cinsine bağlı olarak değişmekle birlikte yağın yaklaşık %0,075 (w/w) ini YAUD olması ve ülkemizde yıllık 3 milyon tonluk yemeklik yağ rafinasyon miktarı bizi 2250 ton/yıl YAUD rakamına götürür.

### **2.3.2 Yağ Asitlerinin Esterleşmesi**

Esterler, karboksilli asitlerin –OH grubunun yerine –OR grubunun geçmesiyle oluşurlar ve adlandırılması karboksilli asit tuzlarına benzer şekildedir. –OR grubundaki alkil kısmı önce söylenir, daha sonra asidin isminin sonundaki –ik eki yerine –at eki getirilir.

Esterlerin çoğu hoş kokulu bileşiklerdir. Birçok çiçek ve meyvenin güzel kokusu, yapılarındaki esterlerden ileri gelir. Bunlardan pentil asetat (muz), oktil asetat (portakal), etil bütanoat (ananas) ve pentilbütanoat (kayısı) en çok bilinenler arasındadır. Doğal kokuların yapısı oldukça karışıktır. Örneğin bir armuda koku veren ester sayısının 53 den fazla olduğu bilinmektedir. Ester karışımları parfümeride ve yapay lezzet verici eldesinde kullanılmaktadır. Bir karboksilli asit ve bir alkol, asit katalizörlüğünde (genellikle HCl ya da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ısıtıldığı zaman, aşağıdaki denge tepkimesine göre ester ve suya dönüşür [33].



Şekil 2.5. Fischer Esterleşme Tepkimesi

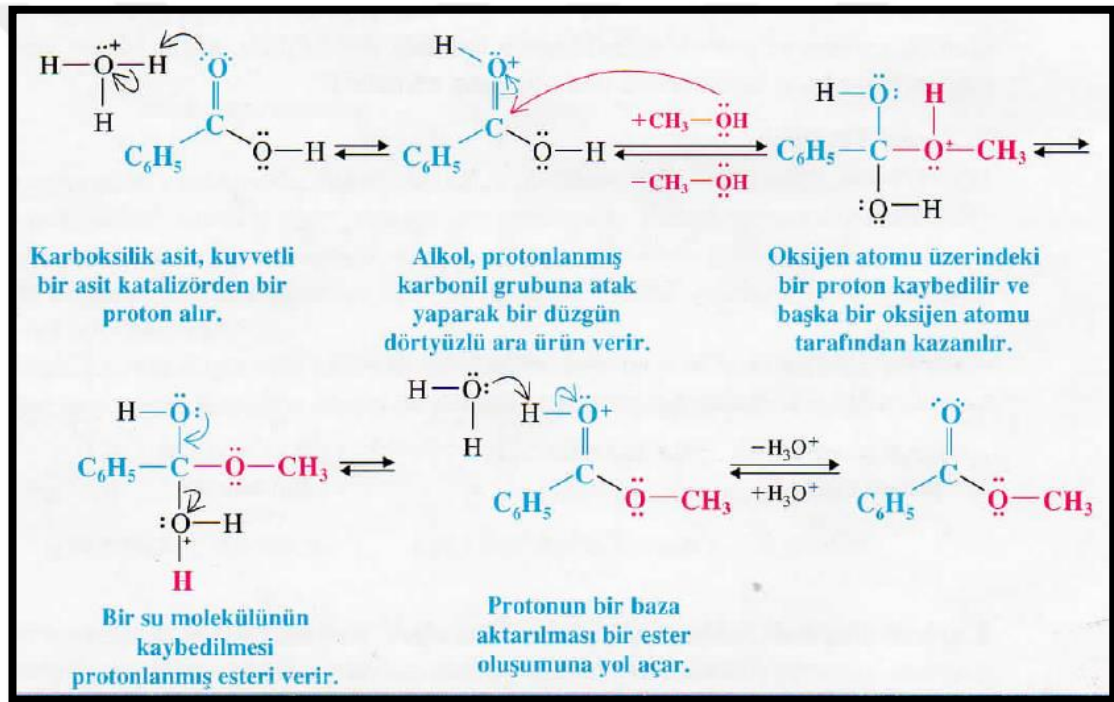
Emil Fischer tarafından geliştirildiğinden Şekil 2.6. da belirtilen tepkime Fischer esterleşme tepkimesi olarak bilinir. Tepkime bir dengeye göre gerçekleşir; ester verimini arttırmak için, yani dengeyi sağa kaydırmak için bazı önlemlerin alınması gerekir. Bunun birkaç yolu vardır. Bunlardan bir tanesi alkol ya da asitten hangisi daha ucuzsa onun miktarını daha fazla kullanmaktır. Diğer bir yol tepkime ortamında oluşan suyu uzaklaştırmaktır [34,35].

Esterleşme reaksiyonlarında genellikle homojen katalizörler kullanılır [36]. Örneğin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl gibi mineral asitler geleneksel homojen katalizörlerdendir. Homojen katalizörlerin reaksiyon ortamında hızlı çözünmelerine rağmen üründen kolayca ayrışmaması, korozyona, çevresel kirliliğe neden olması ve bir ayırma prosesine ihtiyaç duymalarından dolayı son zamanlarda heterojen katalizörlere ilgi artmaktadır [37,38].

Yağ asitlerinin kimya endüstrisindeki en önemli uygulama alanlarından biri yağ asidi esterlerinin üretimidir. Esterleşme, bir karboksilli asit ile bir alkolün katalizör varlığında reaksiyona girerek ester oluşturmasıdır. Esterler monohidrik ve

polihidrik alkollerle, etilen veya propilen oksitlerle, asetilen veya vinil asetatlarla yürütülen reaksiyonlarla elde edilirler [39].

Genellikle monohidrik alkoller olarak metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol ve 1-bütanol kullanılır. Polihidrik alkoller olarak ise genellikle etilen, propilen, dietilen ve polietilen glikoller, gliserin ve bazı karbohidratlar kullanılırlar. Poliollerle yapılan esterleşme reaksiyonları basit alkollerle yapılanlara göre daha karmaşıktır. Çünkü polioller yağ asitleriyle ya da esterlerle karışmazlar. İyi bir reaksiyon için 230-235 °C sıcaklık ve şiddetli karıştırma gereklidir. Buna karşın basit alkoller kullanıldığında daha hafif koşullarda çalışılır.



**Şekil 2.6.** Esterleşme Tepkime Mekanizması [40].

Esterleşme asit katalizli tersinir bir denge reaksiyonudur ve esterin yanında su da oluşur (Şekil 2.7.). Katalizör olarak genellikle yağın ağırlığının % 1-3 oranında sülfürik asit veya hidroklorik asit kullanılır.

Denge, çeşitli yollarla tamamlanma yönüne kaydırılır, yüksek mol oranlarında çalışıldığında, kütlelerin etkisi kanununa uygun olarak denge ürünler



lehinedir ve k tलेce %95'in üzerinde verim elde edilir. Kısa zincirli methanol, etanol gibi alkoller kullanıldığında su kendilinden faz farkı oluşturabilir. Orta uzunlukta zincir yapısına sahip olan ve suyla karışmayan alkoller kullanıldığında asit ve alkol stokiometrik oranda kullanılabilir. Su, toluen veya ksilen kullanılarak azeotropik distilasyonla ortamdan uzaklaştırılır. Uzun zincirli alkoller kullanıldığında suyun uzaklaştırılması, azeotropik distilasyonla, inert bir gazla dağıtılarak ya da reaksiyon vakum altında gerekleştirilerek yapılabilir [41].

#### 2.4. Endüstride Yağ Asidi Esterleri

Yağ asidi esterleri daha önce bahsettiğimiz gibi, yağ asitlerinin alkollerle olan reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Esterler yapısal özellikleri nedeniyle geniş kullanım potansiyeline sahip, dünyada üretilmesi ve tüketilmesi hızla artan önemli yağ kimyasallarıdır [42].

Doymamış yağ asitlerinin ift bağları gibi reaktif bölgeler, esterleri bir ok kimyasal sentezde kullanımlarına olanak sağlar. Doymamış esterler epoksidasyon ile polimer katkı maddesi veya sülfürizasyon ile makine yağı katkı maddesi olarak kullanılabilen bileşiklere dönüştürülebilirler. Metil esterler ise  $\alpha$ - s fonasyon reaksiyonu ile deterjan endüstrisinde yüzey aktif madde olarak sıklıkla kullanılır.

Esterlerin polarlığı, viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin az oluşu nedeniyle plastiklerde i ve dış yağlayıcı olarak kullanılması mümkün olmaktadır. Film oluşturabilme özellikleriyle esterler makine yağlarında katkı maddesi olarak kullanılır. Yumuşatıcı  zellikleri ise kozmetik endüstrisinde değerlendirilmektedir.

Esterler lipofilik ve hidrofilik kısımlarının oluşturulmasıyla yüzey aktif madde olabilme özelliğini kazanırlar. Bu  zellikleri yağ asidi esterlerinin, kozmetik, margarin, tekstil ve tarım endüstrilerinde kullanılmasını sağlar.

Uzun zincirli triailgliseroller, doğal yağ esterleridir. Orta zincirli triailgliserollerin ( $C_6 - C_{12}$ ),  zel metabolik davranışları vardır; daha kolay hidroliz olarak, uzun zincirli triailgliserolleri sindirip absorbe edemeyenlerde enerji kaynağı olarak kullanılırlar. Bir diğer örnek ise düşük kalorili diyetle kullanılan özel şeker esterleridir.

Yağ asidi esterlerinin çevreye dost oluşu piyasada gelişiminin önde gelen sebeplerindendir. Isıya dayanıklı yağ esterleri orman mühendisliğinde ve tarımda güvenle kullanılırlar. Ester ve türevleri, çamaşır yumuşatıcıların içinde bulunan ve ciddi bir ekotoksik olan kuarter amonyum klorürün yerine bir alternatif olarak düşünülmelidir.

Yağ asidi esterlerinden izopropil miristat ve izooktil stearat bu özellikleriyle kozmetik endüstrisinde yumuşatıcı olarak kullanılmaktadır. Gıda endüstrisinde emülgatör olarak kullanılmaktadır. Amerika gıda ve ilaç örgütü (FDA), bazı ester emülgatörleri, günlük ve limitsiz kullanılabilen maddeler sınıfına almıştır[7].

**Ticari Özellikleri:** Sanayi uygulamalarında özellikle konu işletmeler bazında ele alındığında her türlü kimyasal için depolamadan sevkiyata işletme maliyetinden üretim teknolojisine kadar pek çok unsur belirleyici olmaktadır, bu sebeple yağ asidi esterlerinin yağ asitleri yanında ticari olarak tercih edilebilirliği ile ilgili avantajlarını şu başlıklar altında değerlendirmek gerekebilir [41].

1) Enerji: Yağ asidi esterlerin üretimi, yağ asidi elde etmek için katı ve sıvı yağların parçalanması prosesinden çok daha az reaktör sıcaklığı ve basıncı gerektirir.

2) Cihaz Donanımı: Yağ aside esterleri korozif değildirler ve daha düşük işletme basıncında ve sıcaklığında üretilirler. Bu yüzden karbon çeliğinden yapılmış cihazlar kullanılabilir. Yağ asitleri koroziftirler ve dayanıklı paslanmaz çelik cihazlar gereklidir.

3) Ürün Olarak Daha Konsantre Gliserin: Transesterifikasyon sonucunda ürün olarak konsantre gliserin oluşur. Katı yağların ayrılması prosesinde elde edilen gliserinin %80'i sudur, dolayısıyla daha çok enerji harcanır.

4) Distilasyon: Esterler düşük kaynama noktalarından dolayı distilasyonları daha kolay gerçekleştirilir.

5) Kimyasal Ara Ürünler Olarak Bazı Uygulamalarda Yağ Asitlerinden Üstün Olmaları: Alkanolamid üretiminde esterler %90 saflıktaki süper amidleri üretebilirler. Yağ asitleri ise ancak %65-70 saflıktaki amidleri üretebilirler.

6) Taşınmasının Kolay Oluşu: Kimyasal kararlılıklarından ve korozif olmama özelliklerinden dolayı esterler, yağ asitlerinden çok daha kolay taşınırlar.

#### **2.4.1. Yağ Asidi Esterlerinin Endüstriyel Üretimi**

Esterleşme için kullanılan iki yöntem vardır. Bunlar kesikli ve sürekli proseslerdir. Kesikli prosesle esterleşmede, reaksiyon denge reaksiyonu olduğundan yüksek ester verimi elde etmek için oluşan su sürekli olarak uzaklaştırılır. Sürekli proses teknolojisi; aşırı ısınmış metanol buharının absorpsiyonunun ve metanol-su karışımının desorpsiyonunun aynı anda oluşmasıyla gerçekleşen esterleşme reaksiyonu prensibine dayanır. Sürekli esterleşme süreci kesikli prosesden daha üstündür. Sürekli süreçte daha kısa zamanda ve daha az metanol fazlası kullanılarak aynı miktarda yüksek ester verimine ulaşabilmektedir. Bu süreç, spesifik yağ asitlerinden ester üretiminde tercih edilen bir yöntemdir [43].

#### **2.4.2. Yağ Asidi Esterlerinin Başlıca Kullanım Alanları**

Yukarıda teknik ve ticari özellikleri açısından baktığımız yağ asidi esterleri pek çok kimya endüstrisinde, özelliklerine uygun olarak kullanım alanı bulabilmektedir. Aşağıda ticari önemi olan esterlerin kullanıldıkları sektörler ve kullanım amaçlarına yönelik birkaç örnek bulunmaktadır (şekil 2.8). [41], [44].

**Reçine, plastik ve kaplamalarda kullanılan yağ asidi esterleri;** ticari olarak kullanılan birçok polimerik maddenin üretimi esterlere dayanmaktadır. Akriyatlar, methakriyatlar, vinil asetat gibi doymamış esterlerden vinil polimerler üretilmektedir. Yüksek çözücü gücünden dolayı etil, izopropil, bütil, izobütil, amil ve izoamil asetatlar; selüloz nitrat ve diğer vernikli kaplama tiplerinde kullanılmaktadır. Dialil ftalat alil termosetil reçinelerini elde etmek için kullanılan monomerdur.

**Yağlayıcı olarak kullanılan yağ asidi esterleri;** günümüzde bitkisel ve hayvansal yağlar petrol hidrokarbonlarının yerini almaktadır. Sıcaklıkla viskozite değişiminin az oluşu nedeniyle neopentil poliol esterleri, turbo jet motor yağı olarak petrol

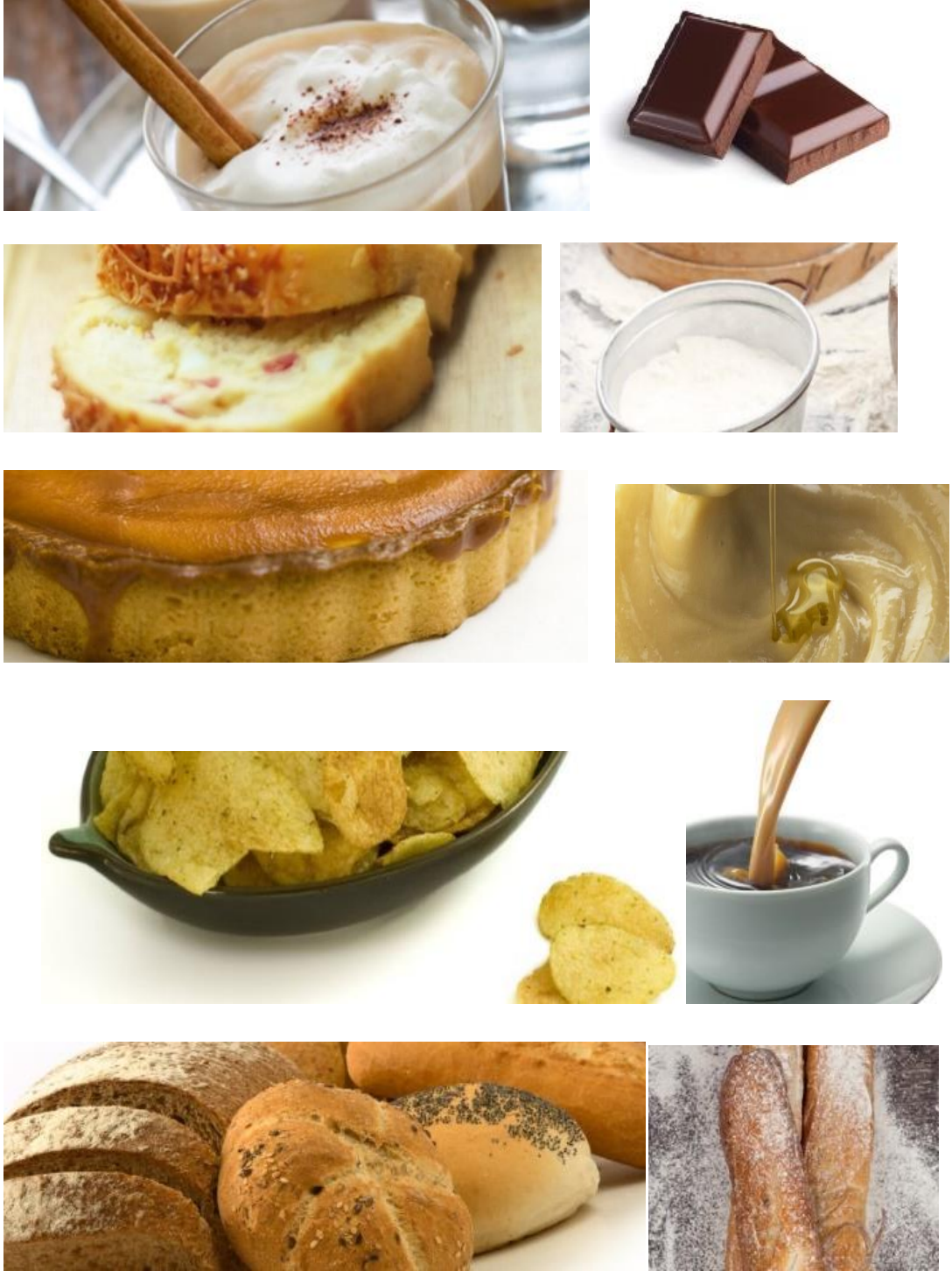
ürünlerinin yerine kullanılmaktadır. Doğal katı yağlar, sıvı yağlar ve vakslar şeklinde bulunan esterler eski zamanlardan beri yağlayıcı olarak kullanılırlar. Petrol kökenli yağlayıcılar, uçak pervaneleri ve turbo jet uçak motorları için uygun değildirler. Bunun nedeni, uçak pervanelerinin ve turbo jet uçak motorlarının geniş iklimsel koşullar altında kullanılması ve iç motor sıcaklıklarının yüksek olmasıdır. Alifatik esterler turbo jet motor yağlayıcıları için ana bileşen olarak kullanılırlar. Çünkü bunların sıcaklığa bağlı viskozite değişim hızları göreceli olarak düşüktür ve sıvı aralıkları geniştir [41].

**Kozmetik, gıda, ve sabun endüstrilerinde kullanılan yağ asidi esterleri;** Bu alanda ester kullanımı plastik sektörüne kıyasla daha düşüktür, ama ekonomik ve estetik özellikleri göz ardı edilemez. Bütirat, izobütirat, izovalerat, kaprolat ve kaprilatlar tatlandırıcı olarak kullanılır. Ayrıca etil, amil ve geranil bütirat parfümeride kullanılır [45].

**İlaç Endüstrisinde kullanılan yağ asidi esterleri;** fiziksel olarak inert yapıda olmalarına rağmen esterler ilaç yapımında yaygın olarak kullanılır. Lokal anestezi madde olan benzokain; p-aminobenzoik asitlerin etil esterleridir. Ayrıca izoamil ve metil valeratlar ve stearatlar, salisilatlar bu sektörde kullanılmaktadır [44,46].

**Çözücüler ve Plastikleştiriciler;** Esterlerin en büyük kullanım alanları çözücü ve plastikleştiricilerdir. Düşük esterler lake, boya ve vernik alanlarında; yüksek esterler ise plastikleştiricilerde kullanılır [46].

**Parfümler, Tatlandırıcılar, Kozmetik Ürünleri ve Sabun;** Çözücü ve plastikleştirici olarak kullanılan ester miktarıyla karşılaştırıldığında, tat ve kokuyu geliştirmek için kullanılan ester miktarı azdır. Fakat ekonomik ve estetik açıdan önemlidir. İzopropil, benzil, oktil, geranil, linalil parfümlerde önemli katkı iken, etil, izobütil, amil ve izoamil asetatlar sık sık tatlandırma bileşenleri olarak kullanılırlar. Bütirat, izobütirat, izovalerat ile kaprilatlar tatlandırıcı olarak kullanılırlar. Ayrıca etil, amil ve geranil bütirat parfümeride kullanılır. İzamil ve metil valeratlar ve stearatlar, p-amino benzoatlar ve salisilatlar kozmetikte geniş olarak kullanılırlar.



**Şekil 2.7. Gıda sektöründe ticari olarak üretilen, emülgatör olarak kullanılan piyasadaki ürünlere birkaç örnek. (Yağ asitlerin mono ve di gliseridlerin asetik asit, laktik asit, sitrik asit, tartarik asit, asetil tartarik asit, monovedi tartarik asit, asetil ve tartarik asit karışımlarının, esterleri ve yağ asitlerinin poligliserol, propan-1,2- diol esterleri) [47].**

## 2.5. Çalışmanın Önemi ve Literatürden Örnekler

**Şimşek V.**, çalışmasında esterleşme reaksiyonunda yüksek ve sürdürülebilir aktivite verecek asidik katalizörlerin sentezlemiş ve %82 laurik asit dönüşümü tespit edebilmiştir. Ürün olarak endüstride yaygın kullanım alanı bulan ester gruplarından olan monoasetin, diasetin ve triasetin elde edilmiştir [48].

**Jiang ve arkadaşları**, moleküler distilasyon yöntemini kullanarak üzüm çekirdeği yağının deodorizer destilatından tokoferol ve serbest yağ asitlerini geri kazandıkları çalışmalarında; öncelikle deodorizer destilatı esterleştirmişler daha sonra da sterollerini, asetonla 5 °C'de 3 saat süresince kristallendirerek uzaklaştırmışlardır. Moleküler distilasyonda ilk fraksiyonda 50 °C ve 2.66 Pa'da hidrokarbonları, ketonları ve aldehitleri, ikinci fraksiyonda 100-110 °C ve 5.32 Pa'da ise serbest yağ asitleri metil esterlerini %90'ın üzerinde toplamışlardır. 200-230 °C ve 2.66 Pa basınçta ise tokoferoller %35 oranında zenginleştirilmiştir [49].

**Verleyen ve arkadaşları** mısır, kanola, ayçiçeği ve soya gibi farklı bitkisel yağların dedodorizer destilatlarının gaz kromatografi ile karakterizasyonu üzerine bir karakterizasyon çalışması gerçekleştirmişlerdir. Çalışmaları kapsamında sabunlaşma reaksiyonlarını tokoferol, sterol, skualene ve trigliserid içerikleri açısından karşılaştırmışlardır. [24].

**Carmona ve arkadaşları** ayçiçeği deodorizer destilatı içerisinde bulunan sterol bileşenlerinin ekstraksiyonu konusunda yapmış oldukları çalışmada öncelikle deodorizer destilatı metanol ortamında esterleştirmişler ardından da su ile yıkamışlardır. Farklı sıcaklık derecelerinde ve bekleme sürelerinde bekletilen ürünü ise n-hekzan ile muamele ederek yüksek saflıkta sterol elde etmişlerdir [50].

**Morales ve arkadaşları** n- butanol ile oleik asit esterleşme reaksiyonunu kendi hazırlamış oldukları sülfolanmış polistirene modifiye edilmiş mezogözenekli organosilika üzerinden gerçekleştirmişlerdir. Tüm katalitik testler, sıcaklık ve basınç kontrollü otoklav reaktörde gerçekleştirilmiştir. 115 °C reaksiyon sıcaklığında, 1:1,2 24 asit/ alkol molar oranında ve kütlece % 2'lik katalizör miktarında deneyler yapılmıştır. Ayrıca reaksiyon sıcaklıkları 100 ve 135 °C ile molar oranları 1:1 ve

1:1,4 asit / alkol olarak değiştirilerek de reaksiyonlar denenmiştir. En iyi oleik asit dönüşümüne (% 92), 135 °C ve 1:1,4 asit/ alkol molar oranında ulaşıldığı görülmüştür. Ayrıca SAC- 13 ve Amberlit- 15 katalizörleri referans alınarak 115 °C ve 1:1,2 asit/ alkol molar oranında, kütlece % 2 katalizör varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda; araştırmacılar tarafından hazırlanan katalizörün ticarilere kıyasla daha iyi (% 82) oleik asit dönüşümü verdiği görülmüştür [51].

**Marchetti ve arkadaşları**, oleik asitin esterleşme reaksiyonu için farklı heterojen katalizörler ve farklı alkol çeşitlerini karşılaştırdıkları çalışmalarında; reçineler, zeolitler ve enzimler varlığında alkol olarak etanol, 1-propanol, 2-propanol, ve butanolü kullanmışlardır. Deneyler 55 °C sıcaklıkta, alkol/asit molar oranı 6,13:1 ve katalizör miktarı sırayla kütlece %3, %2,6 ve %2,24 olarak gerçekleştirilmiştir [52].

**Candemir**, çalışmasında basınç ve sıcaklık en önemli parametre olarak bulunmuş, optimum noktaya 52 °C 'lık sıcaklık, 104.8 bar'lık basınç ve 180 dakikalık esterleştirme süresinde ulaşmıştır. "squalene" için tek kademedeki ulaşılan saflık derecesi ise yaklaşık % 74 olarak tespit edilmiştir [53].

**Nigiz**, çalışmasında tek basamaklı reaktif ayırmanın yapıldığı bir membran reaktörde kullanılmak üzere yüksek dayanıma ve su tutma kapasitesine sahip çapraz bağlı polivinil alkol (PVA) membranı üretilmiş ve modül olarak kesikli reaktörde kullanılmıştır. Etanol ve propiyonik asit arasında Amberlit IR120 katalizörü eşliğinde gerçekleşen esterleşme reaksiyonunda membran modül eklenen kesikli reaktör ve klasik kesikli reaktörün asit dönüşüm sonuçları karşılaştırılmış, membranın klasik kesikli sistemde yaptığı dönüşüm iyileştirmesi değerlendirmişlerdir [54].

**Kasim ve arkadaşları**, soya yağı deodorizer destilatından tokoferollerin ve fitosterollerin ekstraksiyonu çalışmada deodorizer destilatı, öncelikle Soxhlet ekstraksiyonu ile polar ve apolar olmak üzere iki ayrı faza ayrılmış ardından da soğuk sabunlaştırma yöntemi uygulanmıştır. Başlangıçta %9.13 tokoferol, %9.75 serbest fitosterol içeren hammaddenin, uyguladıkları işlem sonrasında içeriğinin; %38 tokoferol ve %55.51 fitosterol olduğunu tespit etmişlerdir [55].

**Martins ve arkadaşları**, bitkisel yağların deodorizer destilatlarından serbest yağ asitlerinin ekstraksiyonu üzerine yaptıkları çalışmada; soya, ayçiçek ve kanola yağlarının deodorizer destilatlarını 100-180 °C'de, 1.5-23 g/dak.'lık akış hızında besleyerek elde ettikleri buhar fazındaki tokoferol ve SYA içeriğini gözlemlemişlerdir. Denemelerinin sonucunda %57.8 SYA ve %8.97 tokoferol içeren bir hammaddeyi 160 °C sıcaklıkta ve 10.4 g/dak. akış hızında %6.4 SYA ve %18.3 tokoferol içerecek değerlere getirebilmişlerdir [56].

**Lin ve Köseoğlu**, ön işlem uygulamadan kullandıkları deodorizer destilat numunesinden sterollerin ekstraksiyonunu farklı sıcaklıklarda ve farklı çözücüler kullanarak kristalizasyon yöntemiyle uzaklaştırmayı hedeflemişlerdir. Farklı parametreler için yapmış oldukları denemeler sonucunda en iyi sonuçlara -20 °C'de 24 saatlik uygulamada ve 3:1 çözücü-hammadde karışımında, santrifüjleme, filtrasyon ve iki kademeli yıkamadan sonra ulaşmışlardır [57].

**Yang ve arkadaşları**, soya yağı deodorizer destilatının moleküler distilasyonu sonucunda elde ettikleri atıktan fitosterollerin geri kazanılması üzerine yaptıkları çalışmada fitosterollerin yapısının ve saflıklarının belirlenmesinde tercih ettikleri yöntemler; gaz kromatografi, kütle spektrometresi ve FT-IR kullanılmıştır. En iyi kristalizasyon değerlerine çözücü olarak aseton ve etanolün hacimce 4:1 oranındaki karışımını kullandıklarında ulaşmışlardır. Bu koşullarda saflık %91.82, verim ise %22.95 olarak gözlemlenmiştir [58].



## 2.6. Taguchi Deneysel Tasarım Metodu

Deneysel Tasarım yönteminin ilk uygulaması, İngiliz istatistikçisi A. Ronald FISHER tarafından 1920'li yıllarda tarım ürünlerinin gübre verimliliğini artırmak için çalışılmıştır [59]. Bu yöntemin ardından da faktöriyel analiz kavramı doğmuş ve deneysel tasarımın gelişme sürecinde bu teknikler Japon istatistikçiler tarafından hayata geçirilmiştir. Böylece düşük maliyette ve yüksek kalitede üretim sağlayabilmek için deneysel tasarım yöntemleri geliştirilmiştir. Daha sonra Profesör Genichi Taguchi (Şekil 2.9.), hedeflenen kalitenin tasarım aşamasında başlaması gerektiğini ifade etmiştir [60,61]. Taguchi'nin geliştirmiş olduğu kalite sistemi 1950'li yıllarda savaş sonrası Japonya'nın telefon sistemi üzerinde uygulanmış ve son derece başarılı olmuştur [62,63].



Şekil 2.8. Genichi TAGUCHİ (1924- 2012)

Taguchi yöntemi, maliyetleri en düşük seviyede tutup en az deney yapma prensibine dayanmaktadır [64]. Bu yöntem hem ürünlerin kalitesinin iyileşmesinde etkili olur, hem de kaliteye ulaşmada çok daha az deneme ile daha iyi sonuç alma imkanını vermektedir [65,66].

Taguchi metodu, kontrol edilebilen faktörlerin düzeylerinin en uygun kombinasyonunu seçerek deneme sayısını en aza indiren bir deneysel tasarım metodudur [66]. Taguchi deneysel tasarım metodu özellikle sistematik değerlendirmelerin optimizasyon çalışmaları için kullanılan bir uygulamadır [67].

Çok değişkenli bir deney programı uygularken, bir faktör değiştirilirken diğer faktörler sabit tutulur [68]. Ortogonal diziler faktör seviyelerini, sırayla değiştirmek yerine aynı anda aynı uygulamada değiştirmektedir.

Sanayi uygulamalarında Taguchi tasarım metodunun kullanılmasının amacı, maliyet açısından etkin kontrol edilebilen değişkenlerin daha az denemeyle belirlemektir. Sağladığı bu büyük tercih edilebilirlik sebebiyle Taguchi tasarımını birçok sektöründe özellikle imalat uygulamalarında görmektedir [69].

Bu metod; kalitenin tasarlanıp proseste uygulanabilmesinin yanı sıra bunu en az maliyetle yapılabilmesini öngörmektedir [65,70]. Taguchi metodu, tasarımın ve özellikle performansın maliyete etkisinin yüksek olduğu kalite sistemlerinin tasarımı için kullanımı vazgeçilmez bir uygulamadır. Bu yöntem kullanılarak yapılacak optimizasyonlar 8 adımda gerçekleştirilir [71].

1. Değerlendirilecek parametrelerin belirlenmesi
2. Bu parametrelere ait seviyelerin ve mümkün olan iç etkileşimlerin belirlenmesi
3. Uygun ortogonal dizisinin belirlenmesi
4. Ortogonal diziye dayanarak deney sonuçlarının metoda uyarlanması
5. Performans istatistiklerinin hesaplanması
6. Performans karakteristikleri kullanılarak sonuçların varyans analizi ile değerlendirilmesi
7. Optimum seviyelerin seçilmesi
8. Sonuçların doğrulanması

Taguchi tasarımında optimizasyon kriteri olarak performans istatistiği (S/N) kullanılmaktadır. En büyük – en iyi, nominal – en iyi ve en küçük – en iyi olmak üzere üç çeşit performans istatistiği vardır. Çalışmamızda deneylerden elde edilen asitlik değerleri başlangıç asitlik değeriyle oranlanarak reaksiyon verimi üzerinden S/N değerleri, en yüksek verime ulaşma hedefiyle en büyük en iyi (the bigger the better ) performans istatistiği S/N baz alınarak hesaplanmıştır.

$$S / N_L = -10 \text{Log} \left[ \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{1}{Y_i^2} \right]$$

Burada;

S/N<sub>L</sub> : Performans istatistiği

n : Bir deney kombinasyonunda yapılan tekrar sayısı

Y<sub>i</sub> : i. deneyin performans istatistiğidir.

S/N'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Optimum şartlara karşılık gelen performans değeri aşağıdaki modelden yararlanılarak tahmin edilebilir.

$$Y_t = \mu + X_i + e_i$$

Burada;

μ : Performans değerinin genel ortalaması,

X<sub>i</sub> : Deneydeki parametre-seviye kombinasyonun sabit etkisidir.

e<sub>i</sub> : i. deneydeki rastsal hata

Deneysel sonuçlara bağlı olarak hesaplanan bu Y<sub>t</sub> değeri bir nokta tahminidir.

Dolayısıyla yapılan doğrulama deneylerinin sonuçlarının anlamlı olup olmadıklarını belirleyebilmek için belirli bir hata seviyesinde güven aralığı oluşturulmalıdır.

Seçilen hata seviyesindeki güven aralığını ise, aşağıdaki bağıntısıyla hesaplanır [65].

$$\mu \pm \sqrt{F_{\alpha;1,DF_{MSe}} MS_e \left[ \frac{1+m}{N} + \frac{1}{n_i} \right]}$$

Burada;

F : Tablo değeri,

α : Hata seviyesini,

DF<sub>MSe</sub> : Hata kareler ortalamasının serbestlik derecesi toplamını,

m : Ortalama tahmininde kullanılan parametrelerin serbestlik dereceleri

n<sub>i</sub> : Yapılan doğrulama deneylerinin tekrar sayısını göstermektedir [72].

### 2.6.1. Taguchi Metoduyla Oluşturulan Deney Planı

Bu çalışmada L16 ortogonal dizisi (Tablo 2.3.) ile esterleşme reaksiyonu tek kademeli olarak tasarlanmış ve etkinliği düşük iki parametrenin optimum şartları sabit tutularak etki değeri yüksek üç parametre ile L9 ortogonal dizisi üç kademeli esterleşme için tekrar belirlenerek optimizasyon çalışması deney planı oluşturulmuştur (Tablo 2.4.).

**Tablo2.3.** L16 Ortogonal Dizisi Parametre ve Seviyeleri

Deney No	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

**Tablo2.4.** L9 Ortogonal Dizisi Parametre ve Seviyeleri

Deney No	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	2
5	2	2	2
6	2	3	1
7	3	1	3
8	3	2	1
9	3	3	3

## 2.6.2. Taguchi Metoduyla İlgili Literatürden Örnekler

**Sağlam, M.** çalışmasında Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak sementasyon çeliğinin teğetsel silindirik taşlama yöntemi ile işlenmesinde kesme parametrelerinin ortalama yüzey pürüzlülüğü, titreşim ve talaş kaldırma oranı üzerindeki etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Bu çalışmada 6 parametre ve 3 seviye seçilerek, L18 Ortogonal dizinleri kullanılarak 216 deneme yapmak yerine 27 deneme yapmıştır [73].

**Abalı ve arkadaşları,** çalışmalarında dolomit cevherinin hidroklorik asit çözeltisinde çözünmesinin optimum olduğu koşulları belirlemek için Taguchi yöntemini kullanmıştır. Deneyde 5 parametre belirlenmiş ve her bir parametreye karşılık gelen 5 farklı seviyeyi incelemek için 3.125 deneme yapılarak ulaşılabilecek sonuçlara, L25 ortogonal dizi ile 25 deneme yaparak ulaşılmıştır [74].

**Özekmekçi, M.** çalışmasında propiyonik asit katkılı ortamda gerçekleştirilen üretimin uygun proses koşullarının belirlemiş, optimizasyon çalışmasında 4 parametre ve 4 seviye seçilerek, L16 Ortogonal dizinleri kullanılarak 256 deneme yapmak yerine 27 deneme yapmıştır [75].

**Keskin, F.Ş.** çalışmasında harç içinde agrega olarak kullanılmak üzere perlit ve taban külünün kullanılabilirliği ve geri dönüşümü araştırılmıştır. Bu amaçla, deney sayısını azaltmak için bir L9 ortogonal dizi ile Taguchi metodu kullanılarak 27 deneme yapmak yerine 9 deneme yapılmıştır. Varyans analiz metodu (Anova) kullanılarak, kontrol faktörlerinin harcın karakteristik performansı üzerindeki önem seviyeleri belirlenmiştir [76].

**Bayrak ve arkadaşları** çalışmalarında ham manyezitin glukonik asit çözeltilerinde çözündürülmesinin Taguchi metoduna göre optimizasyonu incelenmiştir. Taguchi'nin "En yüksek-en iyi" performans istatistiği uygulanarak maksimum manyezit dönüşümünün gerçekleştiği optimum şartlar belirlenmiştir. L16 ortogonal dizinleri kullanılarak 625 deneme yapmak yerine 16 deneme yapılmıştır [77].

**Karakaş İ.H.**, çalışmasında Taguchi metodunu kullanarak, sulu çözeltilerde kükürt dioksit gazı ile üleksitten borik asit ve sodyum sülfid üretiminde en uygun çalışma şartlarının belirlerken, L9 ortogonal dizi ile 27 deneme yapmak yerine 9 deneme yaparak optimum şartları belirlemiştir [78].

**Ünal M.**, çalışmasında nitrik asit çözeltisi içinde, simitsonit cevherindeki çinkonun çözünme koşullarının optimizasyonu Taguchi metodu yardımıyla belirlenmiştir. Çalışmanın optimum koşulları belirlemek için Taguchi' nin geliştirdiği standart deney planlarından, 5 parametre ve 5 seviyeli L25 ortogonal deney tasarım planı seçilmiştir [79].

**Bingöl S.M.** sülfürik asit yerine karbondioksit kullanılarak daha ekonomik ve daha çevre dostu bir metotla kolemanitten borik asit üretmeyi amaçladığı çalışmasında; Bursa Kestelek'ten temin edilmiş kolemanitin karbondioksit basıncı altında çözündürülmesinin optimizasyonu "Taguchi Metodu" kullanılarak incelenmiştir. Deneylerinde Taguchi L16 dizisini kullanarak optimizasyon için 625 yerine 16 deney yaparak hedeflenen üretim sonuçlarını tespit edebilmiştir [80].

**Abalı ve arkadaşları** çalışmalarında magnezitin, sülfürik asit çözeltisinde çözünmesinin optimum koşullarını belirlemek için Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Deneyde Optimizasyon çalışmaları için 5 parametre ve 5 farklı seviyeyi incelemek amacıyla 3.125 deneme yapmak yerine, L25 Ortogonal dizisini kullanarak 25 deneme yapılmıştır [81].

**Abalı ve arkadaşları** çalışmalarında kolemanit cevherinin asetik asit çözeltisinde çözünmesini Taguchi yöntemi ile belirlemiştir. Deneyde Optimizasyon çalışmaları için 5 parametre ve 5 farklı seviyeyi incelemek amacıyla 3125 deneme yapmak yerine, L25 Ortogonal dizisini kullanarak 25 deneme yapılmıştır [82].

**Savaşkan ve arkadaşları** çalışmalarında ince sert seramik kaplı matkap uçlarının performans optimizasyonu incelemiştir. Deney sonuçlarının değerlendirilmesinde varyans analizi ve sinyal/gürültü oranı kullanmış, deneyler ise Taguchi L9 dizisini kullanmışlardır. Tam faktöriyel deney tasarımında gereken deney sayısının sadece

üçte biri ile (27 yerine 9 deney) hedeflenen sonuçların elde edilmesi mümkün olmuştur [83].

**Mezarciöz ve arkadaşları** çalışmalarında Taguchi ortogonal dizayna göre süprem kumaşların patlama mukavemeti değerinin optimizasyonunu gerçekleştirmiştir. Taguchi tasarımına göre deneyler, L9 ortogonal dizaynına göre 9 adet deneme ile gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarının değerlendirilmesinde varyans analizi ve sinyal/gürültü oranı kullanılmıştır. Tam faktöriyel deney tasarımında gereken deney sayısının sadece üçte biri ile (27 yerine 9 deney) hedeflenen sonuçların elde edilmesi mümkün olmuştur [84].

**Acaralı ve Çifte** çalışmalarında inşaat ve kimya sektöründe kullanılan su bazlı boyaların çeşitli katkı maddeleri ile fiziksel özelliklerinin geliştirilmesini ve optimizasyonunu çalışmışlardır. Deneylerinde Taguchi L9 dizisini kullanarak optimizasyon için 27 yerine 9 deney yaparak hedeflenen sonuçların elde edilmesi mümkün olmuştur [85].

**Eşma ve arkadaşları** çalışmalarında; TIG (gazaltı tungsten ark) kaynagında, kaynak parametrelerinin (kaynak hızı, kaynak akımı, gaz akış hızı, ark sıçrama boşluğu) kaynak dayanımı üzerine etkileri gösterilerek Taguchi Kalite Kontrol yönteminin en yüksek en iyi kalite karakteristiği ile 4 mm kalınlığındaki AISI 304 paslanmaz sac için elde edilen optimum kaynak parametrelerini tespit etmişlerdir [86].

Bu çalışmada ise ayçiçek yağı ucucu distilatı (AYUD), mısır yağı ucucu distilatı (MYUD) ve zeytin yağı ucucu distilatının (ZYUD) ilk olarak; 5 parametre ve 4 seviye için Taguchi L16 dizisini kullanarak tek kademeli esterleşme reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi ve numunelerin asit sayısındaki düşüşün yüzdesiyle parametre etkilerinin minitab programı kullanılarak tespit edilmesi; ardından etkinliği daha yüksek olan üç parametre ile 3 parametre ve 3 seviye için Taguchi L9 dizisini kullanarak üç kademeli esterleşme reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi, parametre etkilerinin tespit edilmesi böylelikle ayçiçek yağı etil esteri (AYEE), mısır yağı etil esteri (MYEE) ve zeytin yağı etil esteri (ZYEE) üretiminin optimizasyonunun yapılması amaçlanmıştır.





### 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Uyguladığımız deneysel çalışmada, bitkisel yağ rafinasyonu deoderizasyon aşaması yan ürünü olan YAUD'nın esterleşme reaksiyonunun optimizasyonu yapılmıştır. Ayçiçeği, mısır ve zeytin yağı uçucu distilatı kullanılmıştır.

#### 3.1. Materyal

Bu çalışma boyunca kullanılan AYUD (EK.A.) ve MYUD (EK.B.) Manisa OSB'de kurulu olan YONCA Yağ Firmasından tedarik edilmiş, ZYUD (EK.C.) zeytin yağı rafinasyonu yapan bir firmadan satın alınmıştır. Etil alkol ve sülfürik asit Merck marka olup satışının yapıldığı firmadan temin edilmiştir.

#### Gerekli kimyasallar:

- Etanollü potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit çözeltisi (0.1 N, ayarlı).
- Fenolftaleyn (%1'lik)
- Etanol-Dietileter karışımı (1:1,v/v)

#### 3.2. Yöntemler

##### 3.2.1. Yağlarda Serbest Asit Sayısı Tayini

İlk olarak kullanacağımız yağ asitlerinin farklı cinslerinin asit değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir; bunun için TSE nin 'Hayvansal Ve Bitkisel Yağ Türevleri / Asit Sayısı Tayini' analiz metodu kullanılarak asit değerleri belirlenmiştir. Asit değeri 1g yağ içindeki serbest yağ asitlerini nötralize etmek için gerekli potasyum hidroksitin mg sayısıdır [87].

#### Metot:

- Öncelikli olarak analiz edilecek yağ numunesinden 250 ml hacimli erlenmayere 1-10 g aralığında örnek tartılır.
- Daha sonra tartılan örnek üzerine etanol dietileter karışımından 50-100 ml eklenir. Karıştırma işlemi ile yağ ve yağ asitlerinin çözünmesi için 1 dk çalkalanır.
- 3-4 damla fenolftaleyn damlatılır.
- Bürete konan 0.1 N etanollü hidroksit ile kalıcı pembe renk elde edilene kadar titrasyon yapılır ve sarfiyat kaydedilir.

## Hesaplamalar:

$$SYA = V/\text{Örnek ağırlığı} \times 2.82 \text{ (\%oleik asit cinsinden)}$$

$$AS = V/\text{Örnek ağırlığı} \times 5.6 \text{mg potasyum hidroksit g/g yağ}$$

SYA: Serbest Yağ Asitliği

AS: Asit Sayısı

V: Sarfiyat

### 3.2.2. Yağlarda Esterleştirme Reaksiyonu

Asit sayısı belirlenen yağlarımız 1. deney programında (Taguchi deneysel tasarım metodu L16) belirtilen reaksiyon şartları dahilinde esterleşme reaksiyonları gerçekleştirildi (Şekil 3.1.). Reaksiyon sonunda oluşan su fazı ayrıldı ve yağ asidi metil esterlerinin asit sayısı tayini ile asit sayıları belirlendi (Şekil 3.2.). Numunelerin başlangıç asit sayılarına oranla elde ettiğimiz esterlerin asit sayılarındaki azalma ile esterleşme reaksiyon verimlerini hesaplandı. Ardından Minitab programını kullanarak analiz verilerimizi değerlendirdik ve Anova analizini yapıldı.

### 3.2.3. Yağlarda Kademeli Esterleştirme Reaksiyonu

Ayrıca esterleşme geri dönüşümlü bir tepkime olduğu için üç kademede gerçekleştirilen 2. bir deney programı da her yağ asidi uçucu distilatı için ayrı ayrı gerçekleştirildi ve reaksiyonun seyri takip edildi.

2. deney programında; (Taguchi deneysel tasarım metodu L9) 1. Deney programında etki değeri yüksek olan üç değişkenle (etki değeri düşük olan iki değişkenin optimum değerlerini sabit tutarak) belirtilen reaksiyon şartları dahilinde üç kademeli esterleşme reaksiyonları gerçekleştirildi. Reaksiyonun her kademesinin sonunda oluşan su fazı ayrıldı ve yağ asidi metil esterlerinin, asit sayısı tayini ile asit sayıları belirlendi. Numunelerin başlangıç asit sayılarına oranla elde ettiğimiz esterlerin asit sayılarındaki azalma ile esterleşme reaksiyon verimlerini hesaplandı. Ardından Minitab programını kullanarak analiz verilerimizi değerlendirildi ve Anova analizini yapıldı.

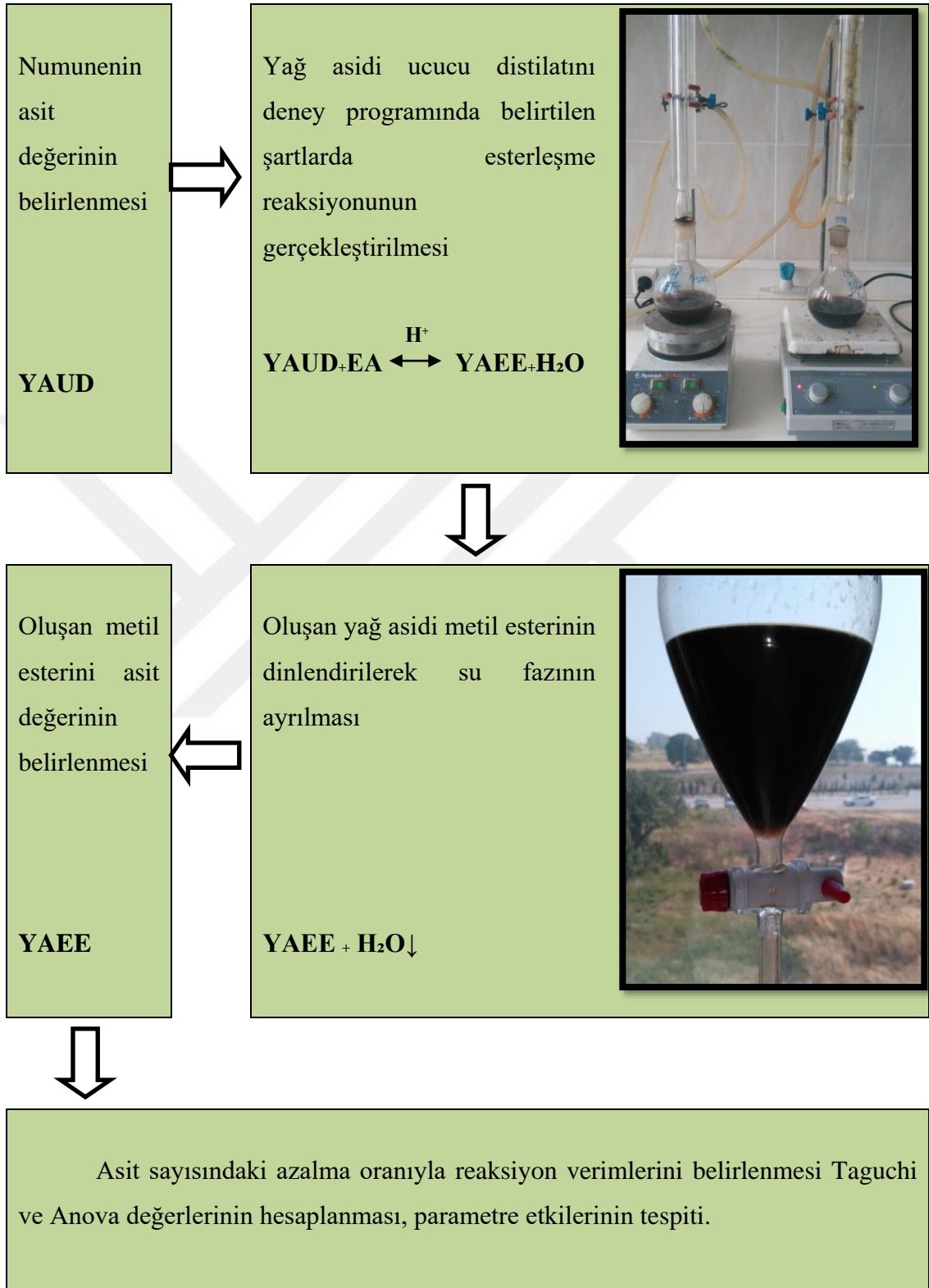
### 3.2.4. Deney programı 1

Alkol konsantrasyonu, asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi, karıştırma hızı ve sıcaklık değişkenleri reaksiyon programına uygulanmıştır. Öngörülen çalışma aralıkları Taguchi metoduyla 5 parametre ve bu parametrelere ait 4 seviye ile aşağıdaki deney parametleri optimizasyon programı oluşturulmuş ve (Tablo 3.1.) (Tablo 3.2.)' de verilmiştir.



Şekil 3.1. Deney Düzenegi

### Deney Yapılışı Akış Şeması:



Şekil 3.2. Deney Yapılışı Akış Şeması

**Tablo 3.1.** 100 g YAUD İçin Belirlenen Çalışma Koşulları

<b>Etil alkol</b>	10 g	20 g	30 g	40 g
<b>Sülfürikasit</b>	1 g	1,5 g	2 g	3 g
<b>Sıcaklık</b>	40 °C	55 °C	70 °C	85 °C
<b>Reaksiyon süresi</b>	60 dk.	120 dk.	180 dk.	240 dk.
<b>Karıştırma hızı</b>	250 devir/dk	500 devir/dk	750 devir/dk	1000 devir/dk

**Tablo 3.2.** Belirlenen Çalışma Aralıkları İle Oluşturulan L16 Deney Programı

	<b>Etil alkol miktarı (g)</b>	<b>Sülfürik asit miktarı (g)</b>	<b>Sıcaklık (°C)</b>	<b>Karıştırma süresi (dk.)</b>	<b>Karıştırma hızı (devir/dk.)</b>
<b>1</b>	10	1	40	60	250
<b>2</b>	10	1,5	55	120	500
<b>3</b>	10	2	70	180	750
<b>4</b>	10	3	85	240	1000
<b>5</b>	20	1	55	180	1000
<b>6</b>	20	1,5	40	240	750
<b>7</b>	20	2	85	60	500
<b>8</b>	20	3	70	120	250
<b>9</b>	30	1	70	240	500
<b>10</b>	30	1,5	85	180	250
<b>11</b>	30	2	40	120	1000
<b>12</b>	30	3	55	60	750
<b>13</b>	40	1	85	120	750
<b>14</b>	40	1,5	70	60	1000
<b>15</b>	40	2	55	240	250
<b>16</b>	40	3	40	180	500

Planlanan deney programında elde edilen numunelerin esterleşme oranları yani reaksiyon verimleri asitlik değerlerindeki düşmeyle belirlenmiş ve her parametre grafiklenerek ideal reçete bulunduktan sonra ikinci deney programına geçilmiştir.

### **3.2.5. Deney programı 2**

Esterleşme çift yönlü bir reaksiyon olduğu için bu kısımda reaksiyonun verim yönünde kayabilmesi için reaksiyon 3 kademede yapılmıştır ve bu kademelerdeki girdi oranları optimize edilmiştir.

Birinci çalışmada belirlenen parametre etkilerine göre etkinlik değeri sıralamasına bakılarak, parametrelerden son iki tanesinin optimum değerleri sabit tutularak ilk üçü kademeli reaksiyon için tekrar optimize edilmiştir (Tablo 3.3.) (Tablo 3.4.).

**Tablo 3.3.** 2. Deney Programı (L9) İçin Belirlenen Çalışma Aralıkları

Etil alkol için 1.Deney programında belirlenen değer üzerinden	1.Kademede%20 2.Kademede%30 3.Kademede%50	1.Kademede%30 2.Kademede%50 3.Kademede%20	1.Kademede%50 2.Kademede%25 3.Kademede%25
Sülfürikasit 1.Deney programında belirlenen değer üzerinden	1.Kademede%20 2.Kademede%30 3.Kademede%50	1.Kademede%30 2.Kademede%50 3.Kademede%20	1.Kademede%50 2.Kademede%25 3.Kademede%25
Reaksiyon süresi 1.Deney programında belirlenen değer üzerinden	1.Kademede%20 2.Kademede%30 3.Kademede%50	1.Kademede%30 2.Kademede%50 3.Kademede%20	1.Kademede%50 2.Kademede%25 3.Kademede%25

Çalışma şartları Taguchi metodu (3x3) uygulanarak aşağıdaki deney planına göre yapılmıştır. Planlanan deney programında elde edilen numunelerin esterleşme oranları belirlenmiş ve her parametre grafiklenerek kademeli, esterleşme reaksiyonun optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon için planlanan iki deney programı da tedarik edilen her bir yağ asidi için ayrı ayrı uygulanmıştır.

**Tablo 3.4.** Belirlenen Çalışma Aralıkları İle Oluşturulan L9 Deney Programı

	<b>Etil alkol için 1. Deney programında belirlenen değer üzerinden</b>	<b>Sülfürikasit 1. Deney programında belirlenen değer üzerinden</b>	<b>Reaksiyon süresi 1. Deney programında belirlenen değer üzerinden</b>
<b>1</b>	1.Kademede % 20 2.Kademede % 30 3.Kademede % 50	1.Kademede % 20 2.Kademede % 30 3.Kademede % 50	1.Kademede % 20 2.Kademede % 30 3.Kademede % 50
<b>2</b>	1.Kademede % 20 2.Kademede % 30 3.Kademede % 50	1.Kademede % 30 2.Kademede % 50 3.Kademede % 20	1.Kademede % 30 2.Kademede % 50 3.Kademede % 20
<b>3</b>	1.Kademede % 20 2.Kademede % 30 3.Kademede % 50	1.Kademede % 50 2.Kademede % 25 3.Kademede % 25	1.Kademede % 50 2.Kademede % 25 3.Kademede % 25
<b>4</b>	1.Kademede % 30 2.Kademede % 50 3.Kademede % 20	1.Kademede % 20 2.Kademede % 30 3.Kademede % 50	1.Kademede % 30 2.Kademede % 50 3.Kademede % 20
<b>5</b>	1.Kademede % 30 2.Kademede % 50 3.Kademede % 20	1.Kademede % 30 2.Kademede % 50 3.Kademede % 20	1.Kademede % 30 2.Kademede % 50 3.Kademede % 20
<b>6</b>	1.Kademede % 30 2.Kademede % 50 3.Kademede % 20	1.Kademede % 50 2.Kademede % 25 3.Kademede % 25	1.Kademede % 20 2.Kademede % 30 3.Kademede % 50
<b>7</b>	1.Kademede % 50 2.Kademede % 25 3.Kademede % 25	1.Kademede % 20 2.Kademede % 30 3.Kademede % 50	1.Kademede % 50 2.Kademede % 25 3.Kademede % 25
<b>8</b>	1.Kademede % 50 2.Kademede % 25 3.Kademede % 25	1.Kademede % 30 2.Kademede % 50 3.Kademede % 20	1.Kademede % 20 2.Kademede % 30 3.Kademede % 50
<b>9</b>	1.Kademede % 50 2.Kademede % 25 3.Kademede % 25	1.Kademede % 50 2.Kademede % 25 3.Kademede % 25	1.Kademede % 50 2.Kademede % 25 3.Kademede % 25

#### 4. BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında ilk olarak Taguchi deneysel tasarım metodu (L16) kullanılarak AYUD, MYUD ve ZYUD nın etil alkol ile sülfürik asit katalizörlüğünde tek kademeli esterleşme reaksiyonunun optimizasyonu; asitlik değerindeki düşme oranı, yüzde reaksiyon verimine dönüştürülerek okunmuştur. Elde edilen veriler Minitab programı kullanılarak hesaplanmıştır, Anova sayısı hesaplanarak etki değerlikleri belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında da birinci kısımdaki etki değerleri göz önüne alınarak etkin üç parametre kullanılmıştır. (etki değeri düşük olan sıcaklık ve karıştırma hızı ilk kısımdaki optimum değerleri sabit kullanılarak) Kademeli yani her aşama sonunda oluşan suyun ayırarak bir sonraki aşamaya geçmek suretiyle Taguchi deneysel tasarım metodu (L9) kullanılarak AYUD, MYUD ve ZYUD nın etil alkol ile sülfürik asit katalizörlüğünde üç kademeli esterleşme reaksiyonunun optimizasyonu; asitlik değerindeki düşme oranı, yüzde reaksiyon verimine dönüştürülerek okunmuştur. Elde edilen veriler Minitab programı kullanılarak hesaplanmıştır, Anova sayısı hesaplanarak etki değerlikleri belirlenmiştir.



#### 4.1. AYUD'na Ait Esterleşme Sonuçları

##### 4.1.1. AYUD'na Ait Tek Kademeli Esterleşme Sonuçları

A.Y.U.D. nın başlangıç asit değeri dört tekrar ölçülmüştür ortalaması kütlece % **61,67** (w/w) dir. Tek kademeli esterleşme sonrası asitlik değerleri iki tekrar ölçülmüş ve reaksiyon verimleri hesaplanmıştır, Tablo 4.1.'de verilmiştir.

**Tablo 4.1.** AYUD na Ait Tek Kademeli Esterleşme Sonuçları

no	AYUD (g)	Etil alkol (g)	Sülfirik asit (g)	Sıcaklık (°C)	Tepkime süresi (dk.)	Tepkime hızı (dev/dk)	Asitlik değeri ort.	Tepkime verimi (% m/m)
1	100,0256	10,0097	1,0346	40	60	250	46,9	23,95
2	100,1017	10,0183	1,5875	55	120	500	40,3	34,65
3	100,0867	10,0567	2,0193	65	180	750	33,2	46,17
4	100,1063	10,0703	3,1067	75	240	1000	37,3	39,52
5	100,0693	20,1816	1,0397	55	180	1000	39,3	36,27
6	100,0787	20,0967	1,5893	40	240	750	26,9	56,38
7	100,0953	20,0095	2,1063	75	60	500	40,2	34,81
8	100,0314	20,0987	3,1093	65	120	250	42,7	30,76
9	100,1067	30,1638	1,1018	65	240	500	34,3	44,38
10	100,0938	30,0867	1,5968	75	180	250	37,0	40,00
11	100,1022	30,0020	2,0018	40	120	1000	36,8	40,33
12	100,0867	30,1967	3,1568	55	60	750	36,2	41,30
13	100,1128	40,1418	1,1251	75	120	750	30,3	50,87
14	100,0068	40,1223	1,5942	65	60	1000	36,2	41,30
15	100,0823	40,0817	2,0964	55	240	250	22,9	62,87
16	100,0675	40,0723	3,0874	40	180	500	28,8	53,30

Taguchi fraksiyonel deneysel tasarım metoduyla belirlenen deney programına uygun olarak yapılan deneylerin ortogonal dizileri Minitab programı kullanılarak hesaplanmıştır. Minitab program çıktıları Tablo 4.2. de verilmiştir.

**Tablo 4.2.** Minitab Program Çıktısı AYUD Tek Kademeli Esterleştirme Tablosu

**Taguchi Analysis: reaksiyon ve versus etil alkol m; sülfürik asi; sıcaklık (°C;**

Response Table for Signal to Noise Ratios  
Larger is better

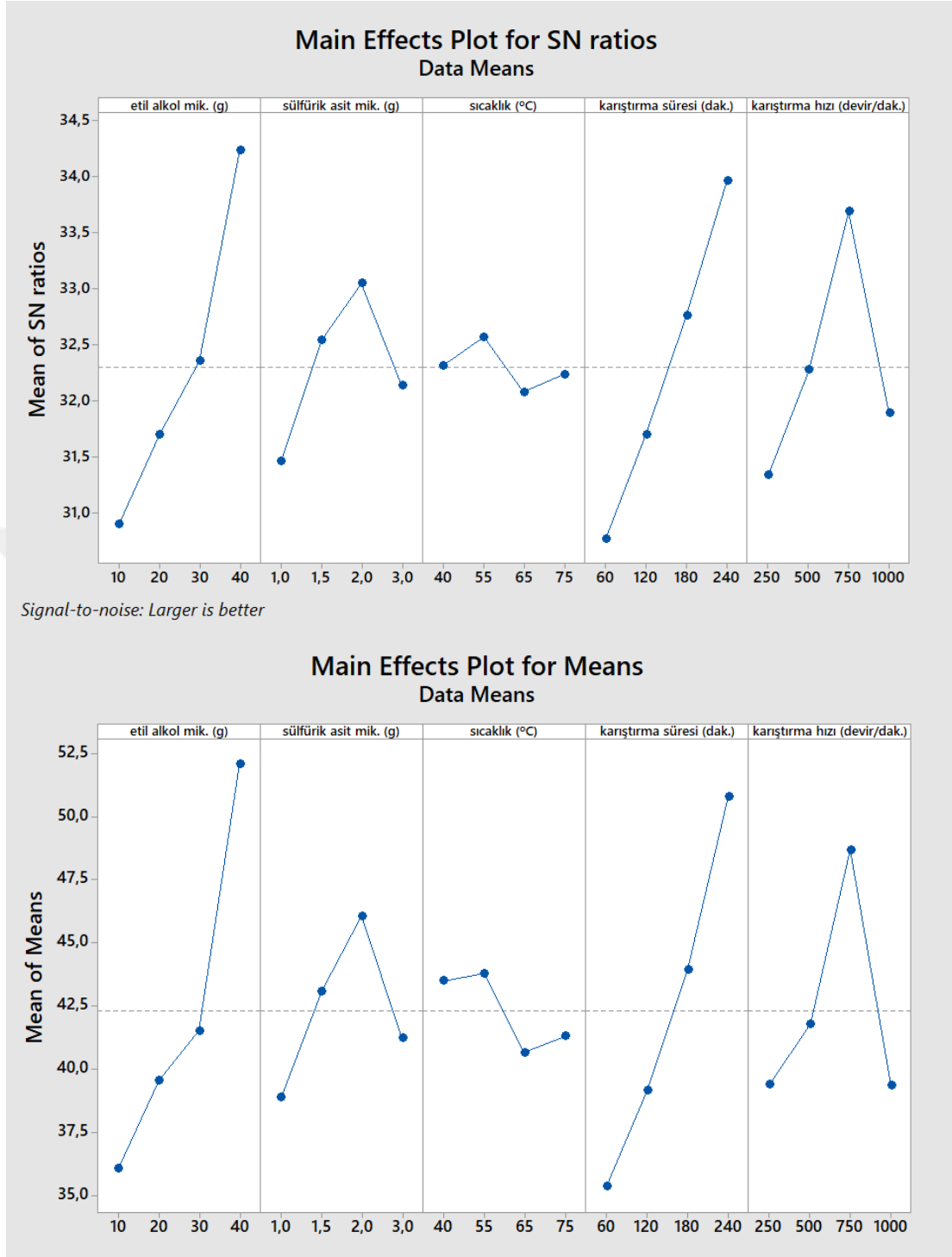
Level	etil alkol mik. (g)	sülfürik asit mik. (g)	sıcaklık (°C)	karıştırma süresi (dak.)	karıştırma hızı (devir/dak.)
1	30,90	31,46	32,31	30,76	31,34
2	31,70	32,54	32,57	31,70	32,28
3	32,35	33,05	32,08	32,76	33,69
4	34,24	32,14	32,24	33,97	31,89
Delta	3,34	1,59	0,49	3,20	2,35
Rank	1	4	5	2	3

Response Table for Means

Level	etil alkol mik. (g)	sülfürik asit mik. (g)	sıcaklık (°C)	karıştırma süresi (dak.)	karıştırma hızı (devir/dak.)
1	36,07	38,87	43,49	35,34	39,40
2	39,56	43,08	43,77	39,15	41,79
3	41,50	46,04	40,65	43,94	48,68
4	52,08	41,22	41,30	50,79	39,35
Delta	16,01	7,18	3,12	15,45	9,32
Rank	1	4	5	2	3

**Tablo 4.3.** AYUD Tek Kademeli Esterleştirme İçin Optimum Çalışma Şartları

Parametre	Optimum seviye	Optimum değer
Etil alkol miktarı (g)	4	40
Sülfürik asit miktarı (g)	2	2
Sıcaklık (°C)	2	55
Karıştırma süresi (dk.)	4	240
Karıştırma hızı (devir/dk.)	3	750



**Şekil 4.1.** AYUD Tek Kademeli Esterleştirme İçin S/N ve Means Oranına Göre Sonuç Grafiği

Elde edilen veriler ile Minitab programında Anova analizi yapılmıştır. AYUD nın tek kademeli esterleşme için Anova analizi; etil alkol miktarı (g.), sülfürik asit miktarı (g.), sıcaklık (°C), karıştırma süresi (dakika) ve karıştırma hızı (devir/dk.) için ayrı ayrı yapılmıştır. Anova analiziyle kareler toplamı, serbestlik dereceleri, varyasyon, F-Value değerleri bulunmuştur.

**Tablo 4.4.** AYUD Tek Kademeli Esterleştirme Verilerinin Minitab Programı İle Yapılmış Anova Analizi

<b>One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus etil alkol mik. (g)</b>						
<b>Method</b>						
Null hypothesis	All means are equal					
Alternative hypothesis	At least one mean is different					
Significance level	$\alpha = 0,05$					
Equal variances were assumed for the analysis.						
<b>Factor Information</b>						
Factor	Levels	Values				
etil alkol mik. (g)	4	10; 20; 30; 40				
<b>Analysis of Variance</b>						
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	
etil alkol mik. (g)	3	570,7	190,24	2,53	0,107	
Error	12	903,9	75,32			
Total	15	1474,6				

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus sülfürik asit mik. (g)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

Factor	Levels	Values
sülfürik asit mik. (g)	4	1,0; 1,5; 2,0; 3,0

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sülfürik asit mik. (g)	3	110,3	36,76	0,32	0,808
Error	12	1364,3	113,69		
Total	15	1474,6			

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus sıcaklık (°C)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

Factor	Levels	Values
sıcaklık (°C)	4	40; 55; 65; 75

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sıcaklık (°C)	3	29,20	9,735	0,08	0,969
Error	12	1445,36	120,447		
Total	15	1474,56			

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus karıştırma süresi (dak.)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

Factor	Levels	Values
karıştırma süresi (dak.)	4	60; 120; 180; 240

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
karıştırma süresi (dak.)	3	532,1	177,37	2,26	0,134
Error	12	942,5	78,54		
Total	15	1474,6			

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus karıştırma hızı (devir/dak.)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

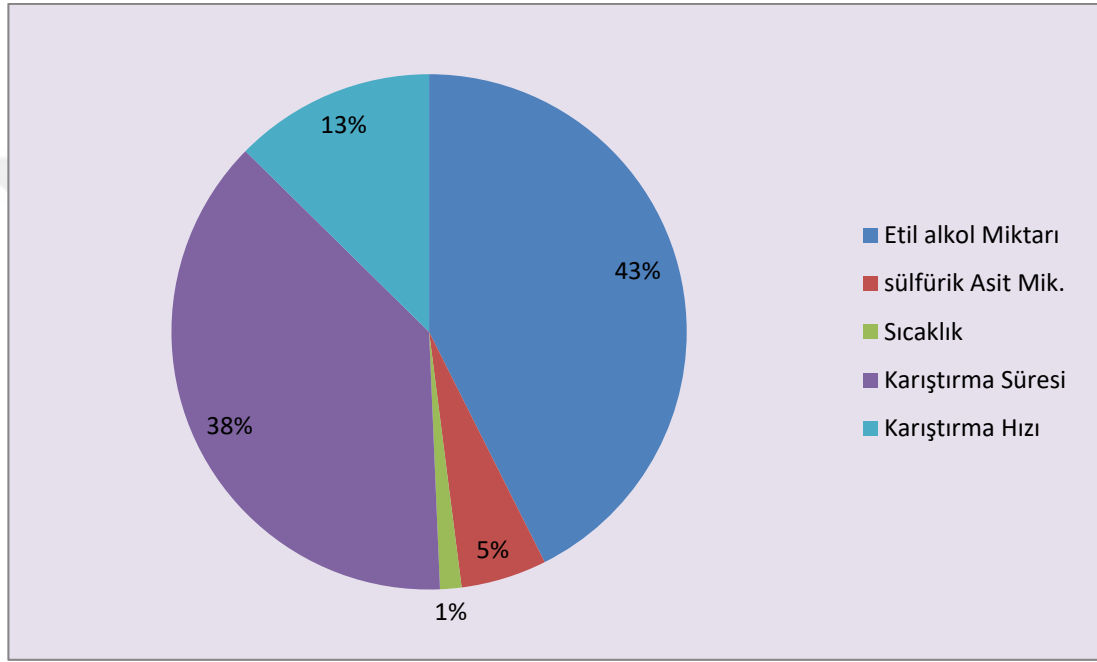
Factor	Levels	Values
karıştırma hızı (devir/dak.)	4	250; 500; 750; 1000

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
karıştırma hızı (devir/dak.)	3	232,2	77,41	0,75	0,544
Error	12	1242,3	103,53		
Total	15	1474,6			

**Tablo 4.5.** Parametrelere Karşılık F Değeri ( AYUD Tek Kademeli Esterleştirme )

Parametreler (AYUD tek kademeli)	F_Value
Etil alkol Mik. (g.)	2,53
Sülfürik Asit Mik. (g.)	0,32
Sıcaklık (°C)	0,08
Karıştırma Süresi (dk.)	2,26
Karıştırma Hızı (devir/dk.)	0,75



**Şekil 4.2.** AYUD'nın Tek Kademeli Esterleştirmesinin Parametre Etkinliği

#### 4.1.2. AYUD'na Ait Üç Kademeli Esterleşme Sonuçları

AYUD nın tek kademeli esterleşme sonrası parametre etkinliklerine bakılarak etkinliği en yüksek üç parametre (Etil alkol, sülfürik asit, karıştırma süresi) için 3 kademeli esterleşme gerçekleştirilmiş ve asitlik değerleri iki tekrar ölçülmüş ve reaksiyon verimleri hesaplanmıştır, Tablo 4.6.'de verilmiştir.

**Tablo 4.6.** AYUD'na Ait Üç Kademeli Esterleşme Sonuçları

no	AYUD (g)	Etil alkol (g)	Sülfürik asit (g)	Tepkime süresi (dk.)	Asitlik değeri (ort.)	Tepkime verimi (%)
1	100,8126	8,7654	0,4656	48	19,17	68,92
		12,2894	0,6175	72		
		20,4644	0,9747	120		
2	99,6872	8,4279	0,6625	72	22,54	63,46
		12,1052	1,0210	120		
		20,4621	0,4921	48		
3	99,5798	8,1441	1,0458	120	22,35	63,77
		12,4027	0,5499	60		
		20,1170	0,5867	60		
4	99,6903	11,9856	0,4698	72	19,33	68,65
		19,9734	0,6924	120		
		8,3712	1,0800	48		
5	99,2063	11,9418	0,6458	72	22,91	62,85
		20,1231	1,1297	120		
		8,1476	0,4115	48		
6	101,4534	12,0569	1,0903	48	18,51	69,98
		19,2346	0,5688	72		
		8,6238	0,5296	120		
7	99,9211	20,1803	0,4873	120	21,49	65,15
		10,9761	0,6761	60		
		10,0785	1,0148	60		
8	99,8041	19,9824	0,6127	48	17,92	70,94
		10,2021	1,0298	72		
		10,0327	0,4381	120		
9	99,6307	20,2767	1,0175	120	21,12	65,76
		10,0995	0,5155	60		
		10,1890	0,5382	60		

Taguchi fraksiyonel deneysel tasarım metoduyla belirlenen deney programına uygun olarak yapılan deneylerin ortogonal dizileri Minitab programı kullanılarak hesaplanmıştır. Minitab program çıktıları Tablo 4.7. de verilmiştir.



**Tablo 4.7.** Minitab Program Çıktısı AYUD Üç Kademeli Esterleştirme Tablosu

**Taguchi Analysis: reaksiyon ve versus Etil alkol m;**

\* NOTE \* Design is not orthogonal.

Response Table for Signal to Noise Ratios  
Larger is better

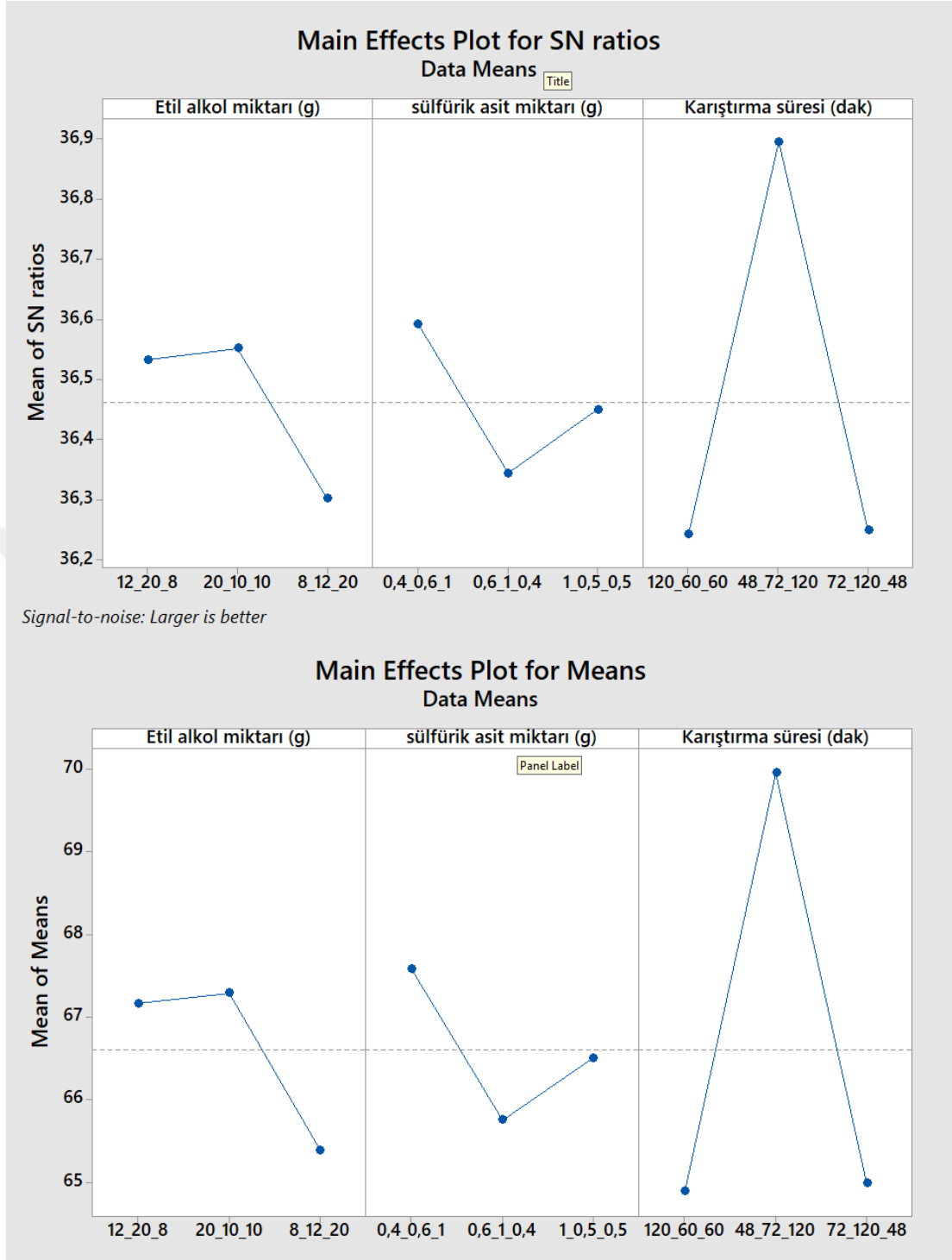
	Etil alkol miktarı (g)	sülfürik asit miktarı (g)	Karıştırma süresi (dak)
Level 1	36,53	36,59	36,24
Level 2	36,55	36,34	36,89
Level 3	36,30	36,45	36,25
Delta	0,25	0,25	0,65
Rank	2	3	1

Response Table for Means

	Etil alkol miktarı (g)	sülfürik asit miktarı (g)	Karıştırma süresi (dak)
Level 1	67,16	67,57	64,89
Level 2	67,28	65,75	69,95
Level 3	65,38	66,50	64,99
Delta	1,90	1,82	5,05
Rank	2	3	1

**Tablo 4.8.** AYUD Üç Kademeli Esterleştirme İçin Optimum Çalışma Şartları

Parametre	Optimum seviye	Optimum değer
Etil alkol miktarı (g)	2	20-10-10
Sülfürik asit miktarı (g)	1	0,6-1-0,4
Karıştırma süresi (dk.)	2	48-72-120



**Şekil 4.3.** AYUD Üç Kademeli Esterleştirme İçin S/N ve Means Oranına Göre Sonuç Grafiği

Elde edilen veriler ile Minitab programında Anova analizi yapılmıştır. AYUD nın üç kademeli esterleşme için Anova analizi; etil alkol miktarı (g.), sülfürik asit miktarı (g.) ve karıştırma süresi (dakika) için ayrı ayrı yapılmıştır. Anova analiziyle kareler toplamı, serbestlik dereceleri, varyasyon, F ve P değerleri bulunmuştur.

**Tablo 4.9.** AYUD Üç Kademeli Esterleştirme Verilerinin Minitab Programı İle Yapılmış Anova Analizi

```
One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus Etil alkol miktarı (g)

Method

Null hypothesis          All means are equal
Alternative hypothesis   At least one mean is different
Significance level       $\alpha = 0,05$ 

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information
|
Factor                  Levels  Values
Etil alkol miktarı (g)  3      12_20_8; 20_10_10; 8_12_20

Analysis of Variance

Source                  DF  Adj SS  Adj MS  F-Value  P-Value
Etil alkol miktarı (g)  2    6,782   3,391    0,30     0,751
Error                   6   67,802  11,300
Total                   8   74,583
```

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus sülfürik asit miktarı (g)

Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
sülfürik asit miktarı (g)	3	0,4_0,6_1; 0,6_1_0,4; 1_0,5_0,5

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sülfürik asit miktarı (g)	2	5,037	2,518	0,22	0,811
Error	6	69,546	11,591		
Total	8	74,583			

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus Karıştırma süresi (dak)

Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

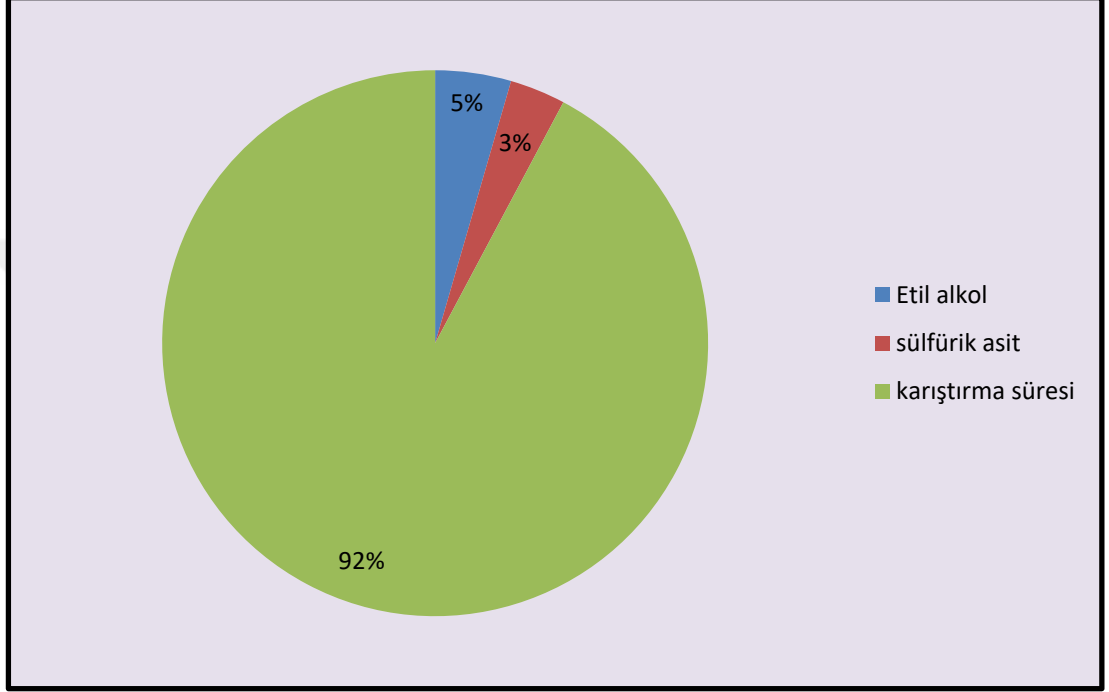
Factor	Levels	Values
Karıştırma süresi (dak)	3	120_60_60; 48_72_120; 72_120_48

Analysis of Variance

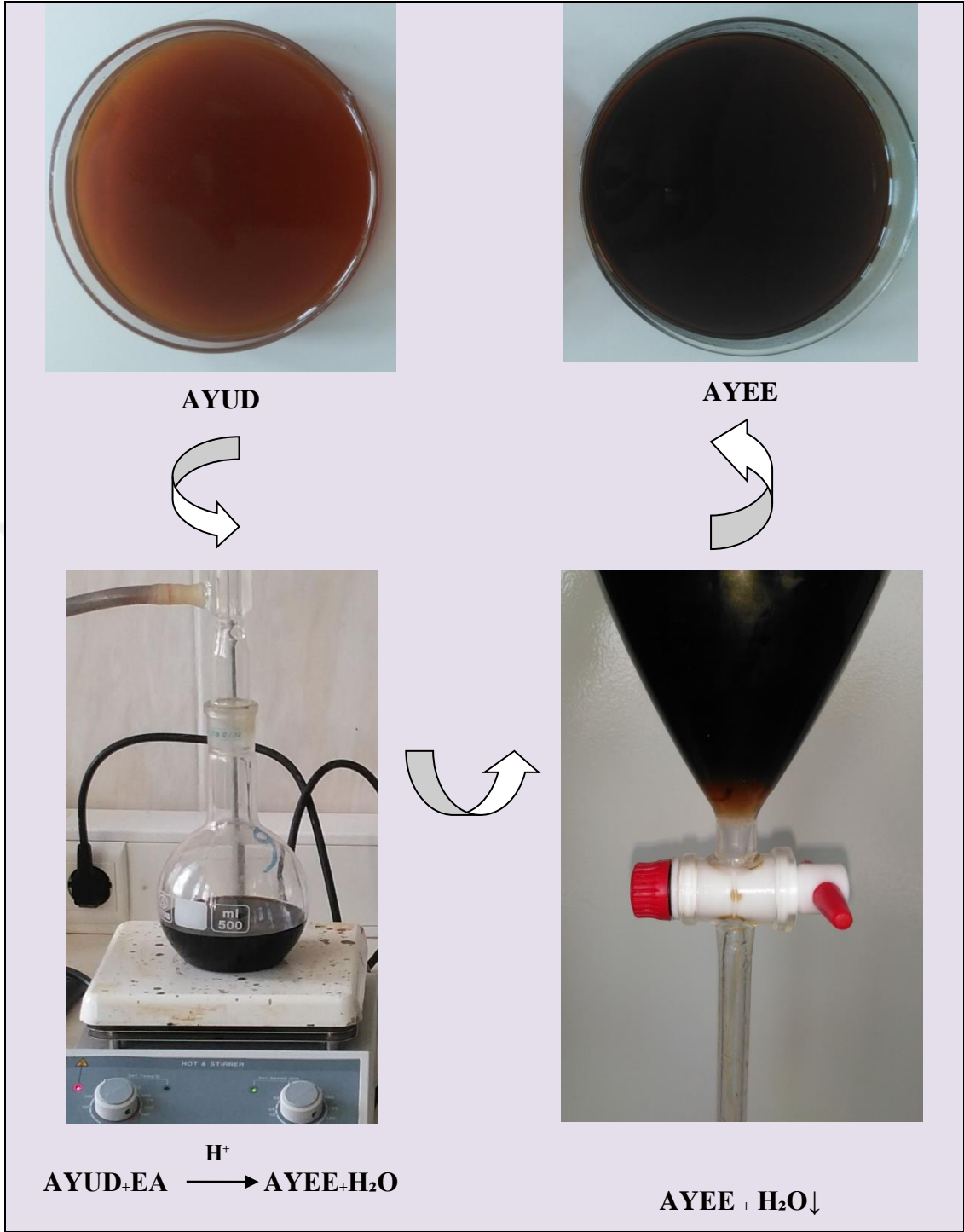
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Karıştırma süresi (dak)	2	50,15	25,073	6,16	0,035
Error	6	24,44	4,073		
Total	8	74,58			

**Tablo 4.10.** Parametrelere Karşılık F Değeri ( AYUD Üç Kademeli Esterleştirme )

Parametreler (AYUD tek kademeli)	F_Value
<b>Etil alkol Mik. (g.)</b>	0,30
<b>sülfürik Asit Mik. (g.)</b>	0,22
<b>Karıştırma Süresi (dk.)</b>	6,16



**Şekil 4.4.** AYUD'nın Üç Kademeli Esterleştirmesinin Parametre Etkinliği



Şekil 4.5. AYUD'dan AYEE Oluşum Basamakları

## 4.2. MYUD'na Ait Esterleşme Sonuçları

### 4.2.1. MYUD'na Ait Tek Kademeli Esterleşme Sonuçları

MYUD nın başlangıç asit değeri dört tekrar ölçülmüştür ortalaması kütlece % **69,16** (w/w) dir. Tek kademeli esterleşme sonrası asitlik değerleri iki tekrar ölçülmüş ve reaksiyon verimleri hesaplanmıştır, Tablo 4.11.'de verilmiştir.

**Tablo 4.11.** MYUD'na Ait Tek Kademeli Esterleşme Sonuçları

no	MYUD (g)	Etil alkol (g)	Sülfürik asit (g)	Sıcaklık (°C)	Tepkime süresi (dk.)	Tepkime hızı (dev/dk)	Asitlik değeri ort.	Tepkime verimi (%m/m)
1	101,4521	10,3301	1,0371	40	60	250	41,06	40,63
2	100,7422	10,0842	1,5619	55	120	500	36,17	47,70
3	100,1386	10,6559	2,0171	65	180	750	31,16	54,95
4	100,9737	10,0601	3,0218	75	240	1000	31,26	54,80
5	100,4501	20,2355	1,0347	55	180	1000	27,90	59,66
6	101,8172	20,3375	1,5625	40	240	750	28,03	59,47
7	100,0269	20,1687	1,9999	75	60	500	27,83	59,76
8	100,5185	20,0183	3,0876	65	120	250	24,18	65,04
9	101,6954	30,1678	1,0140	65	240	500	20,68	70,10
10	100,2718	30,6850	1,5163	75	180	250	22,57	67,37
11	99,2897	30,7341	2,0468	40	120	1000	22,93	66,84
12	100,4953	30,5460	3,2484	55	60	750	24,96	63,91
13	100,0399	40,0182	1,2472	75	120	750	24,85	64,07
14	100,2589	40,3972	1,5090	65	60	1000	23,40	66,17
15	101,9302	40,0874	2,0432	55	240	250	19,05	72,46
16	100,7262	40,9034	3,0504	40	180	500	23,02	66,71

Taguchi fraksiyonel deneysel tasarım metoduyla belirlenen deney programına uygun olarak yapılan deneylerin ortogonal dizileri Minitab programı kullanılarak hesaplanmıştır. Minitab program çıktıları Tablo 4.12. de verilmiştir.

**Tablo 4.12.** Minitab Program Çıktısı MYUD Tek Kademeli Esterleştirme Tablosu

**Taguchi Analysis: reaksiyon ve versus etil alkol m; sülfürik asi; sıcaklık (°C;**

Response Table for Signal to Noise Ratios  
Larger is better

Level	etil alkol mik. (g)	sülfürik asit mik. (g)	sıcaklık (°C)	karıştırma süresi (dak.)	karıştırma hızı (devir/dak.)
1	33,83	35,18	35,16	35,06	35,55
2	35,70	35,51	35,60	35,62	35,62
3	36,52	36,01	36,10	35,84	35,63
4	36,56	35,91	35,75	36,09	35,80
Delta	2,73	0,82	0,93	1,04	0,25
Rank	1	4	3	2	5

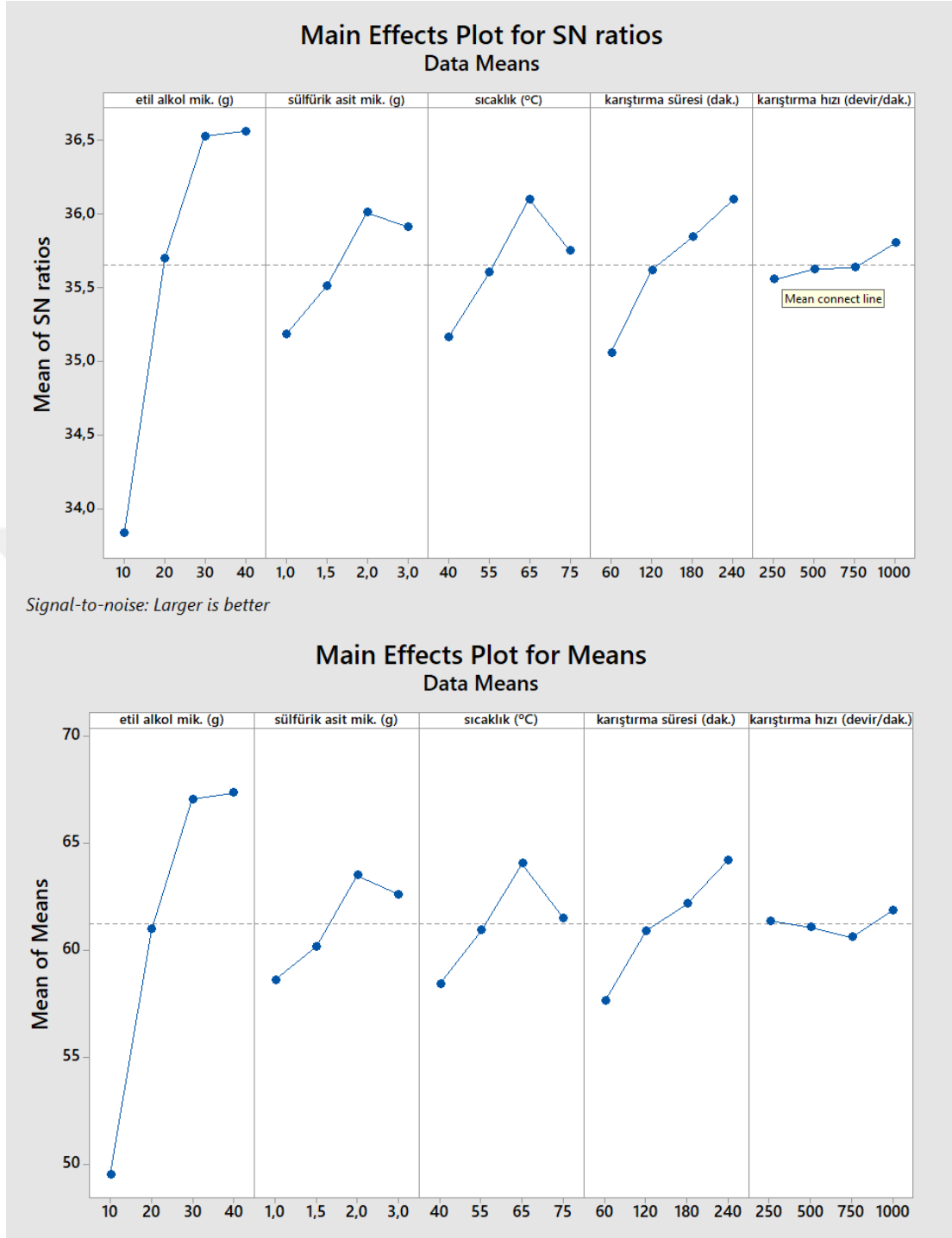
Response Table for Means

Level	etil alkol mik. (g)	sülfürik asit mik. (g)	sıcaklık (°C)	karıştırma süresi (dak.)	karıştırma hızı (devir/dak.)
1	49,52	58,61	58,42	57,62	61,37
2	60,98	60,18	60,93	60,91	61,07
3	67,05	63,50	64,06	62,17	60,60
4	67,35	62,62	61,50	64,21	61,87
Delta	17,83	4,89	5,65	6,59	1,27
Rank	1	4	3	2	5

**Tablo 4.13.** MYUD Tek Kademeli Esterleştirme İçin Optimum Çalışma Şartları

Parametre	Optimum seviye	Optimum değer
Etil alkol miktarı (g)	3	40
Sülfürik asit miktarı (g)	4	2
Sıcaklık (°C)	3	65
Karıştırma süresi (dk.)	4	240
Karıştırma hızı (devir/dk.)	4	1000





Şekil 4.6. MYUD Tek Kademeli Esterleştirme İçin S/N ve Means Oranına Göre Sonuç Grafiği

Elde edilen veriler ile Minitab programında Anova analizi yapılmıştır. MYUD nın tek kademeli esterleşme için Anova analizi; etil alkol miktarı (g.), sülfürik asit miktarı (g.), sıcaklık ( °C ), karıştırma süresi (dakika) ve karıştırma hızı (devir/dk.) için ayrı ayrı yapılmıştır. Anova analiziyle kareler toplamı, serbestlik dereceleri, varyasyon, F ve P değerleri bulunmuştur.

**Tablo 4.14.** MYUD Tek Kademeli Esterleştirme Verilerinin Minitab Programı İle Yapılmış Anova Analizi

```
One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus etil alkol mik. (g)

Method

Null hypothesis          All means are equal
Alternative hypothesis   At least one mean is different
Significance level       $\alpha = 0,05$ 

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor          Levels  Values
etil alkol mik. (g)      4    10; 20; 30; 40

Analysis of Variance

Source          DF  Adj SS  Adj MS  F-Value  P-Value
etil alkol mik. (g)  3    834,4  278,13   15,20    0,000
Error           12    219,6   18,30
Total           15   1053,9
```

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus sülfürik asit mik. (g)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

Factor	Levels	Values
sülfürik asit mik. (g)	4	1,0; 1,5; 2,0; 3,0

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sülfürik asit mik. (g)	3	60,13	20,04	0,24	0,865
Error	12	993,81	82,82		
Total	15	1053,95			

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus sıcaklık (°C)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

Factor	Levels	Values
sıcaklık (°C)	4	40; 55; 65; 75

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sıcaklık (°C)	3	64,41	21,47	0,26	0,853
Error	12	989,54	82,46		
Total	15	1053,95			

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus karıştırma süresi (dak.)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

Factor	Levels	Values
karıştırma süresi (dak.)	4	60; 120; 180; 240

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
karıştırma süresi (dak.)	3	91,61	30,54	0,38	0,769
Error	12	962,34	80,19		
Total	15	1053,95			

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus karıştırma hızı (devir/dak.)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

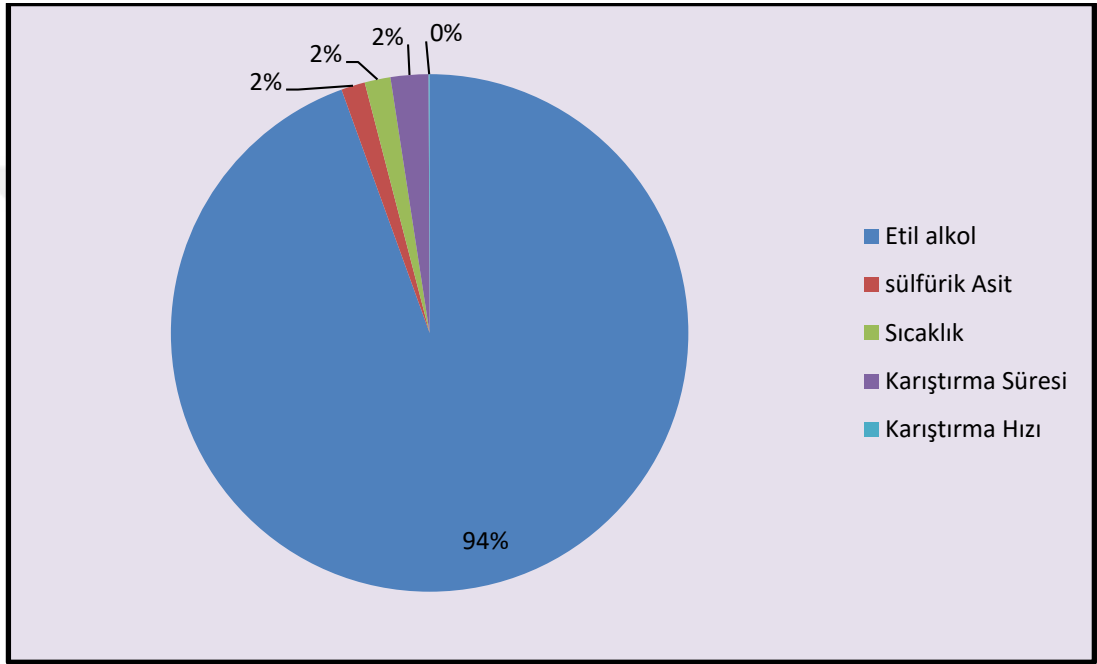
Factor	Levels	Values
karıştırma hızı (devir/dak.)	4	250; 500; 750; 1000

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
karıştırma hızı (devir/dak.)	3	3,40	1,135	0,01	0,998
Error	12	1050,54	87,545		
Total	15	1053,95			

**Tablo 4.15.** Parametrelere Karşılık F Değeri ( MYUD Tek Kademeli Esterleştirme )

Parametreler (MYUD tek kademeli)	F değeri
<b>Etil alkol Miktarı (g.)</b>	15,20
<b>sülfürik Asit Mik. (g.)</b>	0,24
<b>Sıcaklık (°C )</b>	0,26
<b>Karıştırma Süresi (dk.)</b>	0,38
<b>Karıştırma Hızı (devir/dk.)</b>	0,01



**Şekil 4.7.** MYUD'nın Tek Kademeli Esterleştirmesinin Parametre Etkinliği

#### 4.2.2. MYUD'na Ait Üç Kademeli Esterleşme Sonuçları

MYUD nın tek kademeli esterleşme sonrası parametre etkinliklerine bakılarak etkinliği en yüksek üç parametre (Etil alkol, sülfürik asit, karıştırma süresi) için 3 kademeli esterleşme gerçekleştirilmiş ve asitlik değerleri iki tekrar ölçülmüş ve reaksiyon verimleri hesaplanmıştır, Tablo 4.16.'de verilmiştir.

**Tablo 4.16.** MYUD'na Ait Üç Kademeli Esterleşme Sonuçları

no	MYUD (g)	Etil alkol (g)	Sülfürik asit (g)	Tepkime süresi (dk.)	Asitlik değeri (ort.)	Tepkime verimi (%)
1	100,7895	6,8658	0,6356	48	15,87	77,05
		9,5328	0,9307	72		
		15,2351	1,5705	120		
2	100,4610	6,3134	0,9190	72	17,87	74,16
		9,5229	1,5427	120		
		15,2502	0,6145	48		
3	100,5635	6,0001	1,5258	120	19,95	71,15
		8,7751	0,7598	60		
		15,2520	0,7688	60		
4	100,9327	9,0451	0,6002	72	17,46	74,75
		15,9617	0,9052	120		
		6,0451	1,5406	48		
5	100,5010	9,1312	0,9132	72	17,29	75,00
		15,0152	1,5079	120		
		6,3203	0,6080	48		
6	100,1353	9,2545	1,5001	48	19,84	71,31
		15,0310	0,7560	72		
		6,1871	0,7629	120		
7	100,9257	14,9197	0,6320	120	18,25	73,61
		7,5976	0,9515	60		
		7,5963	1,5025	60		
8	100,1856	15,0041	0,9176	48	14,82	78,57
		7,5235	1,5634	72		
		7,6386	0,5938	120		
9	100,9521	15,3678	1,5365	120	16,87	75,61
		7,7142	0,7648	60		
		7,5996	0,7558	60		

Taguchi fraksiyonel deneysel tasarım metoduyla belirlenen deney programına uygun olarak yapılan deneylerin ortogonal dizileri Minitab programı kullanılarak hesaplanmıştır. Minitab program çıktıları Tablo 4.17. de verilmiştir.

**Tablo 4.17.** Minitab Program Çıktısı MYUD Üç Kademeli Esterleştirme Tablosu

**Taguchi Analysis: reaksiyon verimi versus Etil alkol mikta;**

\* NOTE \* Design is not orthogonal.

Response Table for Signal to Noise Ratios  
Larger is better

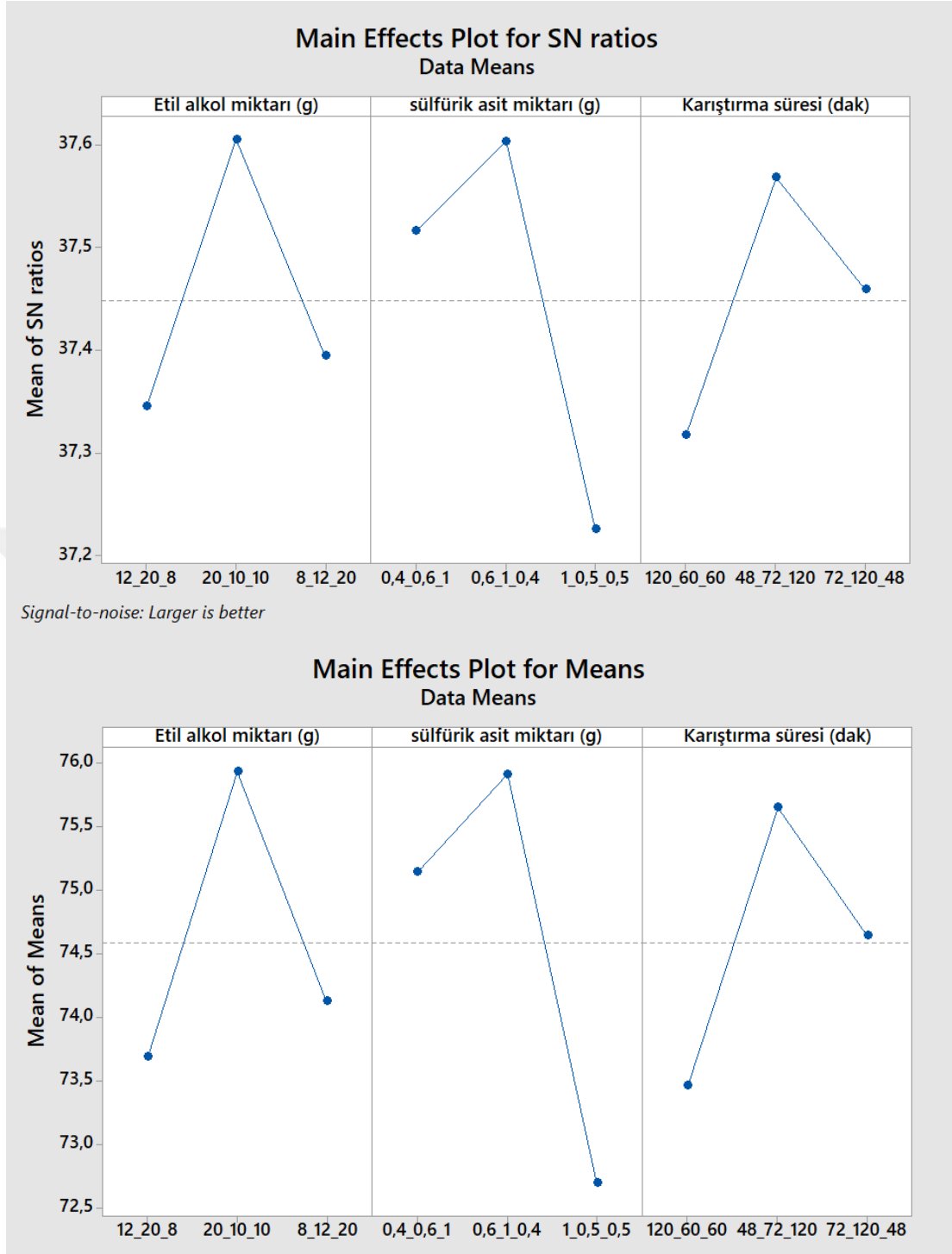
Level	Etil alkol miktarı (g)	sülfürik asit miktarı (g)	Karıştırma süresi (dak)
1	37,35	37,52	37,32
2	37,61	37,60	37,57
3	37,39	37,23	37,46
Delta	0,26	0,38	0,25
Rank	2	1	3

Response Table for Means

Level	Etil alkol miktarı (g)	sülfürik asit miktarı (g)	Karıştırma süresi (dak)
1	73,69	75,14	73,46
2	75,93	75,91	75,65
3	74,12	72,69	74,64
Delta	2,24	3,22	2,19
Rank	2	1	3

**Tablo 4.18.** MYUD Üç Kademeli Esterleştirme İçin Optimum Çalışma Şartları

Parametre	Optimum seviye	Optimum değer
Etil alkol miktarı (g)	2	20-10-10
Sülfürik asit miktarı (g)	2	0,6-1-0,4
Karıştırma süresi (dk.)	2	48-72-120



**Şekil 4.8.** MYUD Üç Kademeli Esterleştirme İçin S/N ve Means Oranına Göre Sonuç Grafiği



Elde edilen veriler ile Minitab programında Anova analizi yapılmıştır. MYUD nın üç kademeli esterleşme için Anova analizi; etil alkol miktarı (g.), sülfürik asit miktarı (g.) ve karıştırma süresi (dakika) için ayrı ayrı yapılmıştır. Anova analiziyle kareler toplamı, serbestlik dereceleri, varyasyon, F ve P değerleri bulunmuştur.

**Tablo 4.19.** MYUD Üç Kademeli Esterleştirme Verilerinin Minitab Programı İle Yapılmış Anova Analizi

```
One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus Etil alkol miktarı (g)

Method

Null hypothesis      All means are equal
Alternative hypothesis  At least one mean is different
Significance level    $\alpha = 0,05$ 

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information
|
Factor              Levels  Values
Etil alkol miktarı (g)      3  12_20_8; 20_10_10; 8_12_20

Analysis of Variance

Source              DF  Adj SS  Adj MS  F-Value  P-Value
Etil alkol miktarı (g)  2   8,478   4,239   0,66    0,549
Error                6  38,358   6,393
Total                8  46,835
```

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus sülfürik asit miktarı (g)

Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
sülfürik asit miktarı (g)	3	0,4_0,6_1; 0,6_1_0,4; 1_0,5_0,5

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sülfürik asit miktarı (g)	2	16,96	8,478	1,70	0,260
Error	6	29,88	4,980		
Total	8	46,84			

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus Karıştırma süresi (dak)

Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

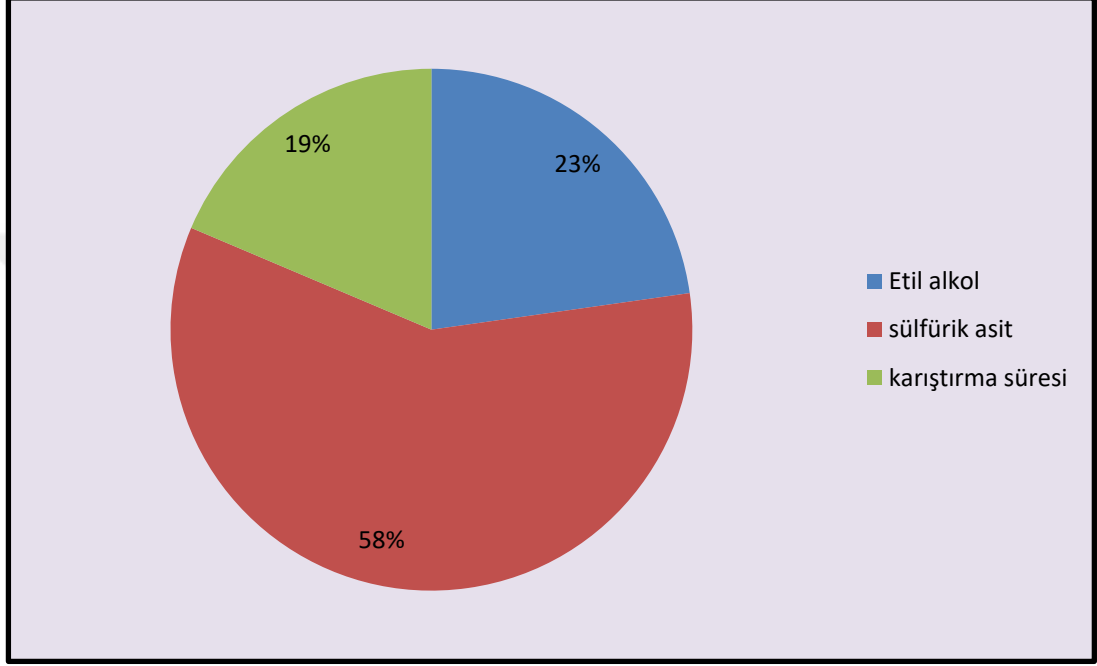
Factor	Levels	Values
Karıştırma süresi (dak)	3	120_60_60; 48_72_120; 72_120_48

Analysis of Variance

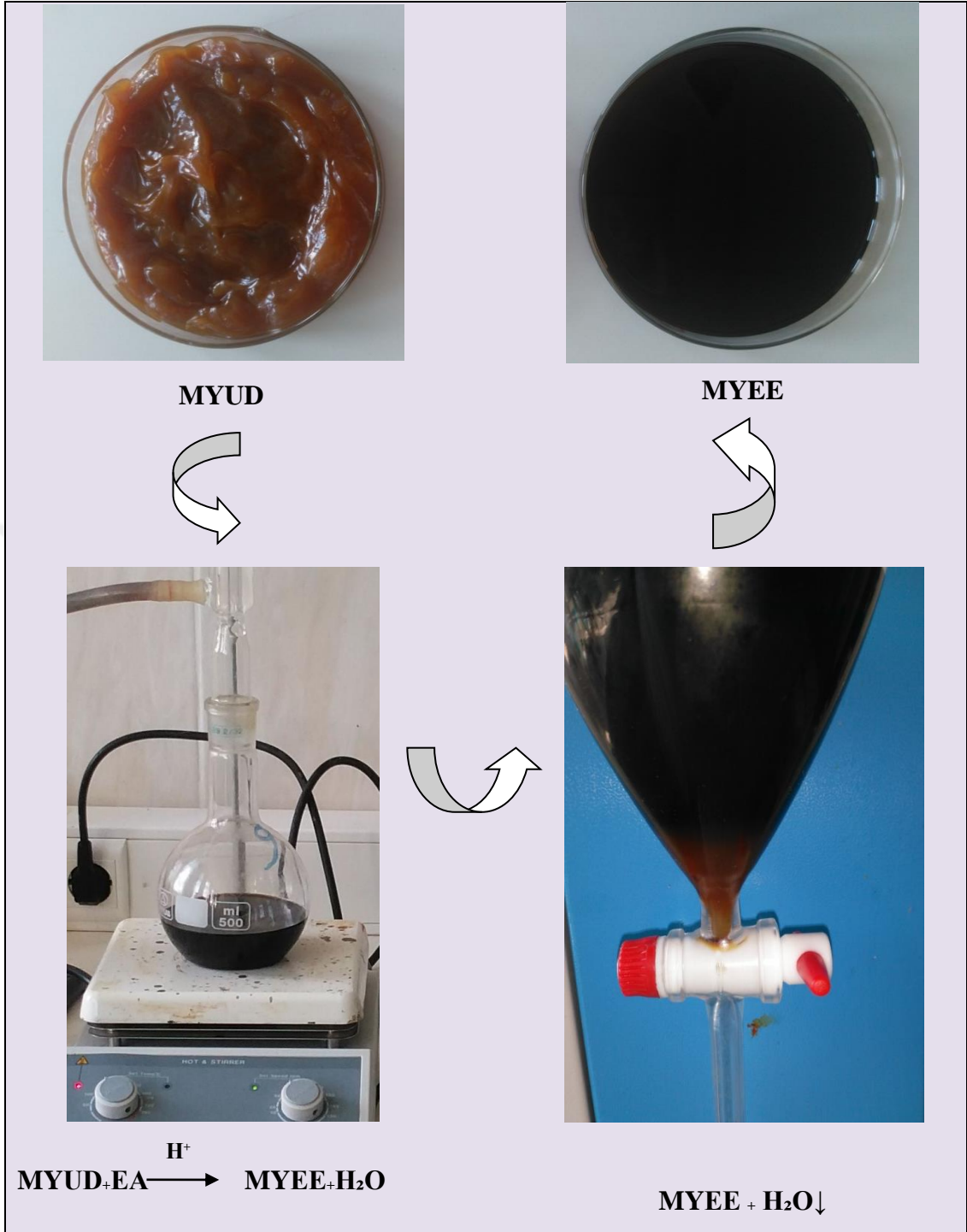
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Karıştırma süresi (dak)	2	7,197	3,599	0,54	0,606
Error	6	39,638	6,606		
Total	8	46,835			

**Tablo 4.20.** Parametrelere Karşılık F Değeri ( MYUD Üç Kademeli Esterleştirme )

Parametreler (AYUD tek kademeli)	F_Value
<b>Etil alkol Miktarı (g.)</b>	0,66
<b>sülfürik Asit Mik. (g.)</b>	1.70
<b>Karıştırma Süresi (dk.)</b>	0,54



**Şekil 4.9.** MYUD'nın Üç Kademeli Esterleştirmesinin Parametre Etkinliği



Şekil 4.10. MYUD'dan MYEE Oluşum Basamakları

### 4.3. ZYUD'na Ait Esterleşme Sonuçları

#### 4.3.1. ZYUD'na Ait Tek Kademeli Esterleşme Sonuçları

ZYUD nın başlangıç asit değeri dört tekrar ölçülmüştür ortalaması kütlece % **54,54** (w/w) dir. Tek kademeli esterleşme sonrası asitlik değerleri iki tekrar ölçülmüş ve reaksiyon verimleri hesaplanmıştır, Tablo 4.21.'de verilmiştir.

**Tablo 4.21.** ZYUD'na Ait Tek Kademeli Esterleşme Sonuçları

no	ZAUD (g)	Etil alkol (g)	Sülfürik asit (g)	Sıcaklık (°C)	Tepkime süresi (dk.)	Tepkime hızı (dev/dk)	Asitlik değeri ort.	Tepkime verimi (%m/m)
1	99,8763	10,9863	1,1226	40	60	250	31,54	33,26
2	100,2568	10,1884	1,5025	55	120	500	28,89	37,09
3	99,9002	9,9901	2,0652	65	180	750	19,61	50,51
4	100,5346	10,6066	3,0708	75	240	1000	24,65	43,22
5	100,1216	20,9891	1,0183	55	180	1000	26,17	41,02
6	100,0208	20,0002	1,5021	40	240	750	25,45	42,06
7	100,8216	20,2678	2,0302	75	60	500	22,73	45,99
8	100,1276	20,2709	3,0069	65	120	250	16,00	55,73
9	99,8763	30,5542	1,0519	65	240	500	18,29	52,41
10	100,2763	30,3799	1,5983	75	180	250	14,82	57,43
11	100,0524	30,4608	2,0151	40	120	1000	18,19	52,56
12	100,3268	30,1961	3,2427	55	60	750	13,94	58,70
13	100,0273	40,0239	1,1474	75	120	750	18,69	51,84
14	100,0867	40,6128	1,5962	65	60	1000	18,16	52,60
15	100,0127	40,1135	2,0211	55	240	250	18,76	51,74
16	100,9367	40,0336	3,0226	40	180	500	15,24	56,82

Taguchi fraksiyonel deneysel tasarım metoduyla belirlenen deney programına uygun olarak yapılan deneylerin ortogonal dizileri Minitab programı kullanılarak hesaplanmıştır. Minitab program çıktıları Tablo 4.22. de verilmiştir.

**Tablo 4.22.** Minitab Program Çıktısı ZYUD Tek Kademeli Esterleştirme Tablosu

**Taguchi Analysis: reaksiyon ve versus etil alkol m; sülfürik asi; sıcaklık (°C;**

Response Table for Signal to Noise Ratios  
Larger is better

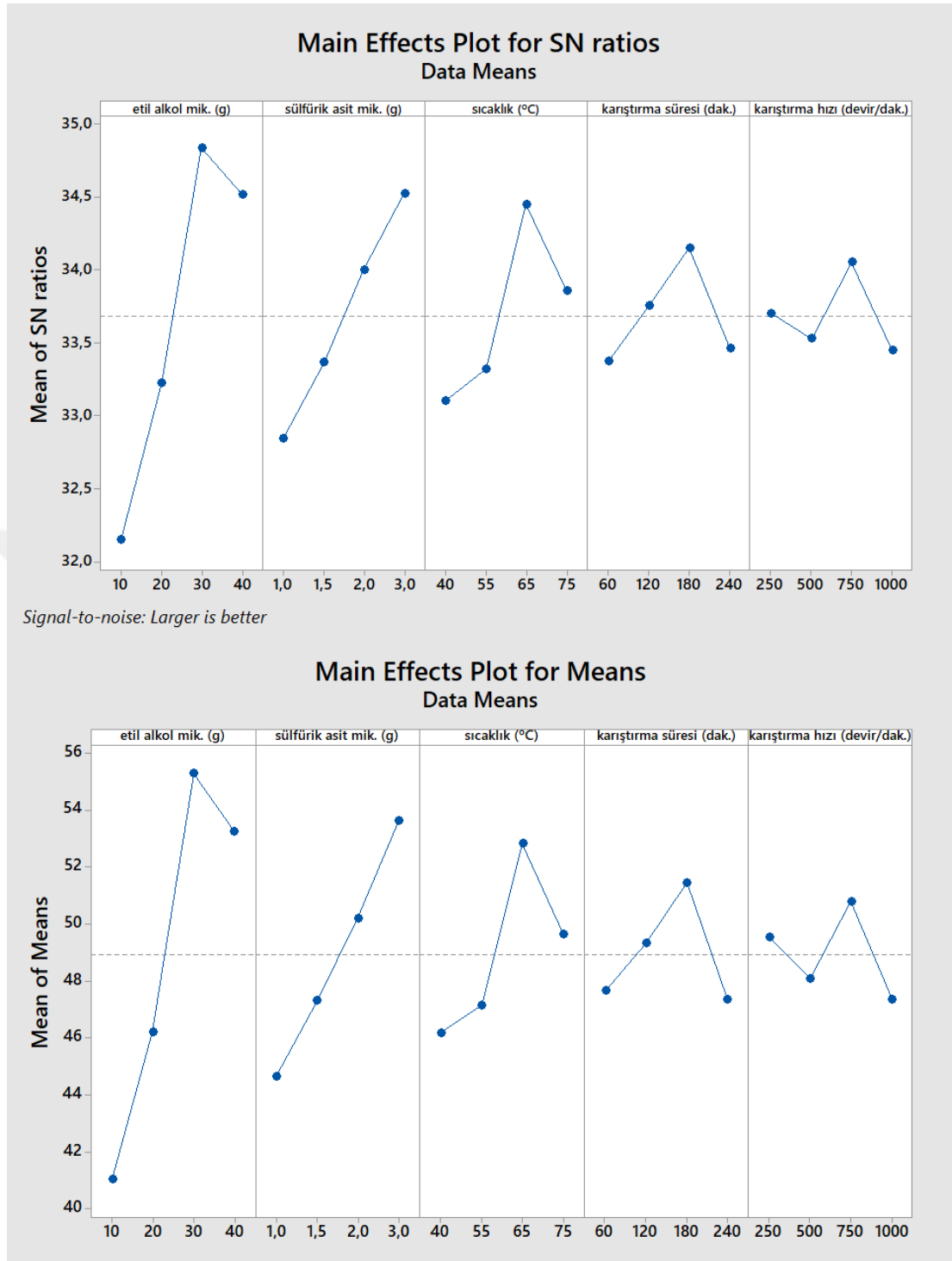
Level	etil alkol mik. (g)	sülfürik asit mik. (g)	sıcaklık (°C)	kariştırma süresi (dak.)	kariştırma hızı (devir/dak.)
1	32,15	32,84	33,10	33,37	33,70
2	33,23	33,37	33,32	33,75	33,53
3	34,84	34,00	34,45	34,15	34,05
4	34,52	34,52	33,86	33,46	33,45
Delta	2,69	1,68	1,34	0,78	0,60
Rank	1	2	3	4	5

Response Table for Means

Level	etil alkol mik. (g)	sülfürik asit mik. (g)	sıcaklık (°C)	kariştırma süresi (dak.)	kariştırma hızı (devir/dak.)
1	41,02	44,63	46,18	47,64	49,54
2	46,20	47,30	47,14	49,30	48,08
3	55,28	50,20	52,81	51,45	50,78
4	53,25	53,62	49,62	47,36	47,35
Delta	14,26	8,99	6,64	4,09	3,43
Rank	1	2	3	4	5

**Tablo 4.23.** ZYUD Tek Kademeli Esterleştirme İçin Optimum Çalışma Şartları

Parametre	Optimum seviye	Optimum değer
Etil alkol miktarı (g)	3	30
Sülfürik asit miktarı (g)	4	3
Sıcaklık (°C)	3	65
Kariştırma süresi (dk.)	3	180
Kariştırma hızı (devir/dk.)	3	750



**Şekil 4.11.** ZYUD Tek Kademeli Esterleştirme İçin S/N ve Means Oranına Göre Sonuç Grafiği

Elde edilen veriler ile Minitab programında Anova analizi yapılmıştır. ZYUD'nun tek kademeli esterleşme için Anova analizi; etil alkol miktarı (g.), sülfürik asit miktarı (g.), sıcaklık ( °C ), karıştırma süresi (dakika) ve karıştırma hızı (devir/dk.) için ayrı ayrı yapılmıştır. Anova analiziyle kareler toplamı, serbestlik dereceleri, varyasyon, F ve P değerleri bulunmuştur.

**Tablo 4.24.** ZYUD tek kademeli esterleştirme verilerinin Minitab Programı ile yapılmış Anova analizi

**One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus etil alkol mik. (g)**

Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
etil alkol mik. (g)	4	10; 20; 30; 40

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
etil alkol mik. (g)	3	516,1	172,02	5,82	0,011
Error	12	354,8	29,56		
Total	15	870,8			



### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus sülfürik asit mik. (g)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

Factor	Levels	Values
sülfürik asit mik. (g)	4	1,0; 1,5; 2,0; 3,0

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sülfürik asit mik. (g)	3	178,9	59,64	1,03	0,412
Error	12	691,9	57,66		
Total	15	870,8			

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus sıcaklık (°C)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

Factor	Levels	Values
sıcaklık (°C)	4	40; 55; 65; 75

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sıcaklık (°C)	3	105,4	35,13	0,55	0,657
Error	12	765,4	63,78		
Total	15	870,8			

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus karıştırma süresi (dak.)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

Factor	Levels	Values
karıştırma süresi (dak.)	4	60; 120; 180; 240

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
karıştırma süresi (dak.)	3	42,42	14,14	0,20	0,891
Error	12	828,38	69,03		
Total	15	870,80			

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus karıştırma hızı (devir/dak.)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

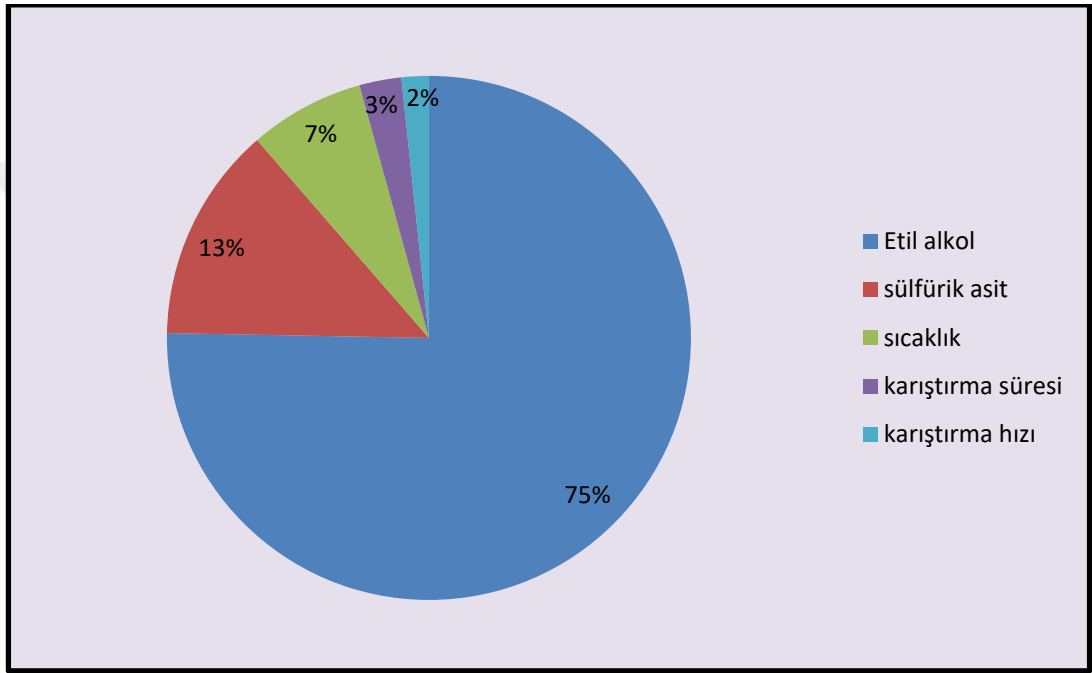
Factor	Levels	Values
karıştırma hızı (devir/dak.)	4	250; 500; 750; 1000

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
karıştırma hızı (devir/dak.)	3	27,99	9,330	0,13	0,939
Error	12	842,81	70,234		
Total	15	870,80			

**Tablo 4.25.** Parametrelere Karşılık F Değeri ( ZYUD Tek Kademeli Esterleştirme )

Parametreler (ZYUD tek kademeli)	F değeri
<b>Etil alkol Miktarı (g.)</b>	5,82
<b>sülfürik Asit Mik. (g.)</b>	1,03
<b>Sıcaklık (°C)</b>	0,55
<b>Karıştırma Süresi (dk.)</b>	0,20
<b>Karıştırma Hızı (devir/dk.)</b>	0,13



**Şekil 4.12.** ZYUD'nın Tek Kademeli Esterleştirmesinin Parametre Etkinliği

### 4.3.2. ZYUD'na Ait Üç Kademeli Esterleşme Sonuçları

ZYUD nın tek kademeli esterleşme sonrası parametre etkinliklerine bakılarak etkinliği en yüksek üç parametre (Etil alkol, sülfürik asit, karıştırma süresi) için 3 kademeli esterleşme gerçekleştirilmiş asitlik değerleri iki tekrar ölçülmüş ve reaksiyon verimleri hesaplanmıştır, Tablo 4.26.'de verilmiştir.

**Tablo 4.26.** ZYUD'na Ait Üç Kademeli Esterleşme Sonuçları

no	Z.Y.U.D. (g)	Etil alkol (g)	Sülfürik asit (g)	Tepkime süresi (dk.)	Asitlik değeri (ort.)	Tepkime verimi (%)
1	100,5290	6,3881	0,6223	36	10,81	80,18
		9,6327	0,9309	54		
		15,2013	1,5100	90		
2	100,9167	6,2144	0,9097	54	11,95	78,09
		9,0731	1,5018	90		
		15,5045	0,6106	36		
3	100,4257	6,0680	1,5006	90	12,70	76,71
		9,8136	0,7598	45		
		15,6253	0,7501	45		
4	100,6687	9,0942	0,6081	54	13,22	75,76
		15,0147	0,9194	90		
		6,5831	1,5151	36		
5	100,0036	9,1511	0,9249	54	11,95	78,09
		15,0310	1,5001	90		
		6,1883	0,6026	36		
6	100,4236	9,2245	1,5008	36	11,14	79,57
		15,2306	0,7910	54		
		6,3535	0,7590	90		
7	100,0237	15,0069	0,6223	90	13,02	76,13
		7,4959	0,9261	45		
		7,5012	1,5003	45		
8	100,5202	15,3558	0,9256	36	11,76	78,44
		7,5832	1,5264	54		
		7,5963	0,6349	90		
9	100,9136	15,3158	1,5191	90	10,46	80,82
		7,5361	0,7503	45		
		7,8961	0,7569	45		

Taguchi fraksiyonel deneysel tasarım metoduyla belirlenen deney programına uygun olarak yapılan deneylerin ortogonal dizileri Minitab programı kullanılarak hesaplanmıştır. Minitab program çıktıları Tablo 4.27. de verilmiştir.

**Tablo 4.27.** Minitab Program Çıktısı ZYUD üç kademeli esterleştirme tablosu

**Taguchi Analysis: reaksiyon verimi versus etil alkol mik. ;**

\* NOTE \* Design is not orthogonal.

Response Table for Signal to Noise Ratios  
Larger is better

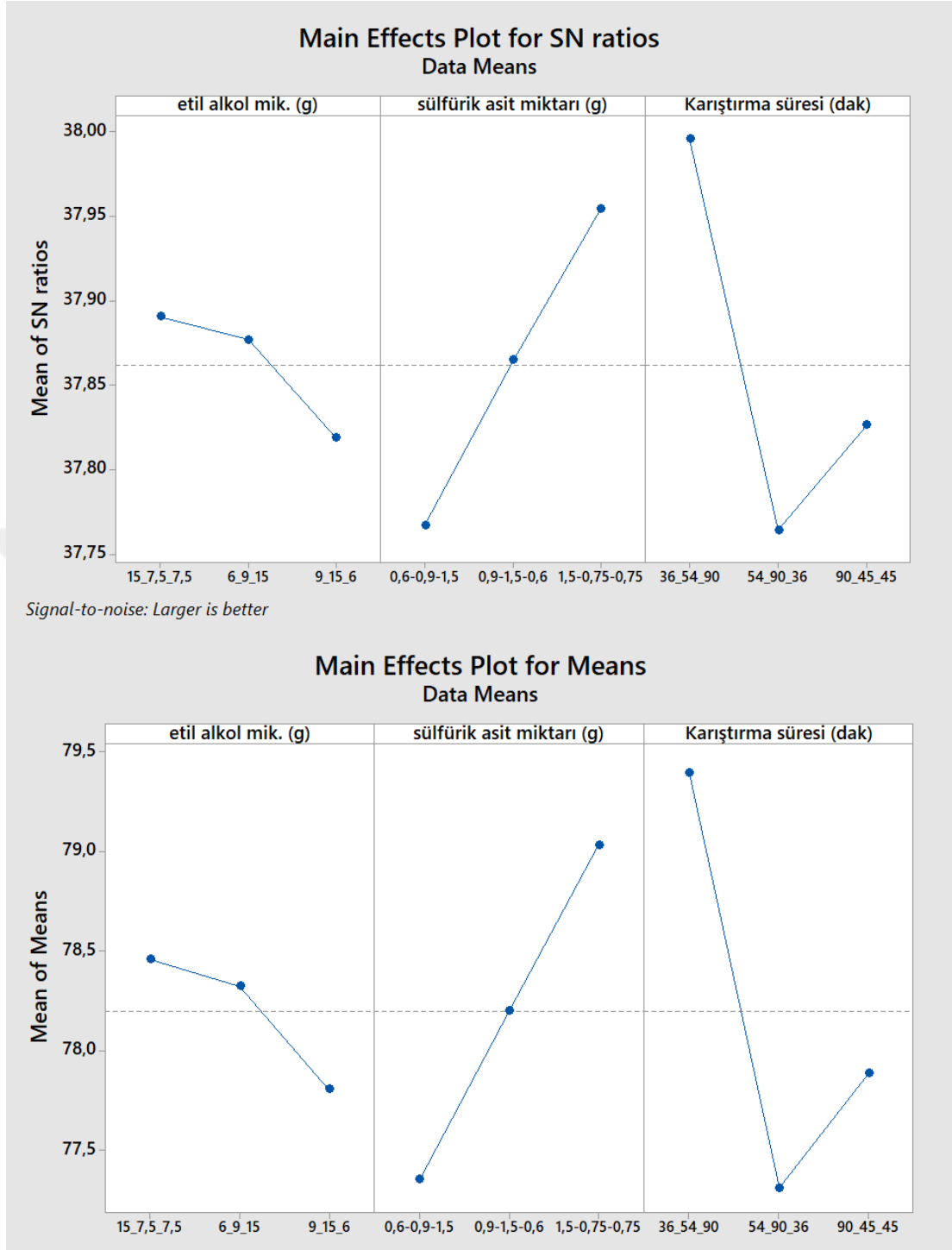
	etil alkol	sülfürik asit miktarı (g)	Karıştırma süresi (dak)
Level	mik. (g)	(g)	(dak)
1	37,89	37,77	38,00
2	37,88	37,86	37,76
3	37,82	37,95	37,83
Delta	0,07	0,19	0,23
Rank	3	2	1

Response Table for Means

	etil alkol	sülfürik asit miktarı (g)	Karıştırma süresi (dak)
Level	mik. (g)	(g)	(dak)
1	78,46	77,36	79,40
2	78,33	78,21	77,31
3	77,81	79,04	77,89
Delta	0,65	1,68	2,08
Rank	3	2	1

**Tablo 4.28.** ZYUD Üç Kademeli Esterleştirme İçin Optimum Çalışma Şartları

Parametre	Optimum seviye	Optimum değer
Etil alkol miktarı (g)	2	15-7,5-7,5
Sülfürik asit miktarı (g)	3	1,5-0,75-0,75
Karıştırma süresi (dk.)	2	36-54-90



**Şekil 4.13.** ZYUD Üç Kademeli Esterleştirme İçin S/N ve Means Oranına Göre Sonuç Grafiği

Elde edilen veriler ile Minitab programında Anova analizi yapılmıştır. ZYUD nın üç kademeli esterleşme için Anova analizi; etil alkol miktarı (g), sülfürik asit miktarı (g) ve karıştırma süresi (dakika) için ayrı ayrı yapılmıştır. Anova analiziyle kareler toplamı, serbestlik dereceleri, varyasyon, F ve P değerleri bulunmuştur.

**Tablo 4.29.** ZYUD Üç Kademeli Esterleştirme Verilerinin Minitab Programı İle Yapılmış Anova Analizi

```
One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus etil alkol mik. (g)

Method

Null hypothesis          All means are equal
Alternative hypothesis   At least one mean is different
Significance level       $\alpha = 0,05$ 

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information
|
Factor          Levels  Values
etil alkol mik. (g)      3  15_7,5_7,5; 6_9_15; 9_15_6

Analysis of Variance

Source          DF    Adj SS   Adj MS   F-Value   P-Value
etil alkol mik. (g)    2    0,7156   0,3578    0,09     0,917
Error              6   24,4971   4,0828
Total              8   25,2127
```

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus sülfürik asit miktarı (g)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

Factor	Levels	Values
sülfürik asit miktarı (g)	3	0,6-0,9-1,5; 0,9-1,5-0,6; 1,5-0,75-0,75

#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
sülfürik asit miktarı (g)	2	4,237	2,119	0,61	0,576
Error	6	20,975	3,496		
Total	8	25,213			

### One-way ANOVA: reaksiyon verimi versus Karıştırma süresi (dak)

#### Method

Null hypothesis All means are equal  
Alternative hypothesis At least one mean is different  
Significance level  $\alpha = 0,05$

Equal variances were assumed for the analysis.

#### Factor Information

Factor	Levels	Values
Karıştırma süresi (dak)	3	36_54_90; 54_90_36; 90_45_45

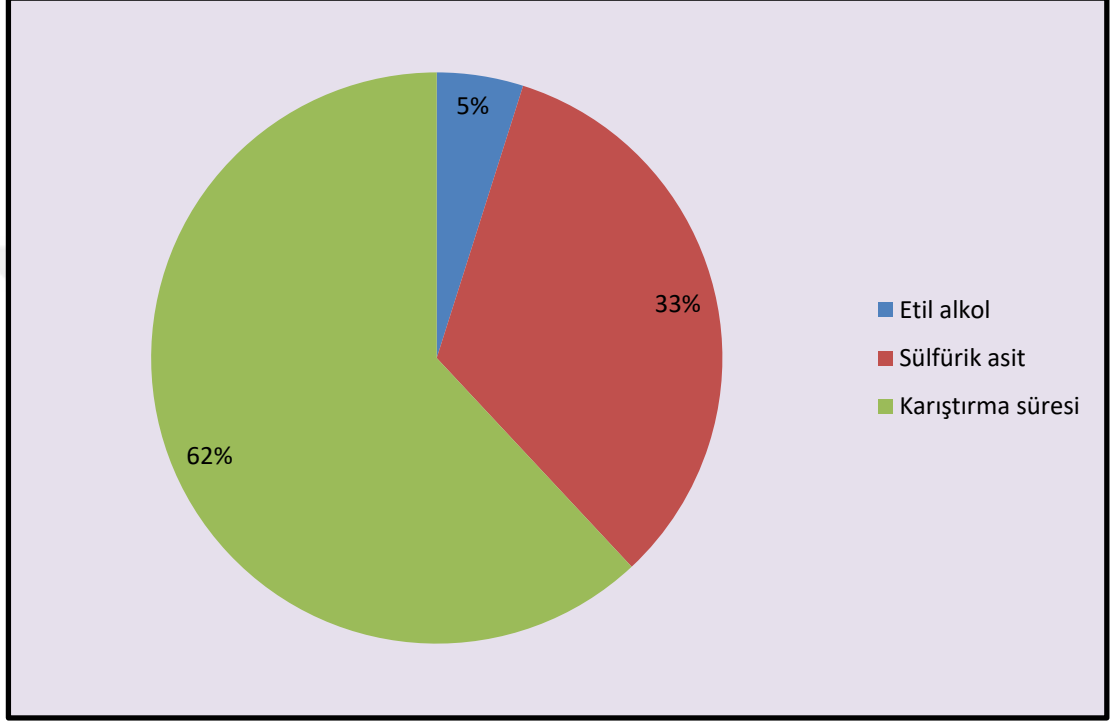
#### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Karıştırma süresi (dak)	2	6,952	3,476	1,14	0,380
Error	6	18,260	3,043		
Total	8	25,213			

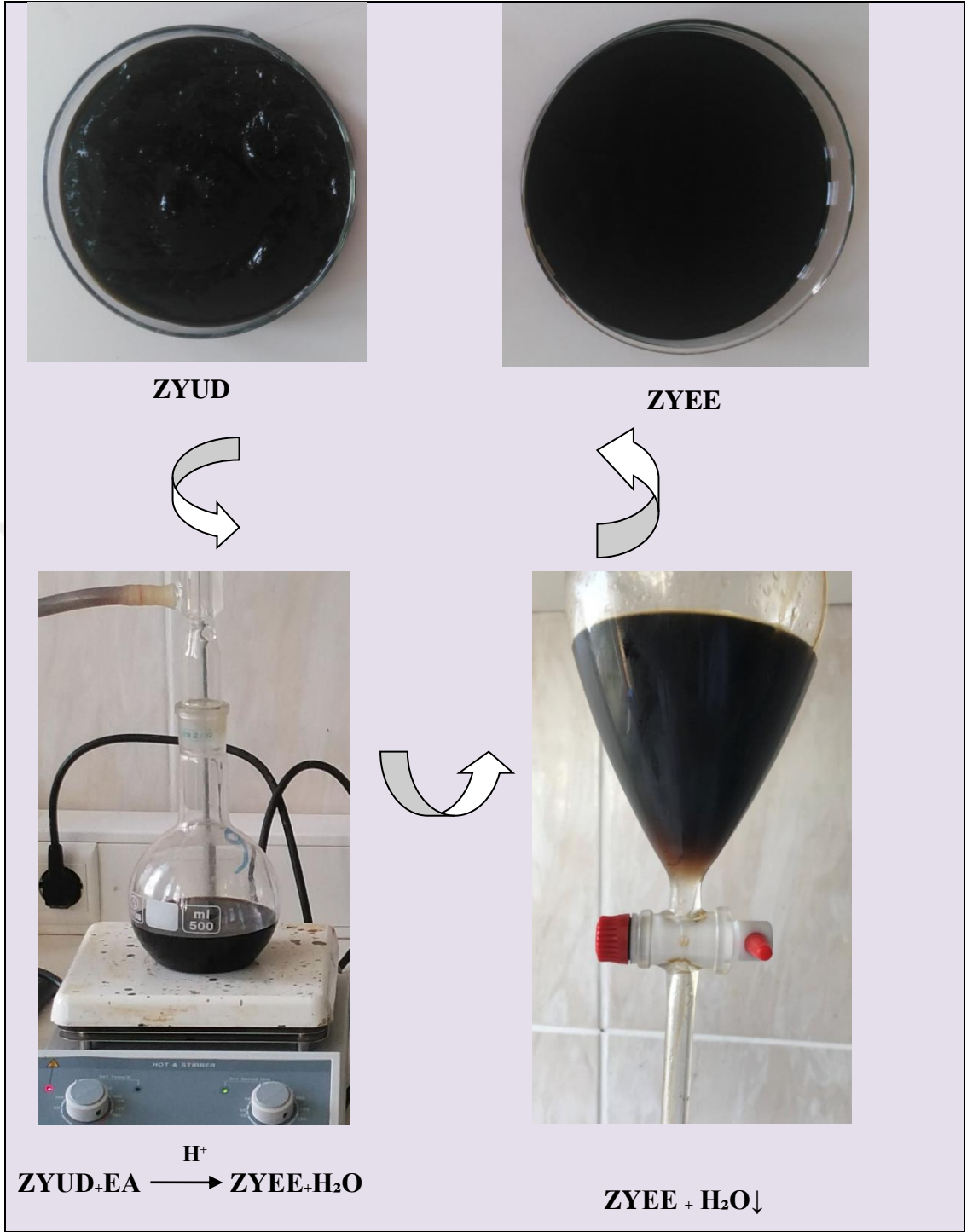


**Tablo 4.30.** Parametrelere Karşılık F Değeri ( MYUD Üç Kademeli Esterleştirme )

Parametreler (AYUD tek kademeli)	F değeri
<b>Etil alkol Miktarı (g)</b>	0,09
<b>sülfürik Asit Mik. (g)</b>	0,61
<b>Karıştırma Süresi (dk.)</b>	1,14



**Şekil 4.14.** ZYUD'nın Üç Kademeli Esterleştirmesinin Parametre Etkinliği



**Şekil 4.15.** ZYUD'dan ZYEE Oluşum Basamakları

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, AYUD'nın, MYUD'nın ve ZYUD'nın esterleşme reaksiyonu incelenmiştir. Çalışmada varılan sonuç, değerlendirme ve öneriler aşağıda sıralanmıştır:

1. Esterleşme reaksiyonlarında incelediğimiz parametreler arasında, reaksiyon süresinin verimi en fazla etkileyen faktör olduğu tespit edilmiştir. Çalıştığımız üç YAUD da, en yüksek esterleşme reaksiyon verimine ulaştığımız reaksiyon süreleri şu şekilde belirlenmiştir (Tablo 5.1.):

AYUD: 240dk.

MYUD: 240dk.

ZYUD: 180dk.

Piri E., ayçiçek asidik yağının enzimatik esterleşmesini araştırdığı çalışmasında en yüksek esterleşme oranını 180dk. da tespit etmiştir [39].

2. Esterleşme reaksiyonlarında incelediğimiz parametreler arasında, etil alkol oranının verim üzerinde etkili bir faktör olduğu tespit edilmiştir. Çalıştığımız üç YAUD da, en yüksek esterleşme reaksiyon verimine ulaştığımız etil alkol oranı şu şekilde belirlenmiştir (Tablo 5.1.):

AYUD: % 40 g/g

MYUD: % 40 g/g

ZYUD: % 30 g/g

3. Esterleşme reaksiyonlarında incelediğimiz parametreler arasında, sülfürik asit oranının verim üzerinde etkili bir faktör olduğu tespit edilmiştir. Çalıştığımız üç YAUD da, en yüksek esterleşme reaksiyon verimine ulaştığımız sulfuric asit oranı şu şekilde belirlenmiştir (Tablo 5.1.):

AYUD: % 2 g/g

MYUD: % 2 g/g

ZYUD: % 3 g/g

4. Esterleşme reaksiyonlarında incelediğimiz parametreler arasında, reaksiyon sıcaklığının verim üzerinde daha az etkili bir faktor olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle optimizasyon çalışmamızın ikinci aşamasında birinci aşamada optimize ettiğimiz sıcaklık değerlerini doğrudan kullandık. Çalıştığımız üç YAUD da, en yüksek esterleşme reaksiyon verimine ulaştığımız reaksiyon sıcaklıkları şu şekilde belirlenmiştir (Tablo 5.1.):

AYUD: 55 °C

MYUD: 65 °C

ZYUD: 65 °C

Nigiz U.F., etanol ve propiyonik asit arasında Amberlit IR120 katalizörü eşliğinde gerçekleşen esterleşme reaksiyonunda en yüksek dönüşüm değeri ise 70 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır [54]. Erdoğan F., ayçiçek asidik yağının enzimatik hidrolizi reaksiyonunun incelediği çalışmasında en yüksek en yüksek esterleşmeyi 45 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır [45].

5. Esterleşme reaksiyonlarında incelediğimiz parametreler arasında, karıştırma hızının verim üzerinde daha az etkili bir faktor olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle optimizasyon çalışmamızın ikinci aşamasında birinci aşamada optimize ettiğimiz karıştırma hızı değerlerini doğrudan kullandık. Çalıştığımız üç YAUD da, en yüksek esterleşme reaksiyon verimine ulaştığımız karıştırma hızı değerleri şu şekilde belirlenmiştir (Tablo 5.1.):

AYUD: 750 devir/dak.

MYUD: 1000 devir/dak.

ZYUD: 750 devir/dak.

6. Kademeli esterleşme reaksiyonlarında, çalıştığımız üç YAUD da, en yüksek esterleşme reaksiyon verimine ulaştığımız etil alkol oranları şu şekilde belirlenmiştir (Tablo 5.2.):

AYUD: % 40 g/g (20-10-10) (üç kademeli esterleşme)

MYUD: % 40 g/g (20-10-10) (üç kademeli esterleşme)

ZYUD: % 30 g/g (15-7,5-7,5) (üç kademeli esterleşme)

**Tablo 5.1.** Tek Kademeli Esterleşme İçin Optimum Reaksiyon Şartları ve Maksimum Ester Yüzdesi

<b>Tek Kademeli Esterleşme</b>	<b>AYUD</b>	<b>MYUD</b>	<b>ZYUD</b>
Etil Alkol oranı %(w/w)	40	40	30
Sülfürik Asit oranı %(w/w)	2	2	3
Reaksiyon Sıcaklığı °C	55	65	65
Reaksiyon Süresi dak.	240	240	180
Karıştırma Hızı devir/dk.	750	1000	750
<b>Maksimum Esterleşme Yüzdesi</b>	<b>62,87</b>	<b>72,46</b>	<b>58,70</b>

**Tablo 5.2.** Üç Kademeli Esterleşme İçin Optimum Reaksiyon Şartları ve Maksimum Ester Yüzdesi

<b>Üç Kademeli Esterleşme</b>	<b>AYUD</b>	<b>MYUD</b>	<b>ZYUD</b>
Etil Alkol oranı %(w/w) 1. kademe	20	20	15
Etil Alkol oranı %(w/w) 2. kademe	10	10	7,5
Etil Alkol oranı %(w/w) 3. kademe	10	10	7,5
Sülfürik Asit oranı %(w/w) 1. kademe	0,6	0,6	1,5
Sülfürik Asit oranı %(w/w) 2. kademe	1	1	0,75
Sülfürik Asit oranı %(w/w) 3. kademe	0,4	0,4	0,75
Reaksiyon Süresi dak. 1. kademe	48	48	54
Reaksiyon Süresi dak. 2. kademe	72	72	90
Reaksiyon Süresi dak. 3. kademe	120	120	36
<b>Maksimum Esterleşme Yüzdesi</b>	<b>70,94</b>	<b>78,57</b>	<b>80,82</b>

7. Kademeli esterleşme reaksiyonlarında, çalıştığımız üç YAUD da, en yüksek esterleşme reaksiyon verimine ulaştığımız sülfürik asit oranları şu şekilde belirlenmiştir (Tablo 5.2.):

AYUD: % 2 g/g (0,6-1-0,4) (üç kademeli esterleşme)

MYUD: % 2 g/g (0,6-1-0,4) (üç kademeli esterleşme)

ZYUD: % 3 g/g (1,5-0,75-0,75) (üç kademeli esterleşme)

8. Kademeli esterleşme reaksiyonlarında, çalıştığımız üç YAUD da, en yüksek esterleşme reaksiyon verimine ulaştığımız reaksiyon süreleri şu şekilde belirlenmiştir (Tablo 5.2.):

AYUD: 240 dk. (48-72-120) (üç kademeli esterleşme)

MYUD: 240 dk. (48-72-120) (üç kademeli esterleşme)

ZYUD: 180 dk. (54-90-36) (üç kademeli esterleşme)

9. Esterleşme reaksiyonlarında, ulaştığımız en yüksek esterleşme reaksiyon verimleri şu şekilde belirlenmiştir (Tablo 5.1.) (Tablo 5.2.):

AYUD: %62,87 (tek kademeli), %70,94 (üç kademeli esterleşme)

MYUD: %72,46 (tek kademeli), %78,57 (üç kademeli esterleşme)

ZYUD: %58,70 (tek kademeli), %80,82 (üç kademeli esterleşme)

Nigiz U.F., etanol ve propiyonik asit arasında Amberlit IR120 katalizörü eşliğinde gerçekleşen esterleşme reaksiyonunda en yüksek dönüşüm değerini %74 olarak elde etmiştir [54]. Gılbaz E.E., mısır asidik yağının Novozym 435 lipazı varlığında, enzimatik esterleşme reaksiyonunda ester içeriğini ağırlıkça % 75.5 olarak belirlemiştir [29]. Piri E., ayçiçek asidik yağının enzimatik esterleşmesini araştırdığı çalışmasında en yüksek esterleşme oranını % 90 olarak belirlemiştir [39].

10. Çalışmamızda YAUDları doğrudan kullanılmıştır ileride yapılacak çalışmalarda daha yüksek esterleşme verimlerine ulaşabilmek için tedarik edilen numunelere fiziksel süzme ya da kimyasal çöktürme gibi ön işlemler yapılabileceği gibi spesifik kullanım alanları için birkaç yağın karışımı ya da tekrar distilasyonu ile özel ürünler elde edilebilir.

11. Esterleşme reaksiyonu için etil alkol ve sülfürik asidin kullanıldığı çalışmamızın devamında farklı alkol ve asitlerle elde edilecek yağ asidi esterlerinin yanı sıra özellikle gıda sektörüne uyumlu katkı maddelerinin etkileri ve teknik farklılıkları incelenebilir.

12. Çalışmamız, yemeklik yağ sektörünün yan ürünlerinden YAUD'nın esterleşme reaksiyonuyla ilgili faaliyet gösteren üreticilere fayda sağlayabilir, teknik ve ticari avantajları değerlendirilerek yeni ve stratejik ürünlere kapı açabilir.

## KAYNAKLAR

- 1) **Cmolik, J. ve Pokorny, J.**, Physical Refining of Edible Oils, Euro J. Lipid Sci. Technology, 2000. 102: 472-486.
- 2) **Bailey, A.E.**, 1996. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, **Vol.5**, pp.46-52, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons Inc., New York, Chishester, Brisbane, Toronto, Singapore
- 3) **Ghosh, S., Bhattacharyya, D.K.** 1995. Utilization of Asid Oils in Making Valuable Fatty Products by Microbial Lipase Technology, JAOCS, 72, 1541-1544.
- 4) **Kurt,G.**, Ayçiçek Yağının Doğrudan Alternatif Yakıt Olarak Değerlendirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 1997. (Yüksek Lisans Tezi)
- 5) **Gürler, P.S.** Ayçiçeği Yağı Rafinasyon Atığı Yağ Asidinden Epoksit Gruplu Polimer Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Mühendisliği. Konya,2010 (Yüksek Lisans Tezi)
- 6) **Bor, T.** Hint Tohumu lipazı ile bitkisel yağların enzimatik hidrolizi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı. 1988 İstanbul.( Yüksek Lisans Tezi)
- 7) **Pattison, E.S.** Fatty Acids and Their Industrial Applications, pp.48-57, Marcel Dekker, INC., 1968, New York.
- 8) **Baydar, H.** Bitkilerde yağ sentezi, kalitesi ve kaliteyi artırmada ıslahın önemi. Ekin Dergisi, 2000, 11: 50-57.
- 9) **Özdikicierler, O.**, Bitkisel Yağ Rafinasyon Artıklarının Değerlendirilmesi. Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir. 2013 GIDA 38 (6): 367-374
- 10) **Kayhan, M.** Tarımsal araştırma projesi. Yemeklik yağ sanayinde ürün ve kalite geliştirme üzerine araştırmalar. 2001 Proje no: TARP-1979
- 11) **Öztürk, A.B.**, Türkiye İş Bankası. Bitkisel Yağ İmalatı Sektörü. İktisadi Araştırmalar Bölümü. Mayıs 2016
- 12) <https://cms.inonu.edu.tr/uploads/.../393/.../YAĞ%20İŞLEME%20TEKNOLOJİSİ> (alıntı tarihi 25 nisan 2018)

- 13) **Kadayıfçı, A.** Ayçiçeğinin su verim ilişkisi, Turk Journal of Agricultural, TÜBİTAK. 1998, 24, 137-145.
- 14) **Tekneci, E.,** Yemeklik Yağ Rafinasyon Atıklarından Süperkritik Co2 Ekstraksiyonu İle Değerli Ürün Eldesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı, İstanbul, 2012.(Doktora Tezi)
- 15) **Dumont, M.J. ve Narine, S.S.,** Soapstock and Deodorizer Distillates from North American Vegetable Oils: Review on Their Characterization, Extraction and Utilization, Food Research International, 2007. 40: 957-974.
- 16) **Kara. H., Gürcan. Ü. and Topkafa M..** Comparison of the Amount of Trans Fatty Acid Formed During the Refinery Process of Sunflower Oil 1st International Türkiye-Pakistan Chemistry Days Book of Abstract, 2007 Konya- TÜRKİYE
- 17) **Gümüskesen, A.S., Yemişçioğlu F.,** 2010 . Bitkisel Sıvı ve Katı Yağ Üretim Teknolojisi, Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Meta Basım Matbaası, Bornova, İzmir. 224 s.
- 18) **Yang, J.G., Wang, Y.H., Yang, B., Maima, G. ve Guo, Y.,** (2006). Degumming of Vegetable Oil by a New Microbial Lipase, Food Technology, 44(1): 101-104.
- 19) **Kara. H..** Yağ Rafinasyon Teknikleri Ders Notları. Selçuk Üniversitesi. 2008 Konya
- 20) **Topkafa, M.,** Yenilebilir Nar Çekirdeği Yağının Rafinasyon Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya, 2013. ( doktora tezi)
- 21) [http://danielsagrosciences.com/Articles/AOCS/soapstock\\_utilization.html](http://danielsagrosciences.com/Articles/AOCS/soapstock_utilization.html), Daniels, S., Soapstock Utilization, an Environmental- Agricultural Breakthrough (alıntı tarihi 3 Ekim 2011)
- 22) **Bondioli, P.,** Refining By-products as a Source of Compounds of High-Added Value, Grasasy Aceites, 2006, 57(1): 116-125.
- 23) **Hass, M.J.,** Improving the Economics of Biodiesel Production Through the Use of Low Value Lipids as Feedstocks: Vegetable Oil Soapstock. 2004. Fuel Processing Technology, 86: 1087-1096.)
- 24) **Verleyen, T., Verhea, R., Garcia, L., Dawettinck, K., Huyghebaert, A. ve De Greytc, W.,** Gas Chromatographic Characterization of Vegetable Oil Deodorization Distillate, Journal of Chromatography, 2001,921: 277-285.
- 25) <http://foodwaste-oil.tripod.com/index.html> (alıntı tarihi 25 haziran 2017)



- 26) **Ertürk, H.**, Yerli Killerin Bitkisel Yağların Rafinasyonunda Ağartma Toprağı Olarak Kullanılması, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 1999, İzmir.
- 27) **Ghosh, S. ve Bhattacharyya, D.K.**, Isolation of Tocopherol and Sterol Concentrate from Sunflower Oil Deodorizer Distillate, Journal of the American Oil Chemists Society. 1996. 73(10): 1271-1274.
- 28) **Alptekin, E.** Atık Ağartma Toprağı Yağının Enzimatik Hidrolizi. İstanbul teknik üniversitesi, feb bilimleri enstitüsü, kimya mühendisliği. İstanbul, 2008, 50 (yüksek lisans tezi)
- 29) **Gilbaz, E.E.** Mısır Asidik Yağının Enzimatik Esterleşmesi İle Yağ Asidi Esterlerinin Üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Mühendisliği. 2002. 76. (Yüksek Lisans Tezi)
- 30) **Kurşun, E.**, Ayçiçek Asidik Yağının Enzimatik Esterleşmesi İle Yağ Asidi Esterlerinin Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, 2002, (Yüksek Lisans Tezi)
- 31) [www.bysd.org.tr](http://www.bysd.org.tr) (alıntı tarihi 25 eylül 2017)
- 32) **Büyükhelvacıgil, T.** Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği, Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Bitkisel Yağlar Konferansı - 2015
- 33) **Hart, H., Hart D. J., Craine, L. E.** Organik kimya(Dokuzuncu baskı).Türkiye(Ankara): Palme Yayıncılık.2008. 164-170,300-310.
- 34) **Maki-Arvela, P., Salmi, T., Sundell, M., Ekman, K., Peltonen, R., Lehtonen, J.** Comparison of polyvinylbenzen and polyolefin supported sulphonic acid catalysts in the esterification of acetic acid. Applied Catalysis A: General, 1999, 184, 25-32.
- 35) **De Almeida, R. ve ark.**, Improvements in acidity for TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> via impregnation with MoO<sub>3</sub> for the esterification of fatty acids. Catalysis Communications, 2002, 46, 179-182.
- 36) **Yin, W. L. P. ve ark.**, Microwave assisted esterification of free fatty acid over a heterogeneous catalyst for biodiesel production. Energy Conversion and Management, 2013, 76,1009-1014.
- 37) **Oliviera, C. F., Dezaneti, L.M., Garcia, F. A. C., De Macedo, J.L., Dias, J. A., Dias, S.C.L., Alvim, K. S. P.** (2010). Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. Applied Catalysis A:General, 372, 153-161. 32.

- 38) **Lilja, J., Murzin, D., Salmi, T., Aumo, J., Makü-Arvela, P., Sundels, M.** Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the teft equation. *Journal of Molecular Catalysis A.Chemical*. 2002. 182-183:555-563.
- 39) **Piri, E.** Ayçiçek asidik yağının enzimatik esterleşmesi. İstanbul teknik üniversitesi, feb bilimleri enstitüsü, Kimya Mühendisliği. İstanbul, 2003, 50 (yüksek lisans tezi)
- 40) **Solomons, G.T.W., Fryhle, B.C.,** Organik Kimya. Literatür Yayıncılık, 2002, ISBN:975-8431-87-0, 829s.
- 41) **Kirk, R.E., Othmer, D.F** , Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons Inc., New York. 1965. Encylopedia of Chemical Technology, Vol.8, pp. 374-375, 777-820
- 42) **Bogaerts, L.** Esters: performance oleochemicals for food and industrial usage, World Conference on Oleochemicals İnto the 21st Century, Kuala Lumpur, Malaysia, 1990, 8-12 October, 251-255.
- 43) **Bailey, A.E.,** Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol.5, pp.46-52, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons Inc.. 1996. New York, Chishester, Brisbane, Toronto, Singapore
- 44) **Gandhi, N.N.** Applications of Lipase, *J.Am.Oil Chem.Soc.*, 1997, 74, 621-629.
- 45) **Erdoğan, F.,** Ayçiçek Asidik Yağının Enzimatik Hidroliz Reaksiyonunun İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği. 2002,41. ( Yüksek Lisans Tezi)
- 46) **Kirk, R.E., Othmer, D.F.,** Encylopedia of Chemical Technology, Vol.8, pp. 313-315, 357-363, 374-375, 818-820, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons Inc.,1965 New York
- 47) [www.ervesa.com/index.php/urunler](http://www.ervesa.com/index.php/urunler) (alıntı tarihi 25 nisan 2018)
- 48) **Şimşek, V.,** Asidik Katalizör Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Aktivitesinin Gliserol Esterleşme Reaksiyonunda İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı. 2015, 225. (Doktora Tezi)
- 49) **Jiang, S.T., Shao, P., Pan, L.J. ve Shao, Y.Y.,** Molecular Distillation for Recovering Tocopherol and Fatty Acid Methyl Esters from Rapeseed Oil Deodoriser Distillate. *Biosystems Engineering*. 2006. 93(4): 383-391.

- 50) **Carmona, M.A., Jimenez, C., Sanchidrian, C.J., Pena, F. Ve Ruiz, J.R.,** Isolation of Sterols from Sunflower Oil Deodorizer Distillate. Journal of Food Engineering. 2010. 101: 210-213.
- 51) **Morales, G., Grieken, R., Martin, A., Martinez, F.,** Sulfonated polystyrenemodified mesoporous organosilicas for acid- catalyzed processes,2010, Chemical Engineering Journal.
- 52) **Marchetti, J. M., Errazu, A. F.,** Comparison of different heterogeneous catalysts and alcohols for the esterification reaction of oleic acid, 2008, Fuel, 87: 3477-3480 .
- 53) **Candemir, C.,** Deodorizer Destilattan Squalene'nin Süperkritik Co2 Ortamında Zenginleştirilmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul. 2009,61. (Yüksek Lisans Tezi)
- 54) **Nigiz, U. F.,** Dahili Membran Reaktörde Kullanılmak Üzere Yüksek Performanslı Polivinil Alkol Membran Üretimi ve Etanol-Propiyonik Asit Esterleşme Reaksiyonunda Uygulaması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2018, DOI: 10.19113/sdufbed.89133
- 55) **Kasim, N.S., Gunawan, S., Yulina, M. Ve Ju, Y.H.,** A Simple Two-Step Method for Simultaneous Isolation of Tocopherols and Free Phytosterols from Soybean Oil Deodorizer Distillate with High Purity and Recovery, Separation Science and Technology, 2010, 45: 2437-2446.
- 56) **Martins, P.F., Ito, V.M., Batistella, C.B. ve Maciel, M.R.W.,** Free Fatty Acid Separation from Vegetable Oil Deodorizer Distillate Using Molecular Distillation Process. Separation and Purification Technology, 2006, 48: 78-84.
- 57) **Lin, K.M. ve Koseoğlu, S.S.,** Separation of Sterols from Deodorizer Distillate by Crystallization. Journal of Food Lipids, 2003. 10: 107-127.
- 58) **Yang, H., Yan, F., Wua, D., Li, J., Cao, Y. Ve Jiang, Y.,** Recovery of Phytosterols from Waste Residue of Soybean Oil Deodorizer Distillate”, Bioresource Technology, 2010, 101: 1471-1476.
- 59) **Montgomery D. C.,** Design and Analysis of Experiment, 7rd ed., John Wiley ve Sons,Inc., 2009, New York.
- 60) **Taguchi G.,** System of Experimental Design, 1rd.ed., White Plains, 1991, Dearborn.
- 61) **Şirvancı M.,** Kalite İçin Deney Tasarımı, 2rd ed., Literatür Yayınları, 1997, İstanbul.

- 62) **Saat M.**, Kalite Denetiminde Taguchi Yaklaşımı, Gazi Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 2000, 2(3), 97–108.
- 63) **Peace G. S.**, Taguchi Methods: A Hands-On Approach, 1rd ed., Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1993.
- 64) **Taguchi G.**, System of Experimental Design: Engineering Method to Optimize Quality and Minimize Costs, 1rd ed., UNIPUB/Kraus International Publication, USA, 1987.
- 65) **Ross, P.J.**, Taguchi Techniques for Quality Engineering, McGraw-Hill, 1989, Singapore.
- 66) **Canıylmaz E.**, Kalite Geliştirmede Taguchi Metodu ve Bir Uygulama, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Ankara, 2001, 114660. (Yüksek Lisans Tezi)
- 67) **Fraley S., Oom M., Terrien B., Zalewski J.**, Design of Experiments Via Taguchi Methods: Orthogonal Arrays, Michigan Üniversitesi, 2006. Text.
- 68) **Bayrak ve arkadaşları** Ham Manyezit Cevherinin Glukonik Asit Çözeltilerinde Çözündürülmesinin Optimizasyonu. Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik (2015)Cilt: 16 Sayı: 2 - 2015 Sayfa: 195 - 202 DOI: 10.18038/btd-a.35162
- 69) **Kayı, Y.:** Plastik enjeksiyon prosesindeki parametrelerin çekme problemine Etkilerinin taguchi metodu ile incelenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği,2006. (Yüksek Lisans Tezi)
- 70) **Taguchi G., and Clausing, D.**, Robust Quality, Harvard Business Review, 1990. 65-76.
- 71) **Şanyılmaz, M.**, Deney Tasarımı ve Kalite Geliştirme Faaliyetlerinde Taguchi Yöntemiyle Bir Uygulama, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 2006, (Yüksek Lisans Tezi)
- 72) **Gever, B. Ve ark.** Bir Üretim İşletmesinin Verileri Kullanılarak Çarpımsal Deney Tasarımı İle Taguchi Yaklaşımının Karşılaştırılması. TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Ankara 2014 Endüstri Mühendisliği Dergisi Makale Cilt: 26 Sayı: 1 Sayfa: (2-26)
- 73) **Sağlam, M.** Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak sementasyon çeliğinin teğetsel silindirik taşlama yöntemi ile işlenmesinde kesme parametrelerinin araştırılması. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi, Elazığ, 2016 (Yüksek Lisans Tezi )

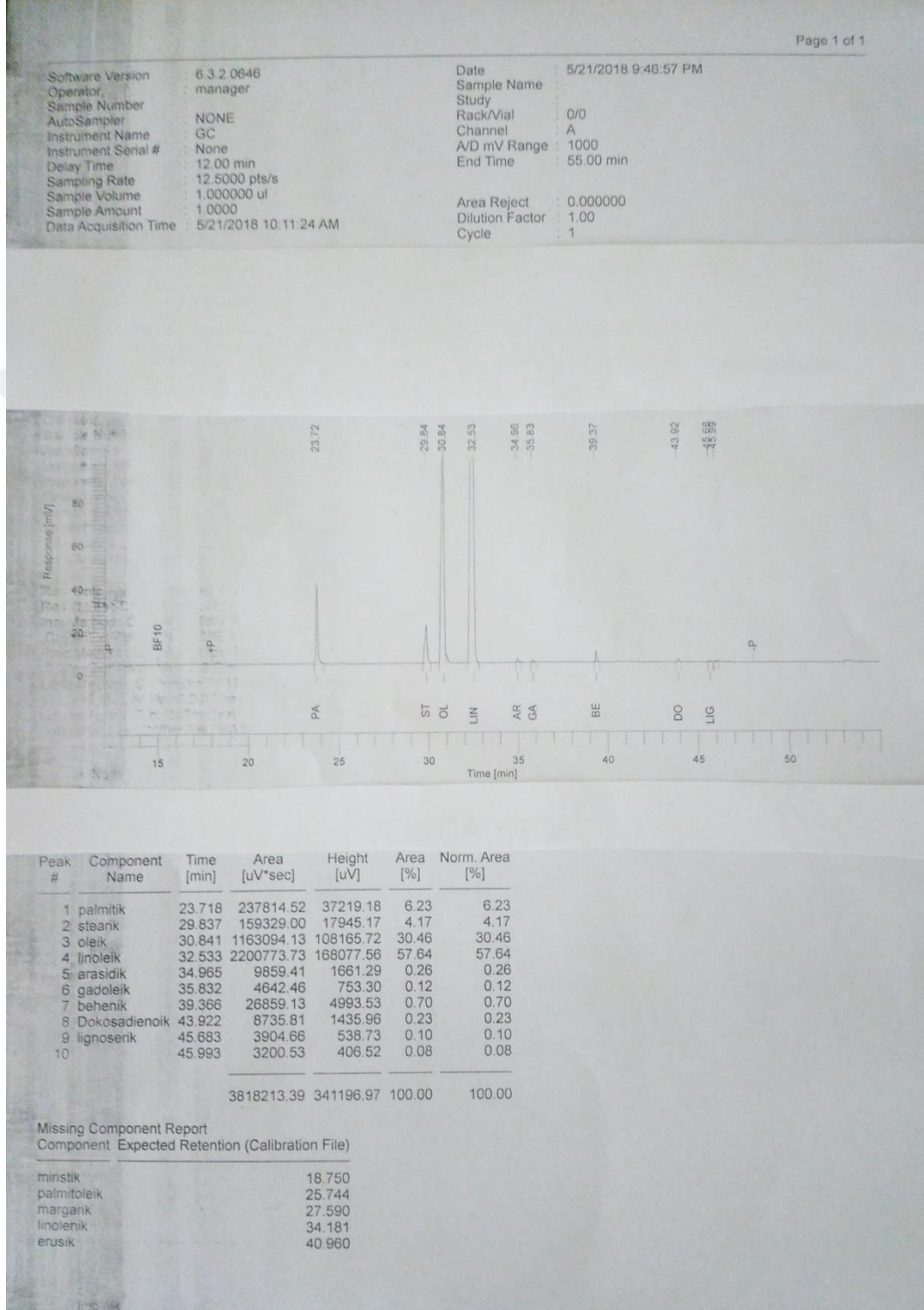
- 74) **Abalı, Y., Bayça, S., Arısoy, K., Vaizoğullar, I.A.** Optimization of Dolomite Ore Leaching in Hydrochloric Acid Solution. Physicochem. Probl. 2011, Miner. Process., 46, 253-262.
- 75) **Özekmekçi, M.**, Kolemanitten Borik Asit Üretim Prosesinin Optimizasyonu. Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bursa. 2015. (Yüksek Lisans Tezi)
- 76) **Keskin, F. Ş.**, Perlit Ve Taban Külü Katkılı Harç Özelliklerinin Taguchi Deneysel Tasarım Yöntemi ile İncelenmesi. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, 2016, (Yüksek Lisans Tezi)
- 77) **Bayrak, B., Laçın, O., Saraç, M.**, Ham Manyezit Cevherinin Glukonik Asit Çözeltilerinde Çözündürülmesinin Optimizasyonu. Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi Cilt: 16 Sayı: 2, 2015, 195 - 202 DOI: 10.18038/btd-a.35162
- 78) **Karakaş İ.H.**, Kükürt Dioksitin Sulu Çözeltileriyle Üleksitten Borik Asit Ve Sodyum Sülfid Üretiminin İncelenmesi Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 2012, 188. (Doktora Tezi)
- 79) **Ünal, M.**, Simitsonit (Znco<sub>3</sub>)' ten Çinko Nitrat Üretiminin Optimizasyonu. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Manisa 2014 (Yüksek Lisans Tezi)
- 80) **Bingöl, M.S.**, Basınç Altında CO<sub>2</sub> İle Kolemanitten H<sub>3</sub>bo<sub>3</sub> Üretiminin Optimum Şartlarının Belirlenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Erzurum. 2012, 64 (Yüksek Lisans Tezi)
- 81) **Abalı, Y., Çopur, M. and Yavuz, M.** Determination of Optimum Conditions for Dissolution of Magnesite with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions. Indian Journal of Chemical Technology. 2006, (13) 391-397.
- 82) **Abalı, Y., Arga, A.** Kolemanitin Asetik Asit Çözeltilerinde Çözünmesinin Optimizasyonu. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. 2006, 2.2, 89-97.
- 83) **Savaşkan, M., Taptık, Y., Ürgen, M.**, Deney Tasarım Yöntemi ile Matkap Uçlarında Performans Optimizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji Malzeme Mühendisliği. İTÜ dergisi cilt:3, sayı:6,117-128
- 84) **Mezarciöz, S.** Süprem Kumaşlarda Patlama Mukavemeti Değerinin Taguchi Ortogonal Dizayna Göre Optimizasyonu Received: 11.12.2009 Accepted: 02.08.2010 Tekstil Ve Konfeksiyon 4/2010

- 85) **Acaralı, N., Çifte, T.**, Çinko Borat ve Mısır Püskülü İçerikli Su Bazlı Boya Özelliklerinin Geliştirilmesi Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22 (3), 922-927, 2018
- 86) **Eşme, U.**, Bayramoğlu, M., Geren, N., Serin, H. TIG kaynagında kaynak dayanımının taguchi metoduyla optimizasyonu. TİMAK Tasarım imalat analiz kongresi 26-28 Nisan 2006. Balıkesir
- 87) **Paquat. C. ve Houtfenne, A.**, Standart Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, Blackwell Scientific Publications, 1987, Oxford.

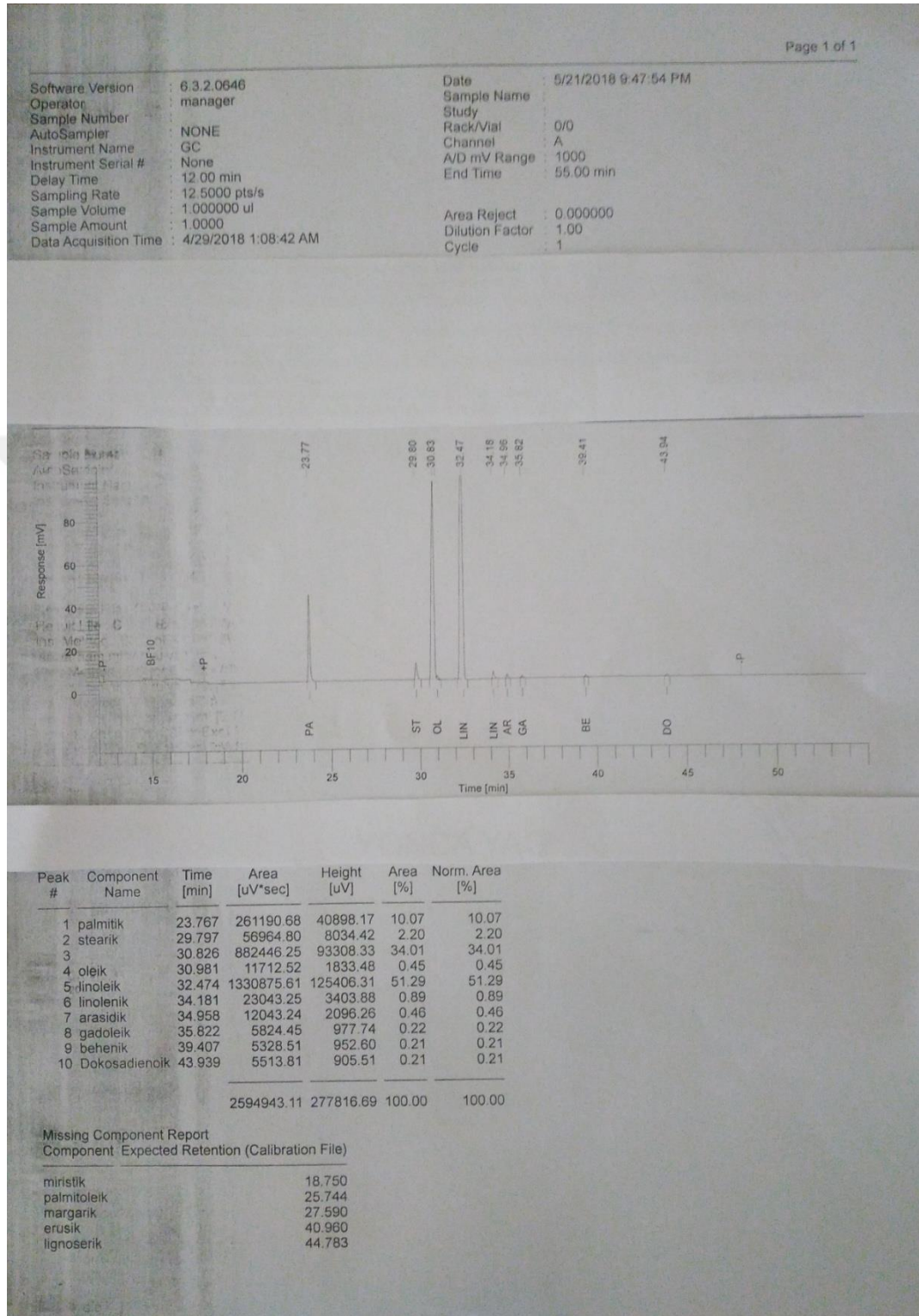


# EKLER

## EK .A. Ayçiçek yağı yağ asidi konfigurasyonu

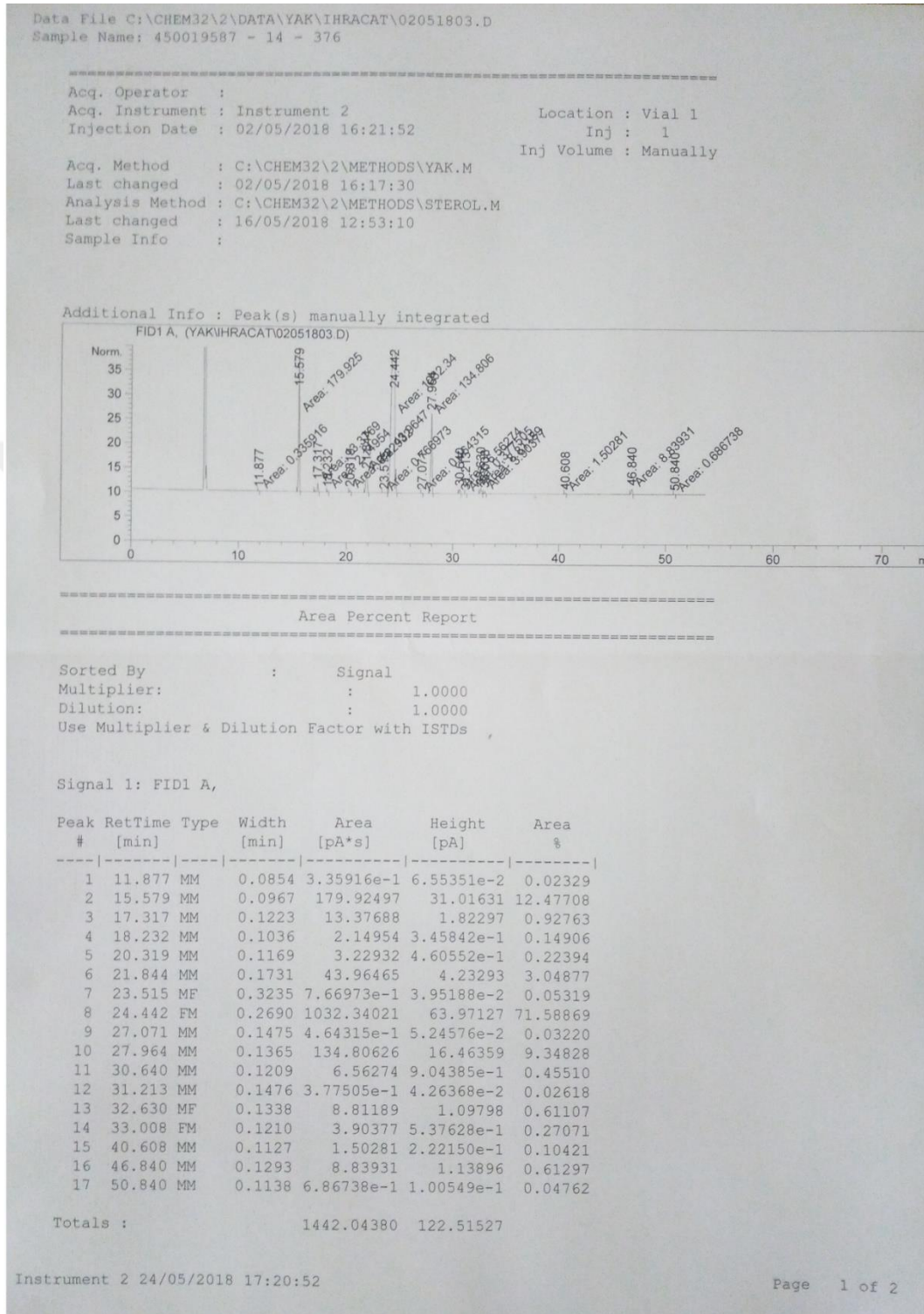


## EK. B. Mısır yağı yağ asidi konfigürasyonu





# EK .C. Zeytin yağı yağ asidi konfigürasyonu



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Burcu ÇAĞLAYAN  
Doğum Yeri ve Yılı : Ankara, 1980  
Medeni Hali : Evli  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : burcu\_elci@yahoo.com.tr



### Eğitim Durumu

Lise : Balıkesir Ticaret Odası Lisesi, 1997  
Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2003  
Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2018

### Mesleki Deneyim

Aytuğ biyodizel : 2005-2006  
Çevresel kimya : 2006-2008  
Doğa gıda : 2008-2009  
Ayhan Sezer yağ : 2009-2010  
Burcu Çağlayan Temel Organik Kimyasalları : 2017- devam etmekte