

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**YAĞLARIN KATALİTİK HİDROJENASYONUNDA
İŞLEM PARAMETRELERİNİN SELEKTİVİTE VE
İZOMER YAPI OLUŞUMU ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ**

Mehmet BAYAZ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 614.02.00.

112725

Sunuş Tarihi: 08.10.2001

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Aytaç SAYGIN GÜMÜŞKESEN

112725

Bornova-İZMİR

1952
1953


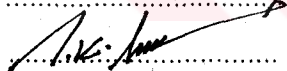
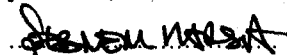


1952


III

Sayın Mehmet BAYAZ tarafından DOKTORA TEZİ olarak sunulan “Yağların Katalitik Hidrojenasyonunda İşlem Parametrelerinin Selektivite ve İzomer Yapı Oluşumu Üzerindeki Etkileri” adlı bu çalışma, “Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği”nin 24 üncü madde (c) ve (d) bentleri ve Enstitü yönergelerinin ilgili hükümleri dikkate alınarak tarafımızdan değerlendirilmiş olup yapılan sözlü savunma sınavında aday oy *birliği* ile başarılı bulunmuştur. Bu nedenle Mehmet BAYAZ’ın sunduğu metnin doktora tezi olarak kabulüne oy *birliği* ile karar verilmiştir.

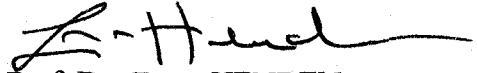
6. Kasım 2001

Jüri Başkanı ; Prof. Dr. Aytaç S. Zaimişkesen imza 
Raportör ; imza
Üye ; Prof. Dr. M. Kemal ÜNAL imza 
Üye ; Doç. Dr. Şebnem HARSA imza 
Üye ; imza

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 10/12/2001 gün ve 30-36 sayılı kararı ile onaylanmıştır.


Dr. Süleyman BORUZANLI

Enstitü Sekreteri


Prof. Dr. Emür HENDEN

Enstitü Müdürü

ÖZET**YAĞLARIN KATALİTİK HİDROJENASYONUNDA İŞLEM
PARAMETRELERİNİN SELEKTİVİTE VE İZOMER YAPI
OLUŞUMU ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ**

BAYAZ, Mehmet

Doktora Tezi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Aytaç SAYGIN GÜMÜŞKESEN

Ekim 2001, 127 Sayfa

Bu çalışmada, pamuk yağının hidrojensasyonunda işlem koşullarının reaksiyon hızı, linoleik seçiciliği ve *trans*- izomer oluşumu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla asitliği giderilmiş ve rengi açılmış pamuk yağı, pilot ölçekli "dead-end" tipi bir reaktörde iki farklı nikel katalizörü kullanılarak 120, 150 ve 170°C işlem sıcaklığı; 0.5, 1.0 ve 2.0 atm hidrojen basıncı; 400 devir/dk ve 650 devir/dk karıştırma hızında hidrojene edilmiştir.

Hidrojene edilen örneklerin yağ asidi kompozisyonu, *trans*-izomer miktarı, katı yağ içeriği ve erime noktası belirlenmiştir. İyot sayısı ve linoleik seçiciliği yağ asidi kompozisyonu değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca her bir denemede reaksiyon hızı değerleri de hesaplanmıştır.

İşlem sıcaklığının artışı reaksiyon hızı, linoleik seçiciliği ve *trans*-izomer miktarını arttırmıştır. Hidrojen basıncının artması ile reaksiyon hızı artmış, ancak işlemin seçiciliği ve *trans*- izomer miktarı azalmıştır. Özellikle düşük sıcaklıklarda karıştırma hızındaki artış, belirtilen bu

değerler üzerinde fazla etkili olmazken, yüksek sıcaklıklarda reaksiyon hızını arttırmış ancak linoleik seçiciliği ve *trans*- izomer miktarını azaltmıştır.

Sonuç olarak; yüksek hidrojen basıncı ve karıştırma hızında yüksek sıcaklık uygulaması, reaksiyon hızında önemli artışlara ve düşük *trans*- izomer içerikli son ürün eldesine neden olmuştur. Bunun aksine işlemin linoleik seçiciliği düşmüştür. Yüksek linoleik seçiciliği değerlerine ulaşmak için işlem yüksek sıcaklık, düşük hidrojen basıncı ve karıştırma hızında gerçekleştirilmelidir.

Anahtar sözcükler: Pamuk yağının hidrojenasyonu, hidrojenasyon işlem koşulları, seçicilik, izomerizasyon.

ABSTRACT

**EFFECT OF PROCESS CONDITIONS ON SELECTIVITY
AND ISOMER FORMATION DURING CATALYTIC
HYDROGENATION**

BAYAZ, Mehmet

Ph.D. in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Aytaç SAYGIN GÜMÜŞKESEN

October 2001, 127 pages

In this thesis, effect of process conditions on reaction rate, linoleic selectivity and *trans*- isomer formation are investigated during catalytic hydrogenation of cottonseed oil. For this aim, refined (neutralised) and bleached cottonseed oil is processed in a "dead-end" type pilot scale reactor with two different nickel catalysts at temperatures of 120, 150 and 170°C; hydrogen pressures of 0.5, 1.0 and 2.0 atm and agitation speeds of 400 rpm and 650 rpm.

Fatty acid composition, *trans*- isomer content, solid fat content and melting point analyses are carried out on hydrogenated samples. Iodine value and linoleic selectivity are calculated by using fatty acid composition. Reaction rate are also calculated for each trial.

According to the results of the study, it is observed that increases in hydrogenation temperatures increased reaction rate, linoleic selectivity and *trans*-isomer content. Working at higher hydrogen pressures caused

VIII

an increase in reaction rate, but a decrease in linoleic selectivity and *trans*-isomer content.

Increase in agitation speed during hydrogenation yielded in increased reaction rate and decreased linoleic selectivity and *trans*-isomer content at higher hydrogenation temperatures. However, increase in agitation speed is observed to be non-effective on the parameters investigated at lower hydrogenation temperatures.

As a result; increased temperatures at high hydrogen pressure and agitation speed yields in enormous increases in reaction rate also with a final product having lower *trans*- isomer content. On the contrary; linoleic selectivity of the process decreases. For obtaining higher linoleic selectivity, the process should be carried out at higher temperatures, lowered hydrogenation pressure and agitation speed.

Keywords: Hydrogenation of cottonseed oil, process conditions of hydrogenation, selectivity, isomerization.

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sűresince ilgi ve desteęini esirgemeyen, gűrűŐleriyle tezin her aŐamasında önemli katkılarda bulunan deęerli hocam Sayın Prof. Dr. Ayta SAYGIN GŪMŪŐKESEN'e, deneysel aŐamada her tűrlű yardımı saęlayan TARIŐ Pamuk Yaęı Kombinasyonu'nun idareci ve çalıŐanlarına, araŐtırmayı maddi olarak destekleyen E.Ū. AraŐtırma Fon Saymanlıęı'na ve verilerin istatistiksel deęerlendirilmesinde yardımcı olan deęerli arkadaŐım Yrd. Doç. Dr. Ahmet KAYA'ya en içten teŐekkűrlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	V
ABSTRACT	VII
TEŞEKKÜR	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XV
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIX
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Hidrojenasyon İşleminin Reaksiyon Mekanizması ve Kinetiği	4
2.2. Seçici Hidrojenasyon	10
2.2.1. Tercihli seçicilik	11
2.2.2. <i>Trans</i> - izomer seçiciliği	15
2.2.3. Trigliserid seçiciliği	16

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.4. Katalizör seçiciliği	18
2.3. İzomerizasyon	19
2.3.1. Geometrik izomerizasyon	21
2.3.2. Pozisyonel izomerizasyon	23
2.3.3. İzomer oluşumunun mekanizması	24
2.4. Hidrojenasyon işlemini etkileyen faktörler	29
2.4.1. İşlem sıcaklığı	30
2.4.2. Hidrojen basıncı	35
2.4.3. Karıştırma hızı	40
2.4.4. Katalizör tipi ve konsantrasyonu	44
2.4.5. Yağ kalitesi	51
3. MATERYAL VE YÖNTEM	54
3.1. Materyal	54
3.2. Yöntem	55

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.2.1. Hidrojene yağ üretimi	55
3.2.2. Analiz yöntemleri	58
3.2.2.1. Serbest asitliğin saptanması	58
3.2.2.2. Peroksit sayısının saptanması	58
3.2.2.3. Fosfor miktarının saptanması	58
3.2.2.4. Sabun miktarının saptanması	59
3.2.2.5. <i>Trans</i> - yağ asitlerinin saptanması	59
3.2.2.6. Katı yağ içeriği (SFC-Solid Fat Content) nin saptanması	60
3.2.2.7. Erime noktasının saptanması	60
3.2.3. Hesaplama yöntemleri	60
3.2.3.1. İyot sayısının hesaplanması	60
3.2.3.2. Reaksiyon hızının hesaplanması	60
3.2.3.3. Linoleik seçicilik oranı (SR_L) nın hesaplanması	61
3.2.4. İstatistiksel değerlendirmeler	61
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	63
4.1. Hidrojenasyon Koşullarının Reaksiyon Hızı, Linoleik Seçiciliği ve <i>trans</i> - İzomer Oluşumu Üzerindeki Etkileri	63

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.1.1. İşlem sıcaklığının etkisi	63
4.1.1.1. İşlem sıcaklığının reaksiyon hızına etkisi	63
4.1.1.2. İşlem sıcaklığının linoleik seçiciliğine etkisi	68
4.1.1.3. İşlem sıcaklığının <i>trans</i> - izomer oluşumuna etkisi	74
4.1.2. Hidrojen basıncının etkisi	78
4.1.2.1. Hidrojen basıncının reaksiyon hızına etkisi	78
4.1.2.2. Hidrojen basıncının linoleik seçiciliğine etkisi	81
4.1.2.3. Hidrojen basıncının <i>trans</i> - izomer oluşumuna etkisi	84
4.1.3. Karıştırma hızının etkisi	87
4.1.3.1. Karıştırma hızının reaksiyon hızına etkisi	87
4.1.3.2. Karıştırma hızının linoleik seçiciliğine etkisi	90
4.1.3.3. Karıştırma hızının <i>trans</i> - izomer oluşumuna etkisi	92
4.2. Hidrojenasyon Koşullarının Hidrojene Yağın Erime Noktası, Yağ Asidi Kompozisyonu ve Katı Yağ İçeriği Üzerindeki Etkileri	95
5. SONUÇ	102
KAYNAKLAR DİZİNİ	105

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

EKLER 115

ÖZGEÇMİŞ 127



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Trigliserid molekülü	4
2.2. Hidrojenasyon tepkimesi	5
2.3. Katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimedeki aktivasyon enerjisi faktörünün grafiksel olarak gösterimi	7
2.4. Hidrojenasyon işleminde kütle transfer etkilerinin şematik olarak gösterimi	8
2.5. Hidrojenasyon işleminde gaz, sıvı ve katı fazları arasındaki hidrojen konsantrasyonu değişimi	9
2.6. Tepkime hız sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan model	12
2.7. Yağ asitlerinin tepkime zincirinin basitleştirilmiş modeli	13
2.8. Trigliserid seçiciliği	17
2.9. Geometrik izomerler	21
2.10. Çift bağ ile nikel atomları arasında bağ oluşumu	25
2.11. İki çift bağlı zincirin katalizör yüzeyine bağlanması	27
2.12. Soya yağının hidrojenasyonunda sıcaklığın ve karıştırma hızının reaksiyon hızı üzerine etkisi	30
2.13. Soya yağının hidrojenasyonunda hidrojen basıncının reaksiyon hızı üzerine etkisi	36
2.14. Soya yağının hidrojenasyonunda hidrojen basıncının seçicilik üzerine etkisi	37
2.15. Soya yağının hidrojenasyonunda karıştırma hızı ve katalizör konsantrasyonunun seçicilik üzerine etkisi	41
2.16. Soya yağının hidrojenasyonunda katalizör konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerine etkisi	46
3.1. Hidrojenasyon denemelerinde kullanılan reaktör	56

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem sıcaklığının reaksiyon hızına etkisi	65
4.2. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem sıcaklığının reaksiyon hızına etkisi	66
4.3. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem sıcaklığının linoleik seçiciliği üzerine etkisi	70
4.4. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem sıcaklığının linoleik seçiciliği üzerine etkisi	72
4.5. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem sıcaklığının <i>trans</i> - izomer oluşumuna etkisi	75
4.6. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem sıcaklığının <i>trans</i> - izomer oluşumuna etkisi	77
4.7. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde hidrojen basıncının reaksiyon hızına etkisi	79
4.8. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde hidrojen basıncının reaksiyon hızına etkisi	80
4.9. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde hidrojen basıncının linoleik seçiciliği üzerine etkisi	82
4.10. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde hidrojen basıncının linoleik seçiciliği üzerine etkisi	83
4.11. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde hidrojen basıncının <i>trans</i> - izomer oluşumuna etkisi	85
4.12. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde hidrojen basıncının <i>trans</i> - izomer oluşumuna etkisi	86
4.13. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde karıştırma hızının reaksiyon hızına etkisi	88

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.14. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde karıştırma hızının reaksiyon hızına etkisi	89
4.15. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde karıştırma hızının linoleik seçiciliği üzerine etkisi	91
4.16. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde karıştırma hızının linoleik seçiciliği üzerine etkisi	92
4.17. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde karıştırma hızının <i>trans</i> - izomer oluşumuna etkisi	93
4.18. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde karıştırma hızının <i>trans</i> - izomer oluşumuna etkisi	94
4.19. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem koşullarının katı yağ içeriği (SFC) üzerine etkisi	96
4.20. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem koşullarının katı yağ içeriği (SFC) üzerine etkisi	100

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı izomerik yağ asitleri ile bunlara ait basit trigliseridlerin erime noktaları	22
2.2. Hidrojenasyon işlemini etkileyen faktörlerin reaksiyon hızı, reaksiyonun seçiciliği ve izomerizasyon üzerindeki etkileri	29
3.1. Çalışmada kullanılan pamuk yağının özellikleri	54
4.1. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyonda reaksiyon hızı değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi	64
4.2. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyonda reaksiyon hızı değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi	66
4.3. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyonda linoleik seçiciliği değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi	69
4.4. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyonda linoleik seçiciliği değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi	71
4.5. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyonda toplam <i>trans</i> - izomer değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi	74
4.6. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyonda toplam <i>trans</i> - izomer değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi	76
4.7. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde erime noktası, doymuş ($C_{18:0}$), tekli doymamış ($C_{18:1}$), çoklu doymamış ($C_{18:2}$) yağ asitleri ve katı yağ içeriği (SFC) değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi	97

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)ÇizelgeSayfa

- 4.8. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde erime noktası, doymuş ($C_{18:0}$), tekli doymamış ($C_{18:1}$), çoklu doymamış ($C_{18:2}$) yağ asitleri ve katı yağ içeriği (SFC) değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi 98



1. GİRİŞ

Bitkisel kaynaklı sıvı yağlar, doymamış yağ asitlerini yüksek oranda içermeleri nedeniyle oksidasyona duyarlıdırlar. Oksidatif tepkimeler sonunda yağın fiziksel, kimyasal ve duyuşal özellikleri değişerek kalite kaybı meydana gelmektedir. Sıvı yağların oksidasyona karşı dirençlerini arttırarak raf ömürlerini uzatmak amacıyla yapılan araştırmalar sonucunda yağ modifikasyon teknikleri olarak bilinen **fraksiyonel kristalizasyon, hidrojenasyon ve interesterifikasyon** yöntemleri geliştirilmiştir.

Bitkisel kaynaklı sıvı yağlara, yukarıda belirtilen modifikasyon tekniklerinin uygulanması ile kakao yağı, tereyağı gibi ekonomik değer taşıyan yağların yerini alabilecek ürünlerin ucuz olarak elde edilebilmeleri mümkün olmuştur.

Yağ modifikasyon teknikleri arasında yer alan ve ilk kez 19. yüzyılın sonlarına doğru W. Normann tarafından uygulanan hidrojenasyon, günümüzde en yaygın olarak kullanılan yağ modifikasyon tekniğidir. Dünyada üretilen bitkisel sıvı yağların % 35'lik kısmının hidrojene edilerek değişik özelliklere sahip ürünlere işlendiği bilinmektedir (Haumann, 1994).

Hidrojenasyon işleminde, bünyesinde çift bağ bulunduran yağ asitlerini yüksek oranda içeren bitkisel sıvı yağların belirli koşullar altında ve

katalizör varlığında hidrojenle doyurularak katılaştırılması işlemidir. Hidrojenasyon tepkimesinin gerçekleştirilebilmesi için gaz haldeki hidrojen, sıvı haldeki yağ ve katı haldeki katalizör madde uygun sıcaklık ve basınçta bir araya getirilmektedir (Bern ve ark., 1975).

Hidrojenasyon işlemini etkileyen faktörler; **işlem sıcaklığı, hidrojen basıncı, karıştırma hızı, katalizör tipi ve konsantrasyonu ve hidrojene edilecek yağın özellikleridir.** Ancak bu faktörlerin birbirleriyle etkileşimleri hidrojenasyon işleminin kompleks bir hal almasına neden olmaktadır.

Günümüzde, esansiyel yağ asitlerinin en yüksek oranda korunduğu, *trans*- izomer oluşumunun en alt düzeye indirilebildiği seçici **hidrojenasyon tekniği** ile bitkisel sıvı yağların katı yağa işlenmeleri konusunda bir çok araştırma yapılmaktadır. Bu araştırmaların amacı, hidrojenasyon koşullarının optimizasyonu ile istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, seçiciliği yüksek, *trans*- izomer oluşumu minimuma indirilmiş, gıda sanayiinde değişik ürünlerin formülasyonlarında kullanılabilen katı yağları üretebilmektir.

Hidrojenasyon tepkimesi sırasında işlem koşullarına bağlı olarak *trans*- izomer oluşumunda, sertleştirilmiş sıvı yağın nitelikleri yanında, doyma tepkimeleri sırasında oluşan ara ve son ürünlerin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu ve desorpsiyonu da önemlidir. Bu nedenle yan tepkimeler olarak adlandırılan ve *trans*- izomer oluşumuna neden olan bu tepkimelerin hızları, oluşan sertleştirilmiş yağın nitelikleri açısından

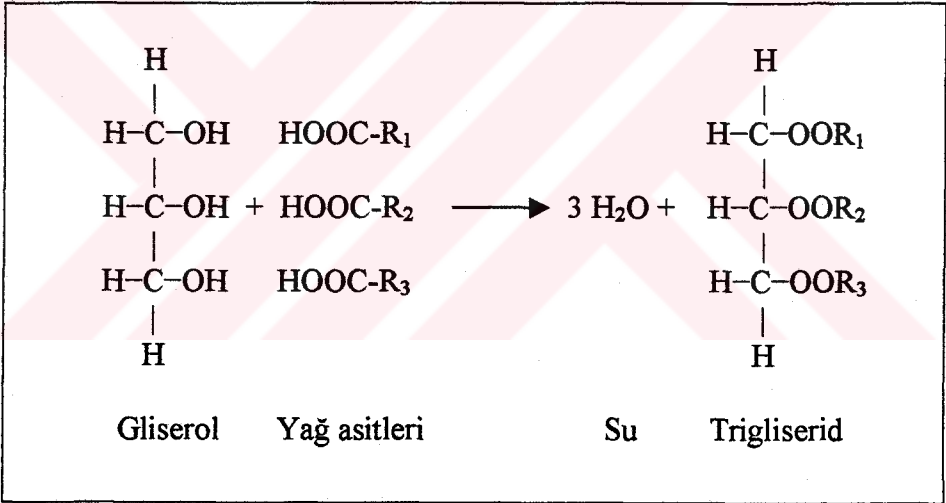
temel tepkime olarak kabul edilen doyma tepkimelerinin hızları kadar önem taşımaktadır. Kompleks bir oluşum olan hidrojenasyon tepkimesinin izlenmesinde, bu izomerlerin miktarları en önemli kriter olarak kabul edilmektedir (Kayahan ve ark., 1996).

Bu çalışmada, pilot ölçekli *dead-end* tipi bir reaktörde hidrojene edilen pamuk yağının katı yağ içeriği, erime noktası, iyot sayısı, yağ asidi kompozisyonu ve *trans*- yağ asidi miktarında işlem sıcaklığına, hidrojen basıncına, karıştırma hızına ve katalizör tipine bağlı olarak meydana gelen değişimler incelenmiştir. Ayrıca her bir hidrojenasyon koşulu için reaksiyon hız sabitleri ve linoleik seçicilik oranları hesaplanarak optimum hidrojenasyon koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Hidrojenasyon İşleminin Reaksiyon Mekanizması ve Kinetiği

Bitkisel ve hayvansal kaynaklı yağların yaklaşık % 95'ini trigliserid molekülleri oluşturmaktadır. Trigliserid molekülü, Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi bir mol gliserol ile üç mol yağ asidinin oluşturduğu bir esterdir (Sonntag, 1979).

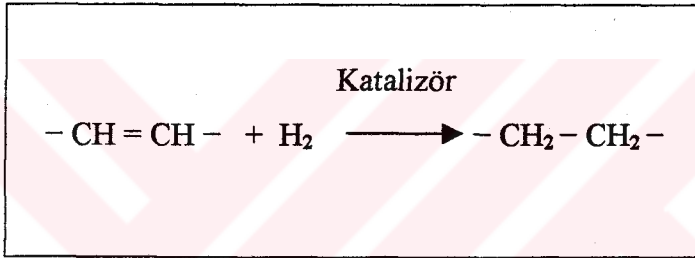


Şekil 2.1. Trigliserid molekülü.

Trigliserid molekülündeki yağ asitlerinin doymuş ya da doymamış karakterde olması yanında bu yağ asitlerinin gliserol köküne bağlanma pozisyonu da yağın fiziksel özelliklerini değiştirmektedir. Yağ

modifikasyon tekniklerinin geliştirilmesinde de trigliserid molekülünün bu yapısal özelliklerinden yararlanılmıştır.

Şekil 2.2'de verilen hidrojenasyon tepkimesinde trigliserid molekülünde yer alan doymamış yağ asitleri yüksek sıcaklıkta ve bir katalizör varlığında hidrojenle doyurularak sıvı yağlar yarı katı ya da katı hale getirilmektedir.



Şekil 2.2. Hidrojenasyon tepkimesi.

Heterojen olarak katalizlenen hidrojenasyon tepkimesi üç aşamada gerçekleşmektedir (Allen, 1982);

1. Hidrojen gazının gaz/sıvı ara yüzeyini geçerek yağda çözünmesi,
2. Yağda çözünen hidrojenin trigliserid molekülleri ile birlikte katalizör yüzeyine transfer olarak katalizör gözeneklerinde tutulması (kemisorbsiyon),
3. Katalizör yüzeyinde tepkimenin gerçekleşmesi ve tepkime ürünlerinin katalizör yüzeyini terketmeleri (desorbsiyon).

Oluşan tepkime ürünlerinin katalizör yüzeyini terk ederken, yeni doymamış bileşenlerin katalizöre taşınarak tepkimeye girebilmeleri için yeterli miktarda hidrojenin ortamda sürekli olarak bulunması

gerekmektedir. Katalizör yüzeyindeki hidrojen miktarı, tepkime hızını etkileyen en önemli faktördür.

Hidrojenasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanılan maddenin katalizleme etkisi, tepkimeye giren hidrojen gazının ve doymamış bileşenlerin katalizör yüzeyinde adsorbe olabilme derecelerine, katalizörün yüzey alanına ve gözenek yapısına diğer bir ifade ile aktivitesine bağlıdır. Katalizörün yağ asitlerini yüzeyde tutabilme etkisi, yağ asitlerinin doymamışlık derecesine, doymamış bağların pozisyonuna ve zincir uzunluğuna göre değişmektedir. Yağ asitlerinin karbon sayıları azaldıkça ve doymamışlık derecesi arttıkça çözünürlükleri artmakta, buna bağlı olarak katalizör yüzeyinde daha kolay adsorbe edilebilmektedirler. Ayrıca izolen formdaki yağ asitleri katalizör yüzeyinde daha kolay tutulabilmektedirler.

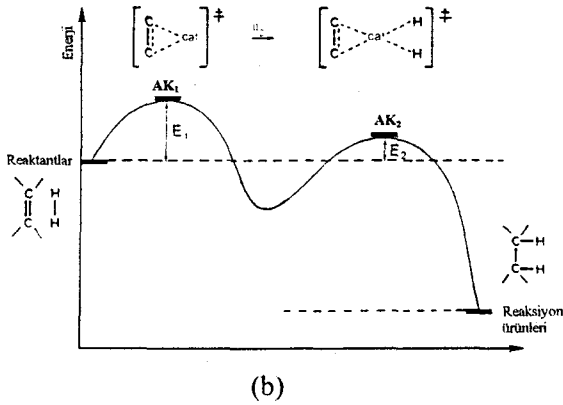
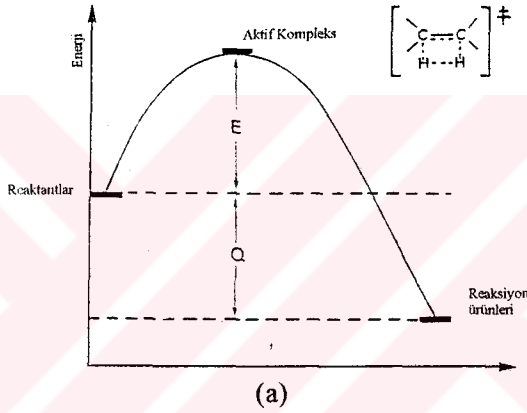
Katalizörün hidrojenasyon tepkimesini hızlandırıcı etkisi, tepkimenin başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi ile açıklanmaktadır. Kimyasal tepkimenin hızı ise aşağıda verilen Arrhenius eşitliği ile hesaplanmaktadır (Allen, 1982):

$$k = a \cdot e^{-E/RT} \quad (1)$$

Bu eşitlikte; E aktivasyon enerjisi, T mutlak sıcaklık, a ise reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonuna bağlı olan bir faktördür. Arrhenius eşitliğinde aktivasyon enerjisinin üssel konumda olması, aktivasyon

enerjisinde meydana gelecek düşük bir değişikliğin bile tepkimenin hızını önemli ölçüde etkilemesine neden olmaktadır.

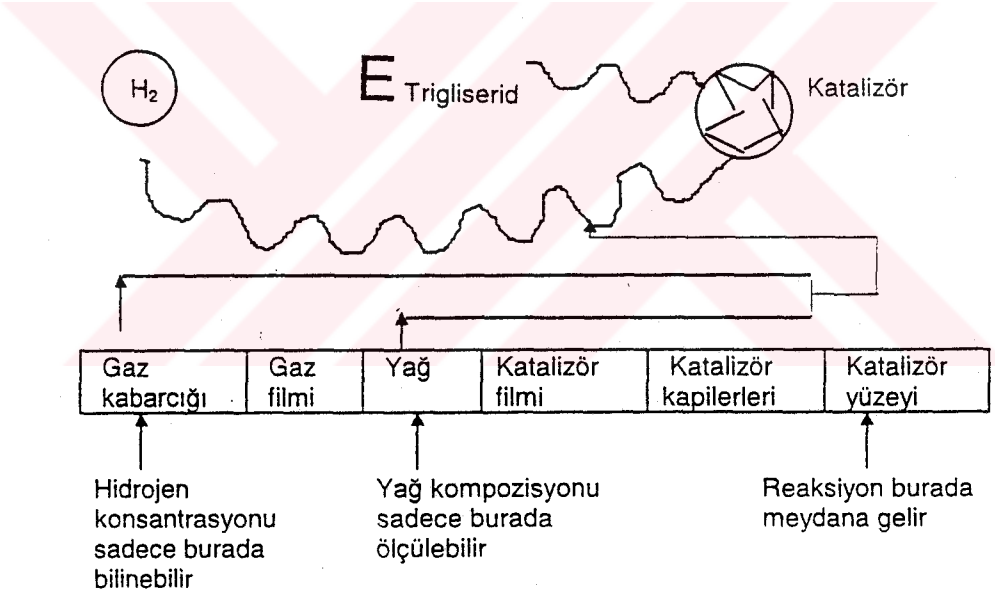
Şekil 2.3'te de görülebileceği gibi, katalizörün bulunmadığı bir ortamda tepkimenin başlaması için E gibi bir aktivasyon enerjisine gereksinim duyulurken, katalizlenmiş bir tepkimede E değerine kıyasla



Şekil 2.3. Katalizlenmemiş tepkime (a) ve katalizlenmiş tepkimede (b) aktivasyon enerjisi faktörünün grafiksel olarak gösterimi (Ucciani,1983).

daha düşük olan E_1 ve E_2 gibi aktivasyon enerjilerine gereksinim duyulan iki ayrı kademeye dönüşmektedir. Bu ise tepkimenin hızlanmasına ve daha düşük sıcaklıkta meydana gelmesine neden olmaktadır.

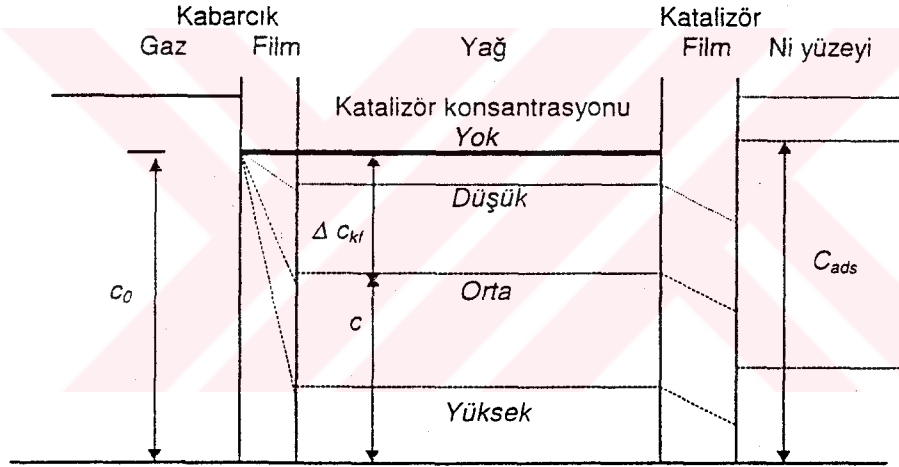
Hidrojenin Şekil 2.4'te belirtilen yolu izleyerek gaz kabarcığı halinden katalizörün aktif yüzeyine ulaştığı sürece kadar maruz kalacağı tüm kütle transfer etkileri *hidrojenin kullanılabilirliği* terimiyle açıklanmaktadır.



Şekil 2.4. Hidrojenasyon işleminde kütle transfer etkilerinin şematik olarak gösterimi (Coenen, 1981).

Hidrojen gazının çözünmeye uğradığı yağ fazına transferi sırasında bu iki faz arasında yer alan kabarcık filmi boyunca **kabarcık direnci** olarak isimlendirilen kütle transfer direnci oluşmaktadır. Diğer yandan

yağ ile katalizör filmi boyunca **katalizör direnci** olarak adlandırılan ikinci bir kütle transfer direnci de bulunmaktadır. Hidrojenin bu kütle transfer dirençlerini aşarak katalizör yüzeyine ulaşması sırasındaki konsantrasyon değişiminin verildiği Şekil 2.5'te görüldüğü gibi, yüksek katalizör konsantrasyonu tepkime hızını arttırmaktadır. Buna bağlı olarak hidrojen tüketimi de hızlanarak ortamdaki hidrojen konsantrasyonu düşmektedir (Coenen, 1981).



Şekil 2.5. Hidrojenasyon işleminde gaz, sıvı ve katı fazlar arasındaki hidrojen konsantrasyonu değişimi (Coenen, 1981).

Gaz/sıvı ve sıvı/katı fazları arasında gerçekleşen kütle transferi sırasında hidrojenin kararlı olarak sağlandığı, yağda çözünen hidrojenin katalizör yüzeyine transfer edilerek tepkime sırasında tümüyle kullanıldığı ve katalizör yüzeyinde birikmediği kabul edilmektedir.

Reaksiyon kinetiği açısından yağda çözünen hidrojenin konsantrasyonu önem taşımaktadır. Hidrojenasyon tepkimesinin hızı, hidrojen konsantrasyonunda süreye bağlı olarak oluşan değişim saptanarak belirlenmektedir. Puri (1980) tarafından, ara bölgelerdeki hidrojen transferinin eşit olduğu düşünülerek türetilen eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$dp_1 / dt = k.A.(p_g - p_1) \quad (2)$$

Bu eşitlikte; dp_1 / dt hidrojenasyon işleminin hızını, A gaz ve sıvı fazlar arasındaki yüzey alanını, p_g gaz fazındaki hidrojen konsantrasyonuna karşılık gelen basıncı, p_1 sıvı fazdaki hidrojen basıncını, k ise ara yüzeyde yer alan durağan sıvı filminin kalınlığına ve özelliğine bağlı olarak değişen kütle transfer katsayısını göstermektedir.

Sonuç olarak hidrojenasyon tepkimesi; gözenekli yapıdaki katalizörün, gaz halindeki hidrojen ve doymamış yağ asitlerini içeren trigliseridlerle kompleks bir yapı oluşturması ve stabil olmayan bu kompleksin dekompoze olarak oluşan doymuş trigliseridin katalizör yüzeyinden ayrılması ile tamamlanmaktadır.

2.2. Seçici Hidrojenasyon

Hidrojenasyon tepkimesi sırasında işlem koşullarına bağlı olarak, yağ asitlerinin doymamışlık derecesine göre hidrojen ile tepkimeye girme hızları farklılık göstermektedir. Bu ise hidrojenasyon tepkimesinin seçici bir tepkime olduğunu göstermektedir.

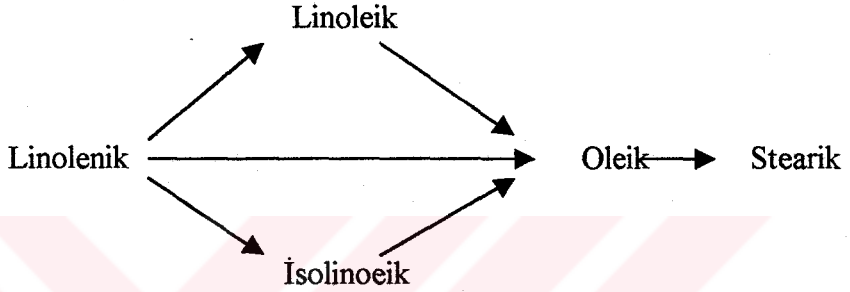
Kompleks bir tepkime olan hidrojenasyon tepkimesinde seçicilik kavramının anlaşılabilmesi için *tercihli seçicilik*, *trans izomer seçiciliği*, *trigliserit seçiciliği*, *katalizör seçiciliği* gibi farklı seçicilik tanımları yapılmıştır (Coenen, 1981).

2.2.1. Tercihli seçicilik

Hidrojenasyon tepkimesi sırasında üç çift bağ içeren linolenik asit, iki çift bağ içeren linoleik asitten, linoleik asit ise bir çift bağ içeren oleik asitten daha öncelikli olarak tepkimeye girmektedir. En son kademede ise doymuş bir yağ asidi olan stearik asit meydana gelmektedir. Bu sıralamanın gerçekleşmesi hidrojenasyon tepkimesinin seçiciliği ile ilgilidir. Ancak çoklu doymamış yağ asitlerinin ara kademeleri atlayarak doğrudan doymuş yağ asitlerine dönüşmesi, tepkimenin yeterli seçiciliğe sahip olmadığını göstermektedir (Allen, 1982).

Tercihli seçicilik, tepkime sırasında *linoleik asidin oleik aside dönüşüm hızının*, *oleik asidin stearik aside dönüşüm hızına oranı* olarak açıklanmaktadır (Hoffmann, 1989). Bu seçicilik *kimyasal seçicilik* olarak da adlandırılmaktadır (Allen, 1982). Mutlak bir seçicilik için, çoklu doymamış yağ asitlerinin oleik aside dönüşmeleri sırasında stearik asit oluşmaması gerekmektedir (Hoffmann, 1989). Ancak uygulamada bunun sağlanması mümkün olmamaktadır.

Bir tepkimenin seçiciliğinin hesaplanması için bir çok model geliştirilmiştir. Bailey tarafından 1949 yılında geliştirilen modelde, Şekil 2.6'da verilen akış içinde tepkime hız sabitleri hesaplanmıştır (Allen, 1982).

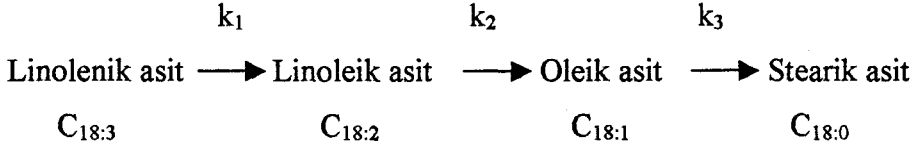


Şekil 2.6. Tepkime hız sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan model.

Bu modelde, tepkime sırasında oluşan ara ürünlerin konsantrasyonlarının belirlenmesi gerekmektedir. Söz konusu ürünlerin konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak meydana gelen değişimler saptanarak tepkimenin hızı, tepkime hızları kullanılarak da tepkimenin seçiciliği hesaplanmaktadır. Hesaplanan seçicilik değerinin 31 ve üstünde olması durumunda tepkimenin seçici olduğu, 7.5 ve altında olması durumunda ise seçici olmadığı ifade edilmektedir. Uzun deneysel çalışmalara gerek duyulan bu hesaplama tekniğinde, ara ürünlerin her birinin tepkimeye girme hızlarının farklı olduğu kabul edilmektedir.

Albright tarafından 1965'te geliştirilen modelde ise, ara ürünlerin tepkimeye girme hızlarının birbirine yakın olduğu varsayılarak tepkime basitleştirilmiştir. Ayrıca linolenik asidin doğrudan oleik aside

dönüşmediği kabul edilmiştir (Allen, 1982). Basitleştirilen bu model Şekil 2.7'de görülmektedir.



Şekil 2.7. Yağ asitlerinin tepkime zincirinin basitleştirilmiş modeli.

Birinci dereceden geri dönüşsüz bir tepkime olan hidrojenasyon işleminde doymamış yağ asitlerinin miktarlarında süreye bağlı olarak meydana gelen değişimler, aşağıda verilen eşitlikler yardımı ile hesaplanmaktadır:

$$L_n = L_{n_0} e^{-k_1 t} \quad (3)$$

$$L = L_{n_0} \left(\frac{k_1}{(k_2 - k_1)} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + L_0 e^{-k_2 t} \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
 O = & L_{n_0} \left[\left(\frac{k_1}{(k_2 - k_1)} \right) \left(\frac{k_2}{(k_3 - k_1)} \right) \right] (e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t}) \\
 & - L_{n_0} \left[\left(\frac{k_1}{(k_2 - k_1)} \right) \left(\frac{k_2}{(k_3 - k_2)} \right) \right] (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}) \\
 & + L_0 \left[\left(\frac{k_2}{(k_3 - k_2)} \right) (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}) \right] + O_0 e^{-k_3 t} \quad (5)
 \end{aligned}$$

Bu eşitliklerde L_n , L , O sırasıyla t anındaki linolenik, linoleik ve oleik asitlerin mol yüzdeleri, k_1 , k_2 , k_3 ise t anındaki tepkime hız

sabitlerini, L_{n0} , L_0 , O_0 ise başlangıç mol yüzdeleri göstermektedir. Hesaplanan hız sabitleri kullanılarak, tepkimenin seçicilik oranları aşağıda verilen eşitlikler yardımıyla hesaplanmaktadır:

$$\text{Linolenik seçicilik oranı } (SR_{Ln}) = k_1 / k_2 \quad (6)$$

$$\text{Linoleik seçicilik oranı } (SR_L) = k_2 / k_3 \quad (7)$$

Çoğu hidrojenasyon işleminde istenen erime noktasına ulaşıldığında yağdaki linolenik asitlerin tümü dönüşüme uğradığı için linolenik seçicilik oranı kullanılmamaktadır. Bu nedenle seçicilik oranı ifadesi, genellikle linoleik seçiciliği yerine kullanılmaktadır. Hidrojenasyon koşullarına bağlı olarak linoleik seçiciliği 5-100 arasında değişim göstermektedir (Rozendaal, 1983).

Hidrojenasyon tepkimesinde $SR_L = 0$ ise tepkime seçici olmayıp tüm doymamış yağ asitleri stearik aside kadar doyurulmakta, $SR_L = 2$ olması durumunda linoleik asit oleik asitten iki kez daha hızlı tepkimeye girmekte, $SR_L = 50$ ise 50 molekül linoleik asit oleik aside dönüşürken, sadece bir molekül oleik asit stearik asite dönüşmekte, $SR_L > 50$ olduğu durumda oleik asitten önce bütün linoleik asitler oleik aside dönüşmektedir. Ticari katalizörlerin linoleik seçicilik oranları 30-90 arasında değişmektedir (Coenen, 1976).

Aynı iyot sayısına sahip yağlarda, linoleik seçicilik oranı yüksek hidrojenasyon işlemi, seçici olmayan işleme göre daha düşük erime noktalı ürün vermektedir (Rozendaal, 1983).

2.2.2. *Trans*- izomer seçiciliği

Katalitik hidrojenasyonda, çift bağların hidrojenle doyurulması sırasında izomerizasyon olayı da gerçekleşmektedir. Doymamış yağ asitlerinin *cis*- formdan *trans*- forma dönüşmesi istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle, *trans*- izomer oluşumunun en alt düzeye indirilmesi durumunda hidrojenasyon işleminin başarılı olduğu kabul edilmektedir. Özellikle hidrojenasyon sıcaklığı, *trans*- izomer oluşumu üzerinde oldukça etkili olmaktadır.

Spesifik izomerizasyon da denilen *trans*- izomer seçiciliği (S_i), hidrojenasyon tepkimesi sırasında oluşan toplam *trans*- yağ asidi miktarının, doyurulan çift bağ miktarına oranı olarak tanımlanmaktadır (Coenen, 1976). Linoleik seçicilik oranının artması, *trans*- izomer seçiciliğini de arttırmaktadır. Hidrojenasyon işleminin düşük hidrojen basıncı, düşük karıştırma hızı, yüksek sıcaklık ve yüksek katalizör konsantrasyonunda uygulanması, *trans*- izomer seçiciliğini yükseltmektedir (Draguez de Hault ve ark., 1984). *Trans*- izomer seçiciliği aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır (Puri, 1978):

$$S_i = (\% \text{ trans- izomer}) / (\Delta \text{ I.S.}) \quad (8)$$

2.2.3. Trigliserid seçiciliği

Trigliserid seçiciliği (S_T), trigliserid kompozisyonu ile ilgilidir. Hesaplanabilmesi için yağın trigliserid kompozisyonunun belirlenmesi gerekmekte, bu nedenle uygulama sınırlı olarak kullanılmaktadır (Coenen, 1976).

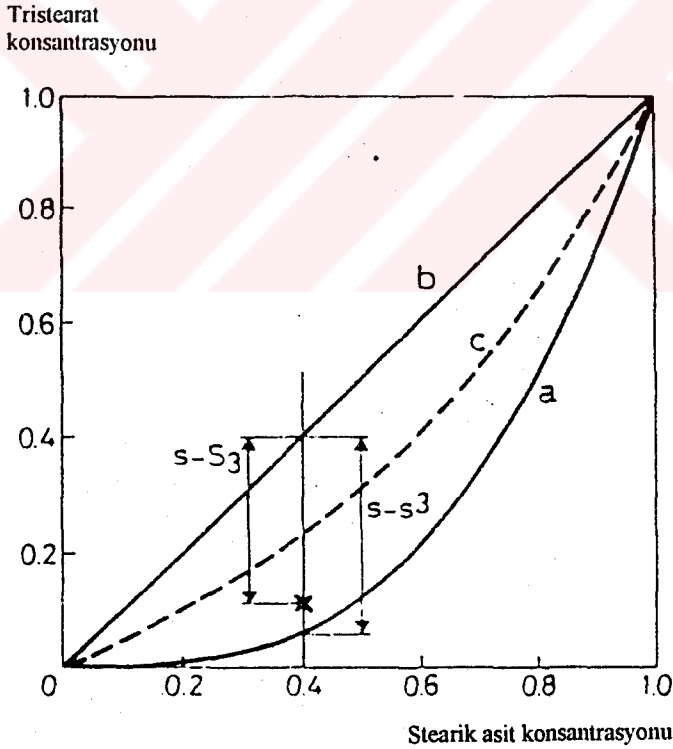
Trigliserid seçiciliği, hidrojenasyon tepkimesi sırasında stearik asidin trigliserid molekülleri arasındaki dağılımı ile ilgilidir. Stearik asit trigliserid molekülleri arasında rastgele bir dağılım gösteriyorsa, oluşacak doymuş trigliserid (tristearat) miktarı en düşük düzeydedir. Ancak dağılım bir oran dahilinde oluşuyorsa, meydana gelen tristearat miktarı da artmaktadır (Şekil 2.8).

Trigliserid seçiciliği aşağıda verilen eşitlik yardımı ile hesaplanmaktadır:

$$S_T = \frac{s - S_3}{s - s^3} \quad (9)$$

Bu eşitlikte; s stearik asit miktarını (%), s^3 rastgele dağılım sonucu oluşabilecek teorik tristearat miktarını (%), S_3 deneysel olarak saptanan tristearat miktarını (%) göstermektedir.

Hidrojenasyon tepkimesi sırasında oluşan stearik asitlerin tamamı tristearat oluşturmak üzere trigliserid bünyesine dağılmışlarsa, bu durumda stearik asitlerin toplam yağ asitleri içindeki oranı (s), tristearatların toplam trigliseridler içindeki oranına (S_3) eşit olacaktır. Sonuç olarak $s = S_3$ olacağı için $S_T = 0$ olarak hesaplanacaktır. Tepkime sırasında stearik asitlerin trigliserid bünyesinde rastgele dağılmaları durumunda deneysel tristearat miktarı, teorik tristearat miktarına eşit olacağından ($s^3 = S_3$), $S_T = 1$ olmaktadır. Dolayısıyla, trigliserid seçicilik oranı 0-1 arasında değişim göstermektedir (Coenen, 1981).



Şekil 2.8. Trigliserid seçiciliği.

2.2.4. Katalizör seçiciliği

Hidrojenasyon işleminde kullanılan katalizörler diatome toprağı, alümina ve silikajel gibi inorganik ve gözenekli yapıdaki destek maddelerine tutundurulmuş olarak üretilmektedir (Draguez de Hault, 1984). Katalizörlerin partikül çapları 1-50 μ arasında değişmekte, çapları 10-15 μ olan katalizörler ise uygulamada daha çok tercih edilmektedir. Partikül çapları 10 μ 'un altında olan katalizörler ise filtrasyon aşamasında problemlere neden olmaktadır (Puri, 1980).

Katalizörlerin gözenek genişlikleri 0.5-70 nm arasında değişmektedir. Ticari katalizörlerin ortalama gözenek boyutları ise 3-5 nm'dir. Çapı 10 μ m olan bir katalizör partikülünde milyon mertebesinde nikel kristali bulunduğu için, nikelin aktif yüzey alanı oldukça geniştir.

Hidrojenasyon tepkimesinde kullanılan katalizörün gözenek yapısı, kütle transfer mekanizmasını etkilemektedir. Çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşan bir trigliserit molekülünün boyutu 1.5 nm kadardır. Bu molekül ortalama genişliği 3 nm olan gözenek içine kolaylıkla girip çıkabilmekte ve gözenek içinde çok rahat hareket edebilmektedir. Dar gözenekler ise molekülün hareketini kısıtladığından, gözenek içindeki kalış süresini uzatmaktadır. Sonuç olarak aşırı doyurulma nedeniyle seçicilik düşmektedir. Bu tür dar gözenekli katalizörler düşük linoleik ve trigliserit seçiciliği vermelerinden dolayı tercih edilmezler (Coenen, 1976).

Trigliserit moleküllerinin gözenek içine giriş ve çıkışlarının kolayca gerçekleşebilmesi için, gözenek çapı ortalama 10 nm olan katalizörlerin kullanılması önerilmektedir (Beckman, 1983).

2.3. İzomerizasyon

Yağ asitleri, alifatik monokarboksilli asitlerin büyük bir grubunu oluştururlar. Doğadaki yağ asitleri, birkaçı dışında dallanmamış ve çift karbon sayılı yağ asitleridir (Vural, 1992).

Yağ asidinin karakterini, molekülün zincir uzunluğu, çift bağ içerip içermemesi ve çift bağ sayısı etkilemektedir. Zincirinde çift bağ bulunmayan yağ asitlerine **doymuş** yağ asitleri adı verilir. Altı karbonlu kaproik asitten itibaren, karbon zincirinin uzamasına bağlı olarak asidin hidrofobik karakteri artar ve erime noktası yükselir (Patterson, 1983). Doğada en çok bulunan doymuş yağ asidi palmitik asit, bütün bitkisel ve hayvansal yağlarda, stearik asit ise daha az fakat yaygın olmak üzere daha çok bitkisel yağlarda bulunmaktadır (Vural, 1992).

Yağ asidi zincirindeki metilen ($-\text{CH}_2-$) gruplarından bir çift hidrojen atomunun uzaklaşmasıyla bir etilenik bağ ($-\text{CH}=\text{CH}-$) meydana gelir. Zincirinde en az bir etilenik bağ içeren yağ asidine **doymamış** yağ asidi adı verilir. Karbon zincirinde tek çift bağ bulunan yağ asitlerine **tekli doymamış** veya monoetilenik yağ asitleri, birden fazla çift bağ içeren yağ asitlerine ise **çoklu doymamış** veya polietilenik yağ asitleri denilmektedir (Gurr, 1986). Mono- ve polietilenik asitler geniş oranda

bitki, deniz ve kara hayvanları yağlarında bulunmaktadır. Doğada en yaygın olarak bulunan doymamış yağ asidi, tek çift bağ içeren 18 karbonlu oleik asittir. Bitki ve kara hayvanları yağları daha çok 16 ve 18 karbonlu doymamış yağ asitlerini içerirken, deniz hayvanları (özellikle balıklar) yağları ise 20 ve 22 karbonlu çoklu doymamış yağ asitlerini fazla oranda içermektedirler (Vural, 1992).

Yağ asidi zincirinde çift bağ sayısının artmasıyla doymamışlık özelliği artar. Doymamışlık arttıkça yağın sıvılaştırma özelliği artmakta, diğer bir deyişle erime noktası düşmektedir. Ayrıca, doymamışlık arttıkça yağ asidinin kimyasal reaksiyonlara girme isteği de artmaktadır (Patterson, 1983). Bu nedenle doymamış yağların stabilitesi, doymuş yağlara göre daha düşüktür. Doymamış yağların bu kararsız yapıları nedeniyle özellikle endüstriyel olarak işlenmeleri sırasında yapılarında istenmeyen bazı değişiklikler meydana gelmektedir. Bu değişiklikler *cis/trans* izomerizasyonu, konjugasyon, polimerizasyon ve dehidrasyondur (Sonntag, 1979).

Bitkisel yağların kısmi hidrojenasyonu sırasında yağ asitlerinin ester zincirlerindeki çift bağlar izomerizasyona uğramaktadır (Hastert, 1991). Yağ asitleri için geometrik ve pozisyonel izomerizasyon olmak üzere iki farklı izomer durumundan söz edilebilir (Hoffmann, 1989).

2.3.1. Geometrik izomerizasyon

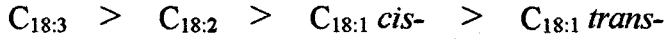
Doğal yağlar, domuz, sığır ve koyun iç yağı gibi yağlarda bulunan vaksenik asit (*trans*,11-oktadesenoik asit) hariç, *cis*- formu adı verilen moleküler düzenlenme şekline sahip ve kimyasal olarak oldukça kararsız yapıya yağ asitlerinden oluşmuşlardır. Şekil 2.9'da monoetilenik bir yağ asidinde ait *cis*- ve *trans*- izomerler görülmektedir.



Şekil 2.9. Geometrik izomerler.

Şekilden de görüleceği gibi, hidrokarbon zinciri düz bir yapı göstermeyip U biçiminde kıvrımlı bir yapı gösteriyorsa bu yapıya *cis*-formu denir ve "c" yada "Z" simgesiyle ifade edilir. Bu formda çift bağın bulunduğu karbonlara bağlı hidrojenler zincirin aynı tarafında yer almaktadırlar. Eğer bu hidrojen atomları zincirin her iki tarafında karşılıklı olarak bağlanmışlar ve zincir kıvrımlı bir yapı göstermeyip düz bir yapıya sahipse, bu forma da *trans*- formu denir ve "t" yada "E" simgesiyle ifade edilmektedir (Hoffmann, 1989). *cis*- ve *trans*- formlar birbirlerinin geometrik izomeridirler. Bu iki izomer arasındaki uzaysal düzenlenme farkı, onların farklı fiziksel ve kimyasal özellik

göstermelerine neden olmaktadır. *cis*- formu, *trans*- forma göre daha düşük erime noktasına sahiptir ve bu formun reaksiyona girme isteği daha fazladır (Patterson, 1983; Hoffmann, 1989). Hidrojenasyonda yağ asitlerinin reaktiviteleri aşağıdaki gibidir (Hastert, 1991).



Çizelge 2.1'de bazı doymuş ve doymamış yağ asitleriyle bunlara ait basit trigliseritlerin erime noktaları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı izomerik yağ asitleri ile bunlara ait basit trigliseritlerin erime noktaları (Sonntag, 1979; Gurr, 1986; Hoffmann, 1989).

Karbon sayısı	Yağ asidi		Basit trigliserid	
	İsim	E.N. (°C)	İsim	E.N. (°C)
16:0	Palmitik asit	62.9	Tripalmitin	63.5
18:0	Stearik asit	69.6	Tristearin	73.1
<i>c</i> -18:1	Oleik asit	13.0	Triolein	5.5
<i>t</i> -18:1	Elaidik asit	44.0	Trielaidin	42.0
<i>c,c</i> -18:2	Linoleik asit	-3.0	Trilinolein	-13.1
<i>c,c,c</i> -18:3	Linolenik asit	-11.9	Trilinolenin	-24.2

Çizelgeden de görüleceği gibi, trioleinin erime noktası 5.5°C iken, trielaidinin erime noktası 42°C'dir. Tristearinin erime noktası ise 73.1°C'dir. Aynı karbon sayısına sahip yağ asitlerinin *trans*-

izomerlerinin erime noktası *cis*- izomeri ile doymuş formlarının erime noktaları arasında yer almaktadır. Bu nedenle hidrojene yağın doymuş yağ asidi içeriği yanında *trans*- formdaki doymamış yağ asitlerinin miktarı da önem taşımaktadır (Gümüşkesen, 1999).

Margarin üretiminde yüksek erime noktaları nedeniyle *trans*- yağ asitleri, istenilen tekstürel yapının sağlanmasında üreticilere en az doymuş asitler kadar kolaylık sağlamaktadır (Allen ve Covey, 1970). Ancak, son yıllarda yapılan araştırmalar ile *trans*- izomerlerin de doymuş asitler gibi kalp-damar sağlığı üzerinde olumsuz etki gösterdiği ortaya konulmuştur. Bu görüşe bazı araştırmacılar karşı çıkmakta iseler de, son yıllarda özellikle Amerika'da ve Avrupa ülkelerinde yüksek oranda *trans*- izomer içeren margarinlerin tüketimi aleyhinde güçlü bir kamuoyu oluşmuş bulunmaktadır. Örneğin ABD'de son 20 yılda toplam margarin tüketiminde % 50 oranında azalma görülmüştür (Hastert, 1981).

2.3.2. Pozisyonel izomerizasyon

Aynı karbon zincir uzunluğuna sahip ve eşit sayıda çift bağ içeren, fakat çift bağın zincirdeki yerinin farklı olduğu yağ asitleri birbirinin pozisyonel izomeridirler. Pozisyonel izomerler arasında da fiziksel ve kimyasal özellikler bakımından bazı farklar bulunmaktadır (Patterson, 1983).

Pozisyonel izomerizasyon, hidrojenasyon sırasında ester zincirindeki çift bağın yerinin değişmesi (Shifting veya Double bond

migration) sonucu meydana gelir. Çoklu doymamış yağ asitlerinde iki çift bağ arasında en az bir metilen grubu yer alıyorsa bu tür yağ asitlerine **izolen** yağ asitleri, çift bağları birbirinden bir tekli bağ ayırıyorsa bu tür yağ asitlerine de **konjuge** yağ asitleri adı verilmektedir (Hoffmann, 1989). İzolen veya konjuge çoklu doymamış yağ asitlerinde yer alan çift bağlar tamamen *cis-* veya *trans-* ; bir kısmı *cis-*, bir kısmı da *trans-* formda bulunabilir (Gurr, 1986). Deneysel sonuçlar, çift bağın orijinal yerinin değişmesiyle ortaya çıkan pozisyonel izomerlerin çoğunlukla *trans-* forma sahip olduklarını göstermektedir. Örneğin *cis*, *cis*-9,12-oktadekadienoik asidin (linoleik asit) hidrojenasyonu ile oluşan 9, 10, 11, 12 monoenler içindeki *trans-* izomerlerin büyük çoğunluğu 10 ve 11 monoenler şeklinde bulunmaktadır (Allen, 1982).

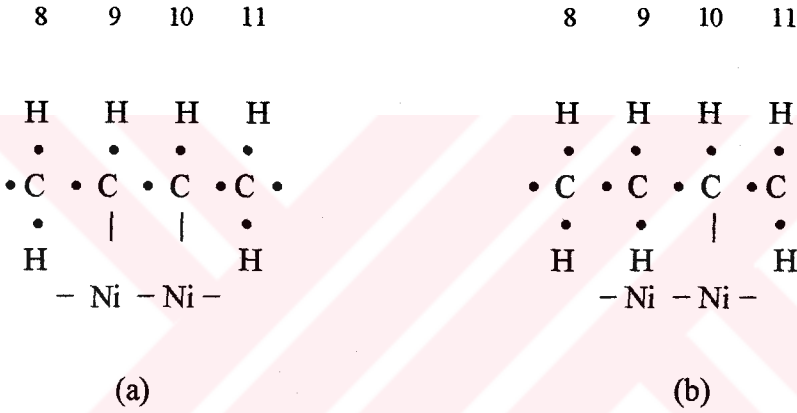
2.3.3. İzomer oluşumunun mekanizması

Aktif katalizör yüzeyindeki nikel atomları arasındaki mesafe yaklaşık 2.5 °A kadardır. Bu mesafe ester zincirindeki çift bağlı karbon atomları arasındaki mesafeye (2.7 °A) yaklaşık olarak eşittir. Nikel, bakır, paladyum, platin gibi bütün geçiş metallerinin atomları arasındaki uzaklık yaklaşık olarak birbirinin aynıdır. Bu nedenle bu metallerin tümü çift bağların hidrojenasyonunu katalizlemektedirler.

Oleik asidin nikel katalizörü ile hidrojenasyonunun mekanizması ilk kez Horiuti ve Polanyi tarafından açıklanmış ve bu mekanizmaya **Horiuti-Polanyi Mekanizması** adı verilmiştir (Simon ve ark., 1991). Bu mekanizma, çift bağın nikel atomu yüzeyine adsorbsiyonunu; yarı

hidrojene ürünler, *cis*- ve *trans*- izomerler ve doymuş bileşiklerin oluşumlarını açıklamaktadır.

Çift bağın aktif nikel yüzeyine adsorbe olduktan sonra, nikel atomları ile çift bağın karbon atomları arasındaki bağ oluşumu Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Patterson, 1983).



Şekil 2.10. Çift bağ ile nikel atomları arasında bağ oluşumu (Patterson, 1983).

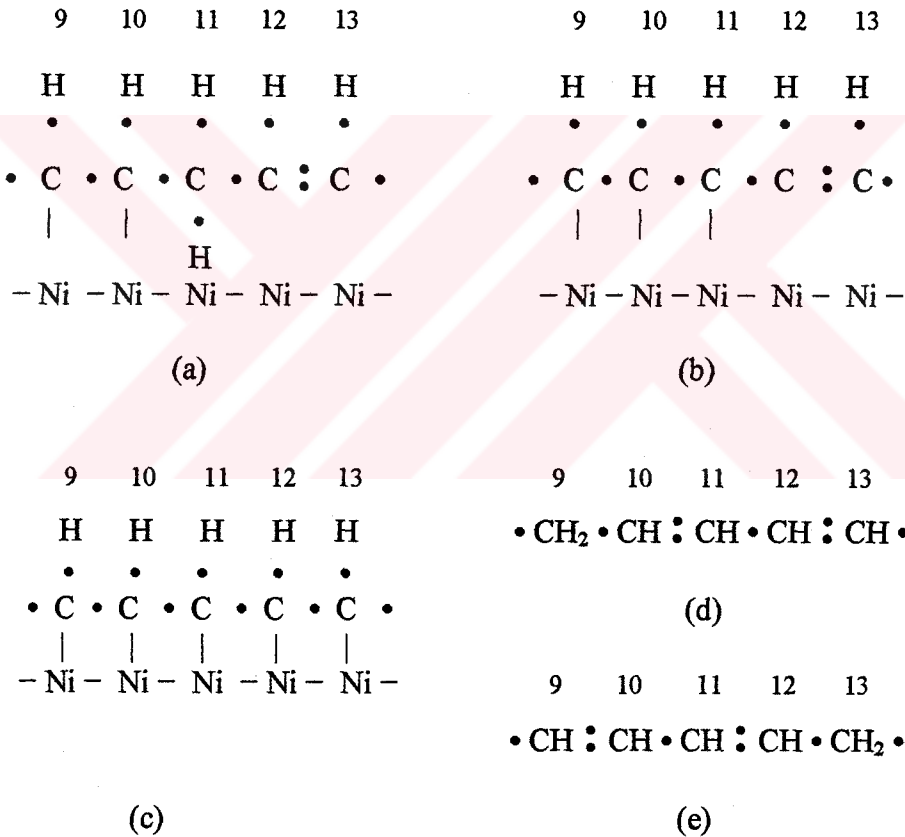
Nikel ile karbon arasındaki bu bağ, çift bağın dolu durumdaki π orbitalinden bir elektronun, metal atomunun d orbitalindeki açığı doldurmak üzere aktarılmasıyla gerçekleşir (Şekil 2.10a). Aktif nikel yüzeyine daha önceden aynı şekilde bağlanmış komşu hidrojen atomlarından birisi Ni-C bağının yerini alarak 9 nolu karbona bağlanabilir. Bu durumda yeni bir C-H bağı oluşur. Bu şekilde oluşan ürüne **yarı hidrojene ürün** denilmektedir (Şekil 2.10b).

Horiuti-Polanyi Mekanizması'na göre, tek bir çift bağın hidrojenasyonu sırasında gerçekleşebilecek reaksiyonlar şunlardır:

- a) 9 nolu karbon atomuna bağlanan hidrojen, 10 nolu karbona da yeni bir hidrojen bağlanmadan geri verilebilir. Bu durumda orijinal 9-10 *cis*- bağı yeniden oluşur ve katalizör yüzeyinden desorbe olur.
- b) 9 nolu karbonun geri verdiği hidrojen sonradan bağlanan değil, orijinal formdaki hidrojen olabilir. Bu durumda 9-10 *trans*- izomeri oluşur ve katalizör yüzeyinden desorbe olur (geometrik izomerizasyon).
- c) 11 nolu karbonun hidrojen kaybetmesi durumunda, 10-11 *cis*- pozisyonel izomeri oluşabilir.
- d) 11 nolu karbonun zincirin karşı yönündeki hidrojeninin kaybedilmesi durumunda, 10-11 *trans*- pozisyonel izomeri meydana gelir (hem geometrik, hem de pozisyonel izomerizasyon).
- e) Zincire ikinci bir hidrojen bağlanabilir ve doymuş yapı oluşur.
- f) Tüm bu olasılıklara ek olarak ilk hidrojenin 10 nolu karbon tarafından kazanılması, pozisyonel izomerlerin 8 ve 9 nolu karbonlar arasında oluşması sonucunu doğuracaktır.

Linolenik ve linoleik asitler gibi birden fazla çift bağ içeren ve çift bağların en az bir metilen grubu ile ayrıldığı yağ asitlerinin hidrojenasyonunda oluşabilecek muhtemel izomerlerin sayısı daha fazla olacaktır. Örneğin linoleik asidin (*cis,cis*-9,12-oktadekadienoik asit) katalizör yüzeyine adsorbsiyonu ile oluşabilecek değişiklikler Şekil 2.11'de görülmektedir (Patterson, 1983).

Çoklu doymamış yağ asitlerinde öncelikle tek bir çift bağ katalizör yüzeyine bağlanmaktadır (Şekil 2.11a). Hidrojen yetersizliği söz konusu ise aktif metilen grubunun hidrojeni gruptan kolaylıkla kopabilmektedir. Böylece metilen grubuna ait karbon da katalizör yüzeyine adsorbe olmaktadır (Şekil 2.11b). Bu durum, ikinci çift bağın da katalizör



Şekil 2.11. İki çift bağlı zincirin katalizör yüzeyine bağlanması (Patterson, 1983).

yüzeyine adsorbsiyonunu kolaylaştırır. Bütün karbonların katalizör yüzeyine bağlanması güçlü bir çekim kuvveti yaratır (Şekil 2.11c). Zincirin iki ucundaki karbonların kararlılığı içteki karbonlara göre daha düşük olduğundan kolaylıkla hidrojen kazanabilirler. Böylece konjuge yapı meydana gelir. Konjuge yapılar çok kararsız olduklarından kolaylıkla monoenlere dönüşmekte ve katalizör yüzeyinden desorbe olmaktadır (Şekil 2.11d ve 2.11e).

Linoleik asidin hidrojenasyonu ile 9, 10, 11, 12 *cis*- ve *trans*-monoener oluşmaktadır. Oluşan *trans*- monoenerin büyük bir kısmı 10 ve 11 nolu pozisyonel izomerler şeklindedir (Allen, 1982).

Linolenik ve linoleik asitlerin katalizör yüzeyine bağlanma gücü yukarıda bahsedilen özelliklerden dolayı oleik aside göre daha fazladır. Hidrojenasyonun başlangıcında katalizör yüzeyinin bu yağ asitleri tarafından işgal edilmesi, bunların öncelikli olarak hidrojene olmasını sağlar. Bir sıralama yapılacak olursa, oleik asidin gösterdiği reaktivite 1 iken, linoleik asidin 20, linolenik asidin ise 40'tır (Beckman, 1983; Draguez de Hault ve Demoulin, 1984).

Konjuge yağ asitlerinin oksidasyon, polimerizasyon ve izomerizasyona eğilimleri fazladır. Bu nedenle kuruyan bir karaktere sahiptirler (Hoffmann, 1989). Bu tür yağ asitleri doğada yaygın olarak bulunmazlar. En fazla bulunduğu kaynaklardan birisi tung yağıdır. Bu yağda % 77-86 oranında α -eleostearik asit (*cis*-9,*trans*-11,*trans*-13-oktadekatrienoik asit) bulunmaktadır (Sonntag, 1979).

2.4. Hidrojenasyon işlemini etkileyen faktörler

İşlem sıcaklığı, hidrojen basıncı, karıştırma hızı, katalizör tipi ve konsantrasyonu hidrojenasyon işlemini etkileyen başlıca faktörlerdir. Bunların yanında, hidrojene edilecek yağın kalitesi de işlem üzerinde etkilidir. İstenilen amaca yönelik hidrojene yağ elde etmek için, başlangıç kalite özellikleri bilinen sıvı yağlar, hidrojenasyon işlem koşulları ayarlanarak üretilebilir (Allen, 1982). Çizelge 2.2'de hidrojenasyonda işlem faktörlerinin reaksiyon hızı, reaksiyonun seçiciliği ve izomerizasyon üzerindeki etkileri özet olarak gösterilmiştir (Hoffmann, 1989).

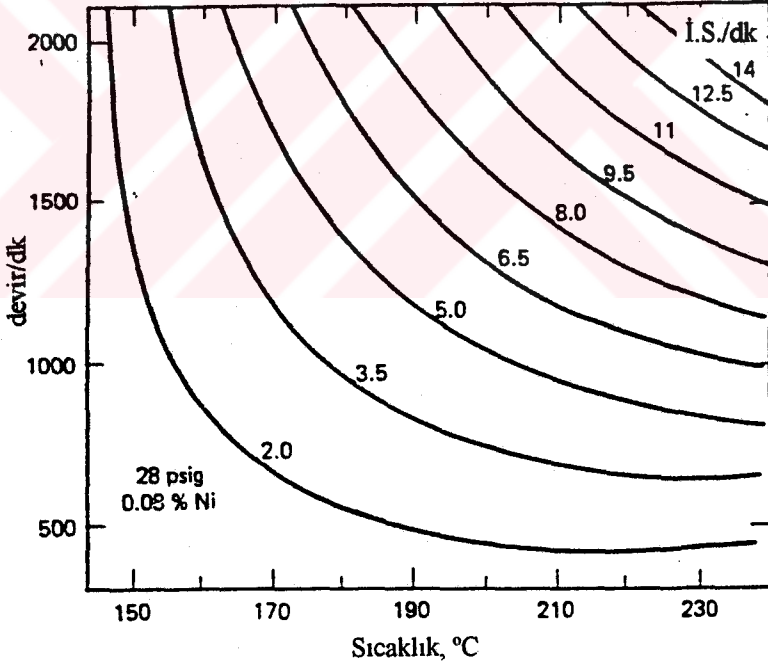
Çizelge 2.2. Hidrojenasyon işlemini etkileyen faktörlerin reaksiyon hızı, reaksiyonun seçiciliği ve izomerizasyon üzerindeki etkileri (Hoffmann, 1989).

Faktörler	Tepkime başlangıcında			Tepkimenin ileri kademesinde		
	RH	RS	İ	RH	RS	İ
<i>Fiziksel faktörler</i>						
Basınç	+	-	-	+	-	-
Karıştırma hızı	+	-	-	+	0	0
<i>Kimyasal faktörler</i>						
Sıcaklık	+	+	+	+	-	+
Katalizör miktarı	+	+	+	+	0	0
Katalizör aktivitesi	+	+	+	+	0	-
Yağın iyot sayısı	+	+	+	+	0	0

RH: Reaksiyon hızı, RS: Reaksiyonun seçiciliği, İ: İzomerizasyon, +: Artış, -: Azalış, 0: Etkisiz.

2.4.1. İşlem sıcaklığı

Hidrojenasyon tepkimesi diğer bütün kimyasal tepkimeler gibi sıcaklık yükseldikçe hızlanmaktadır. Sıcaklığın reaksiyon hızı üzerine etkisi Şekil 2.12'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, sıcaklığın etkisi özellikle yüksek karıştırma hızlarında artmaktadır. Çünkü, sıcaklığın yükselmesiyle yağın viskozitesi azaldığından hidrojenin yağdaki çözünürlüğü artmakta ve etkin bir karıştırma eşliğinde yağ fazına difüzyonu kolaylaşmaktadır (Allen, 1982).



Şekil 2.12. Soya yağının hidrojenasyonunda sıcaklığın ve karıştırma hızının reaksiyon hızı üzerine etkisi (Allen, 1982).

Albert ve Wisniak (1962) pamuk yağı ve metil oleatın kısmi hidrojenasyonunda işlem koşullarının yağın özellikleri üzerine etkisini inceledikleri çalışmalarında, % 0.05, % 0.10, % 0.15 ve % 0.20 olmak üzere dört farklı katalizör konsantrasyonu; 1250 ve 1750 devir/dk olmak üzere iki farklı karıştırma hızı; 130, 135 ve 140°C olmak üzere üç farklı işlem sıcaklığı kullanmışlardır. Özellikle yüksek işlem sıcaklığının tepkimeyi hızlandırdığını ve tepkimenin başlama süresini kısalttığını belirlemişlerdir. Ayrıca, sıcaklığın düşük basınçlarda seçiciliği (SR_L) az miktarda arttırdığı, yüksek basınçlarda ise düşürebildiği görülmüştür. % 0.05 konsantrasyondaki katalizörün % 0.10'luk konsantrasyondan daha fazla *trans*- izomer oluşturduğu, 1750 devir/dk'lık karıştırma hızının kütle transfer dirençlerinin aşılmasında yeterli olduğu saptanmıştır. Seçicilik ve izomerizasyonun özellikle yüksek konsantrasyonlarda katalizör kullanıldığında katalizör miktarından etkilenmediği belirlenmiştir. Basınç, katalizör konsantrasyonu ve karıştırma hızı sabit tutularak sıcaklık arttırıldığında *trans*- izomer miktarında artış; sıcaklık, katalizör konsantrasyonu ve karıştırma hızı sabit tutularak basınç arttırıldığında ise *trans*- izomer miktarında azalma görülmüştür.

Allen ve Covey (1970), soya yağını yüksek seçiciliğe sahip nikel katalizörü ile hidrojene etmişler ve işlem koşullarının *trans*- izomer oluşumu üzerine etkisini araştırmışlardır. Sıcaklık *trans*- izomer oluşumunu en fazla arttıran faktör olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde karıştırma hızının da sıcaklık kadar etkili olduğu saptanmıştır. Katalizör konsantrasyonunun etkisi ise en düşük düzeyde gerçekleşmiştir.

Bansal ve DeMan (1982) kanola yağını seçici (200°C ve 48 kPa) ve seçici olmayan (160°C ve 303 kPa) koşullarda hidrojene etmişlerdir. Katalizör aktivitesi seçici koşullarda daha yüksek bulunmuştur. *trans*-izomer miktarı seçici koşullarda % 45-58, seçici olmayan koşullarda % 40-43 arasında saptanmıştır. Benzer bir çalışma El-Shattory ve ark. (1981b) tarafından yapılmış, düşük erüsic asitli kolza yağı 140°C, 170°C ve 200°C olmak üzere üç farklı işlem sıcaklığı, 48 kPa ve 303 kPa olmak üzere iki farklı hidrojen basıncında hidrojene edilmiştir. En yüksek reaksiyon hızı 200°C sıcaklık ve 303 kPa basınçta elde edilmiştir.

Zajac ve Drozdowski (1982), laboratuvar koşullarında *dead-end* tipi bir reaktörde soya yağını nikel katalizörü eşliğinde ve farklı işlem koşullarında hidrojene etmişlerdir. Reaksiyon hızını arttıran en önemli etkenin sıcaklık olduğunu belirlemişlerdir.

Koritale ve ark. (1984a) soya yağını bakır kromit katalizörü kullanarak yüksek basınç altında pilot çaplı tübüler bir reaktörde sürekli olarak hidrojene etmişler ve sıcaklığın 180°C'den 200°C'ye yükselmesi ile katalizör aktivitesinin iki kat yükseldiğini belirlemişlerdir. Yapılan çalışmada linolenik seçiciliğinin (SR_{Ln}) sıcaklıktan etkilenmediği; sıcaklık, basınç, katalizör konsantrasyonu ve yağ akış hızının izomer oluşumuna fazla etkili olmadığı görülmüştür.

Aynı araştırmacı grubu (Koritale ve ark., 1984b), bakır kromit yerine nikel katalizörü kullanarak yaptıkları benzer bir çalışmada 1 litre/saat yağ akış hızında sıcaklık artışlarının reaksiyon hızını düzenli

olarak arttırdığını belirlemişlerdir. Ayrıca, katalizör konsantrasyonu sabit tutularak işlem basıncı ve sıcaklığının seçicilik üzerine etkisi incelenmiştir. SR_{Ln} değeri artan işlem sıcaklığından etkilenmemiş, ancak SR_L değeri sıcaklık $140^{\circ}C$ 'den $225^{\circ}C$ 'ye yükseldiğinde 3'ten 15'e çıkmıştır. Yapılan çalışmada yağ akış hızının izomerizasyon üzerine etkili olmadığı saptanmıştır. *trans*- izomer seçiciliği üzerine en önemli etkinin sıcaklık tarafından meydana getirildiği görülmüştür. S_i değeri $140^{\circ}C$ 'de 0.37, $225^{\circ}C$ 'de ise 0.67 olarak belirlenmiştir.

Ray (1985) soya yağını Pd katalizörü kullanarak farklı işlem koşullarında hidrojene etmiştir. Sıcaklık, basınç ve katalizör konsantrasyonundaki artışın reaksiyon hızını arttırdığı, ancak bu faktörler arasında en yüksek etkinin sıcaklık tarafından meydana getirildiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan sıcaklığın SR_{Ln} değerini düşürdüğü, SR_L değerini ise arttırdığı görülmüştür. Aynı iyot sayılarında paladyumun SR_L değeri, nikelin SR_L değeri ile benzerlik sergilemiştir.

Choi ve ark. (1986) soya yağını silika destekli nikel katalizörü ile kaplanmış tambur tipi bir reaktörde hidrojene etmişlerdir. Araştırma sonuçları reaksiyon hızı üzerine en etkili parametrenin sıcaklık olduğunu ortaya koymuştur.

Krisnaiah ve Sarkar (1990) pamuk yağını krom-nikel modifikasyonu bir katalizör kullanarak 10 bar sabit basınçta ve $100^{\circ}C$, $120^{\circ}C$ ve $140^{\circ}C$ işlem sıcaklıklarında hidrojene etmişlerdir. İşlem sıcaklığındaki artış reaksiyon hızını düzenli olarak arttırmıştır. $100^{\circ}C$ 'de

5 saatlik bir işlem sonunda iyot sayısı 108.5'ten 96.6'ya düşerken, 140°C'de aynı süre sonunda iyot sayısı 62.8'e düşmüştür.

Rusnac ve ark. (1992) laboratuvar tipi camdan yapılmış bir reaktörde nikel katalizörü kullanarak soya yağını atmosferik basınçta sürekli olarak hidrojene etmişlerdir. Artan işlem sıcaklığının reaksiyon hızını arttırdığı ve sıcaklığın etkisinin basınçtan daha büyük olduğu belirlenmiştir.

Berben ve ark. (1994) soya yağı ile seçici ve seçici olmayan koşullarda yaptıkları hidrojenasyon denemelerinde reaksiyon sıcaklığının azalması ile işlem süresinin çok uzadığını belirlemişlerdir. Araştırma sonuçlarına göre 200°C sıcaklık uygulanan işlemde iyot sayısını 70'e düşürmek için 80 dakikaya ihtiyaç duyulduğu, 140°C'de ise bu sürenin 240 dakikaya yükseldiği saptanmıştır. Aynı çalışmada işlem koşullarının yağın *trans*- izomer içeriğine etkisi de araştırılmıştır. 70 iyot sayısına kadar hidrojene edilen yağda, seçici koşullarda % 47.6 oranında *trans*-izomer oluşurken, seçici olmayan koşullarda % 27.7 oranında *trans*-izomer oluşmuştur. Ancak, seçici olmayan koşullar doymuş asit miktarını arttırmıştır.

Balık yağları ile yapılan bir çalışmada (Suzuki ve Murase, 1995), 3 atm işlem basıncı ve % 0.066 nikel konsantrasyonu sabit tutularak farklı işlem sıcaklıkları ve katalizör tiplerinin yağın özelliklerine etkisi araştırılmıştır. 180-250°C sıcaklık değerleri arasında en yüksek reaksiyon hızı 220°C'de elde edilmiş, bu değer üzerindeki sıcaklıklar reaksiyon

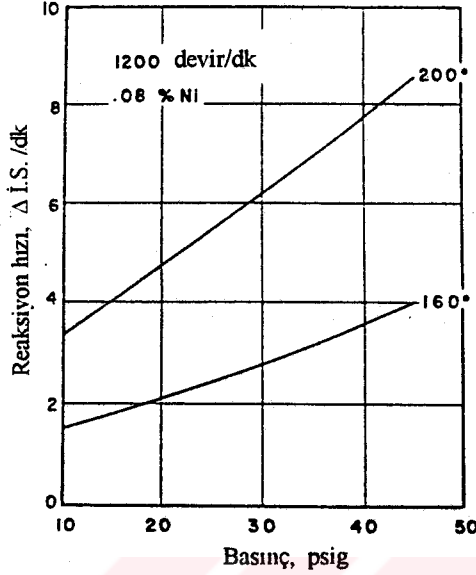
hızını yavaşlatmıştır. Araştırmacılar balık yağlarının hidrojenasyonunda 220°C'nin altındaki sıcaklıklarda çalışılması gerektiğini önermektedirler. *trans*- izomer miktarı 220°C'de en yüksek değere ulaşmış, daha yüksek sıcaklıklarda ise miktarda azalmalar belirlenmiştir. Araştırmacılar, bu azalmanın nedenini yüksek sıcaklıklarda katalizördeki metalin sinterlenmesine bağlamışlardır. 180°C'de paladyum katalizörü ile yapılan işlem, 215°C'de nikel katalizörü ile yapılan işlemden daha yüksek miktarda *trans*- izomer oluşturmuştur.

2.4.2. Hidrojen basıncı

Hidrojen basıncı reaksiyonun seyri üzerinde doğrudan etkili bir parametre değildir. Basınç artışı ile hidrojenin yağdaki çözünürlüğü artmakta ve bunun sonucunda katalizör yüzeyine transfer olan hidrojen miktarındaki artışa bağlı olarak reaksiyon hızı yükselmektedir (Allen, 1982).

Şekil 2.13'te soya yağının hidrojenasyonunda hidrojen basıncının reaksiyon hızı üzerine etkisi iki farklı işlem sıcaklığı için gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, her iki işlem sıcaklığında ve iyi bir karıştırma uygulandığında basıncın iki kat artmasıyla reaksiyon hızı yaklaşık iki kat artış göstermektedir.

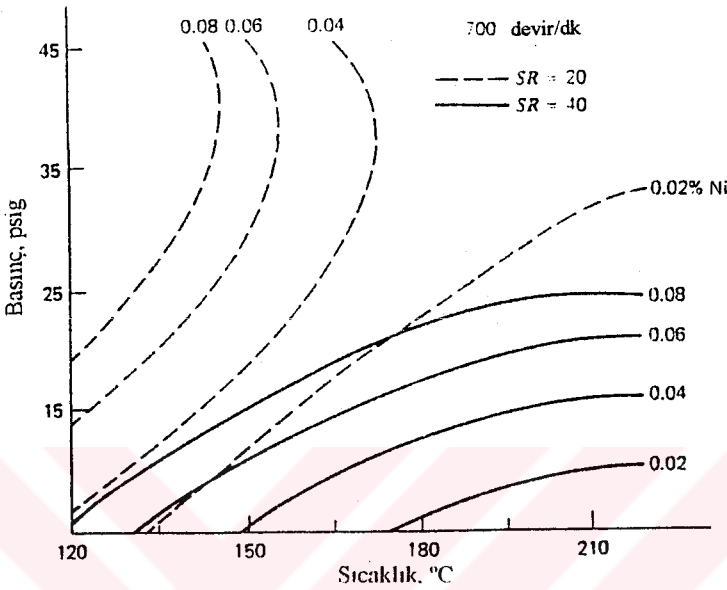
Hidrojen basıncının izomer oluşumu üzerine etkisi, sıcaklığın etkisi ile karşılaştırıldığında daha sınırlı olduğu görülmektedir. Basıncın etkisi özellikle yüksek sıcaklıklarda önem kazanmaktadır. Sıcaklık artışına



Şekil 2.13. Soya yağının hidrojenasyonunda hidrojen basıncının reaksiyon hızı üzerine etkisi (Allen, 1982).

bağlı olarak hidrojen gereksinimi arttığından, ortamdaki hidrojen yetersizliği izomerizasyona neden olmaktadır. Benzer şekilde, katalizör yüzeyinde oluşan aşırı hidrojen ihtiyacı reaksiyonun daha seçici olmasına yol açmaktadır. Şekil 2.14'te hidrojen basıncının seçicilik üzerine etkisi görülmektedir. Özellikle yüksek basınçlarda, basınçtaki değişimin seçiciliğe etkisi daha düşük, düşük basınçlarda ise daha yüksek olmaktadır.

Pamuk yağı ve metil oleatın kısmi hidrojenasyonunda işlem koşullarının yağın özellikleri üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada (Albert ve Wisniak, 1962), işlem basıncı seçicilik (SR_L) üzerinde önemli derecede etkili bulunmuştur.



Şekil 2.14. Soya yağının hidrojenasyonunda hidrojen basıncının seçicilik üzerine etkisi (Allen, 1982).

Vigneron ve ark. (1972)'nin soya ve keten tohumu yağlarını bakır kromit katalizörü kullanarak iki farklı işlem basıncında hidrojene ettikleri çalışmalarında, basınç değişimine bağlı olarak yağların geometrik ve pozisyonel izomer yapıları incelenmiştir. Yüksek basınç, konjuge dien ve pozisyonel izomer miktarında önemli oranda azalmaya neden olmuştur. Hidrojene soya yağında *trans*- monoenler daha çok Δ^{10} ve Δ^{11} izomerler şeklinde meydana gelirken, hidrojene keten tohumu yağındaki *trans*-mono enler daha çok Δ^9 ve Δ^{15} izomerler şeklinde oluşmuştur. Aynı zamanda işlem basıncındaki artış reaksiyon hızını arttırmıştır.

Johansson (1979), soya ve kolza yağlarını bakır kromit katalizörü eşliğinde pilot ölçekli bir reaktörde seçici olarak hidrojene etmiştir. İşlem basıncının yükselmesi reaksiyon hızını arttırmıştır.

Soya ve kolza yağları bakır kromit katalizörü eşliğinde, hidrojenin sirküle ettirildiği bir reaktörde seçici olarak hidrojene edilmiştir (Johansson ve Lundin, 1979). Hidrojen akış hızındaki değişimin işlemin seçiciliği ve *trans*- izomer miktarını etkilemediği belirlenmiştir.

Koritale ve ark. (1980), soya yağının bakır kromit ile seçici hidrojenasyonunda 50-30.000 psig aralığında değişen işlem basınçlarının katalizör aktivitesi, seçicilik ve izomer oluşumu üzerine etkisini araştırmışlardır. Araştırma sonuçları 15.000 psig'e kadar artan işlem basıncının reaksiyon hızını arttırdığını, daha yüksek basınçların ise düşürdüğünü ortaya koymuştur. 50-1000 psig basınçlar arasında seçicilik değerlerinde ($SR_{Ln} \sim 9$) bir değişme olmamış, basıncın 1000 psig'in üzerine çıkmasıyla seçicilik oldukça düşmüştür ($SR_L = 5.5$). 50 ve 100 psig işlem basınçları konjugasyona neden olmuştur.

Coenen (1981), ayçiçek yağının kompozisyonu üzerine hidrojenasyon koşullarının etkisini araştırdığı çalışmasında, izomerizasyon üzerine en etkili faktörün sıcaklık olduğunu belirtmektedir. Basınç ve karıştırma hızındaki artış izomerizasyonu azaltıcı etki göstermiştir. İşlemin seçiciliği basıncın düşmesiyle yükselmiştir.

El-Shattory ve ark. (1981b), düşük erüsik asitli kolza yağıının (Zephyr) seçici ve seçici olmayan hidrojenasyonunda işlem sıcaklığı ve basıncının seçicilik (SR_L) ve *trans*- izomer oluşumu üzerine etkisini incelemiştirlerdir. 200°C sıcaklık ve 303 kPa basınçta SR_L değeri 5.0 iken, aynı sıcaklıkta basınç 48 kPa'a düşürüldüğünde SR_L değeri 13.8'e yükselmiştir. Çalışmada yüksek basınç ve düşük sıcaklık *trans*- izomer oluşumunu azaltmıştır.

Bello ve ark. (1985), kanola yağıını homojen yapıllı dichlorodcarbonylbis (triphenylphosphine) ruthenium (II) $[RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ katalizörü ile hidrojene ettikleri çalışmalarında işlem basıncının reaksiyon hızı ve izomer oluşumu üzerine etkisini araştırmışlardır. Sıcaklığın reaksiyon hızını artırıcı etkisi basınçtan daha yüksek gerçekleşmiştir. Basıncın 50 psig'ten 600 psig'e yükselmesi ile reaksiyon hızı 0.55'ten 4.00'a çıkmıştır. Basıncın yükselmesi ile *trans*- izomer miktarı önemli oranda azalma göstermiştir. Örneğin, 50 psig işlem basıncında üretilen 80 iyot sayısına sahip yağın *trans*- izomer miktarı % 60 iken, basınç 600 psig'e çıktığında aynı iyot sayısındaki yağın *trans*- izomer miktarı % 20'ye düşmüştür. Benzer şekilde S_i değerleri de sırasıyla 157.1 ve 22.9 olarak belirlenmiştir. Düşük basınç ve yüksek sıcaklık birlikte uygulandığında en yüksek S_i değeri (= 209.4) elde edilmiştir. Aynı koşullarda oluşan *trans*- izomer miktarı da en yüksek değerine (% 73.7) ulaşmıştır. Katalizör konsantrasyonundaki değişimin *trans*- izomer oluşumuna önemli bir etkisi bulunmamıştır.

Choi ve ark. (1986), tambur tipi bir reaktör kullanarak, silika ile desteklenmiş nikel katalizörü eşliğinde soya yağını hidrojene etmişlerdir. Çalışmada artan işlem basıncının seçiciliği düşürdüğü saptanmıştır.

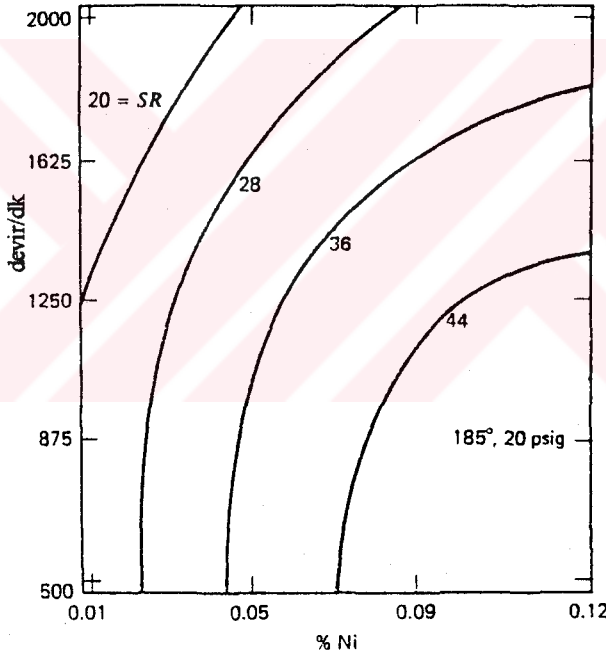
List ve ark. (2000), soya yağının seçici olarak hidrojenasyonunda artan işlem sıcaklığının yağın trigliserid kompozisyonuna etkisini araştırmışlardır. Basınç 50 psig'ten 500 psig'e yükseltildiğinde yaklaşık 70 iyot sayısına sahip örnekte doymuş trigliseridler oluşmaya başlamıştır.

2.4.3. Karıştırma hızı

Yağların heterojen hidrojenasyonu sadece kimyasal reaksiyonları değil, hidrojen ve yağın katalizör yüzeyine transferi nedeniyle aynı zamanda fiziksel işlem basamaklarını da içermektedir. Bu nedenle, reaksiyon ortamının iyi bir şekilde karıştırılması gerekmektedir. Karıştırma ile hem otoklav içindeki ısının homojen olarak dağılması, hem de tekdüze bir reaksiyon hızının oluşması için katalizörün yağ içinde iyi bir şekilde dispersiyonu sağlanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda karıştırma hızı reaksiyon hızı üzerine fazla etkili değildir. Çünkü, düşük sıcaklıkta katalizör yüzeyinde hızlı bir reaksiyon gerçekleşmemesi nedeniyle hidrojen yetersizliği oluşmadığından, hidrojenin katalizör yüzeyine transferinde bir sorun yaşanmamaktadır (Allen,1982).

Karıştırma hızı tepkimenin seçiciliği üzerine önemli derecede etkilidir. Çünkü etkin bir karıştırma ile katalizör yüzeyine yeterli miktarda hidrojen transfer edileceğinden, çift bağların doymamışlık

derecelerine göre belirli bir sıraya göre doyurulma durumu tam olarak gerçekleşmez. Çoklu doymamış bir yağ asidi katalizör yüzeyinden desorbe olmadan doymuş forma dönüşebilmektedir. Şekil 2.15'de soya yağının hidrojenasyonunda karıştırma hızının seçicilik üzerine etkisi gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, diğer işlem koşulları sabit tutularak karıştırma hızının artırılması ile seçicilik oranı önemli oranda azalma göstermektedir.



Şekil 2.15. Soya yağının hidrojenasyonunda karıştırma hızı ve katalizör konsantrasyonunun seçicilik üzerine etkisi (Allen, 1982).

Günümüzde yağ sanayiinde kullanılan reaktörlerin çoğu sabit hızla dönen mekanik karıştırıcılara sahip olduğundan karıştırma hızının

değiştirilmesi mümkün olmamaktadır. Ayrıca bu reaktörlerde, karıştırmanın etkisi reaktörün büyük hacmi nedeniyle tam amacına ulaşmamaktadır. Bu sorun hidrojeni mümkün olduğunca küçük kabarcıklar halinde yağa vererek çözümlenmeye çalışılmaktadır (Ariaansz ve Okonek, 1996).

Moulton ve ark. (1983) soya yağını % 1 düzeyinde bakır kromit katalizörü ile 181°C'de ve 115 psig işlem basıncında ultrasonik enerji kullanarak ve 198°C'de ve 500 psig basınçta ultrasonik enerji kullanmaksızın iki farklı şekilde hidrojene etmişlerdir. Ultrasonik enerjinin kullanıldığı denemede başlangıç linolenat kompozisyonu 9 saniye içinde % 87 oranında azalırken, ultrasonik enerjinin kullanılmadığı denemede linolenat kompozisyonu 240 saniye sonunda yalnızca % 59 oranında azalma göstermiştir. Bu verilerden yola çıkarak araştırmacılar kesikli hidrojenasyon işleminde ultrasonik enerjinin kullanımı ile reaksiyon hızının 100 kat arttırılabileceğini belirtmişlerdir. Ultrasonik enerjinin kullanılması, nikel katalizörü ile yapılan denemelerde seçicilik üzerinde önemli bir değişiklik yaratmamıştır. Ancak, bakır kromit katalizörü ile ultrasonik enerji kullanılarak yapılan denemenin SR_L değeri 16 iken, ultrasonik enerjinin kullanılmadığı denemede elde edilen SR_L değeri 28 olarak bulunmuştur.

Choi ve ark. (1986) tambur tipi bir reaktör kullanarak, silika ile desteklenmiş nikel katalizörü eşliğinde soya yağını hidrojene etmişlerdir. Karıştırma hızının arttırılmasıyla seçicilikte yükselme görülmüştür.

Ancak, karıştırmanın seçicilik üzerine etkisi düşük basınçlarda oldukça önemsiz düzeyde gerçekleşmiştir.

Moulton ve ark. (1987) benzer bir çalışmada soya yağını ultrasonik enerji ile 80 ppm nikel konsantrasyonunda, 233°C'de ve 112 psig basınçta sürekli olarak hidrojene etmişlerdir. Araştırma sonuçları ultrasonik enerjinin kullanıldığı sürekli yöntemin, ultrasonik enerjinin kullanılmadığı kesikli hidrojenasyon yöntemine oranla reaksiyon hızını 20 kat artırdığını göstermiştir. Dolayısıyla, bu yöntemin uygulanması durumunda kullanılan katalizör miktarı azaltılabilmektedir. Benzer şekilde, ultrasonik enerjinin kullanıldığı sürekli yöntem ve ultrasonik enerjinin kullanılmadığı kesikli yöntemle yapılan denemelerde $SR_{L,n}$ değerleri (sırasıyla 1.2 ve 1.7) büyük bir değişim göstermemiş, ancak ultrasonik enerjinin kullanılmadığı kesikli yöntemle ait SR_L değeri (= 25), sürekli yöntemin SR_L değerinden (= 10) daha yüksek bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar ultrasonik enerjinin *trans*- izomer oluşum hızını etkilemediğini göstermiştir.

Wan ve ark. (1992) rafine soya yağını kesikli çalışan bir reaktörde % 0.02 nikel konsantrasyonu ile 170°C sıcaklık ve 15-90 psig arasında değişen basınçlarda ultrasonik enerji kullanarak hidrojene etmişlerdir. Araştırmacılar ultrasonik enerji kullanımı ile reaksiyon hızının 5 kat arttığını, *trans*- izomer oluşumunun ise özellikle düşük basınçlarda artış gösterdiğini belirtmişlerdir.

2.4.4. Katalizör tipi ve konsantrasyonu

Hidrojenasyon işleminde istenilen özelliklerde katı yağ üretebilmek için sadece sıcaklık, basınç ve karıştırma hızı gibi faktörleri kontrol etmek yeterli olmamakta, bunların yanında seçiciliği yüksek katalizörlerin kullanımı da gerekmektedir. İyi bir katalizör, linolenik asit miktarını kabul edilebilir bir düzeye indiren, beslenme açısından önemli olan linoleik asit miktarını fazla değiştirmeyen, aynı zamanda en düşük düzeyde izomer oluşturan katalizör olarak tanımlanmaktadır.

Günümüzde yemeklik yağların hidrojenasyonunda nikel, bakır, krom gibi katalizörler kullanılmaktadır. Bunlardan nikel yüksek aktivite göstermesi, ucuz olması ve kolay filtre edilebilmesi nedeniyle diğerlerine göre daha fazla tercih edilmektedir. Aynı zamanda bu katalizörler bilimsel araştırmalarda referans katalizör olarak kullanılmaktadır. (Draguez De Hault ve Demoulin, 1984; Berben ve ark., 1994). Bakır katalizörler ise nikel göre daha düşük reaksiyon hızı vermelerine karşın, yüksek linolenik seçiciliği (SR_{Ln}) gösterirler. Özellikle soya ve kanola yağı gibi linolenik asit bakımından zengin olan yağlardan oksidatif stabilitesi iyileştirilmiş, iyot sayısı 110'un üzerinde ve daha çok salata yağı olarak kullanılan yarı hidrojene yağların üretiminde bakır katalizörlerden geniş ölçüde yararlanılmaktadır (Ariaansz ve Okonek, 1996).

Son yıllarda gıda endüstrisinin gelişimine bağlı olarak çeşitli alanlarda kullanılan farklı hidrojene yağların üretiminde kolaylık

sağlayan yeni katalizörler geliştirmek amacıyla yoğun olarak çalışılmaktadır. Paladyum (Pd), rodyum (Rh), platin (Pt), iridyum (Ir), rutenyum (Ru) ve altın (Au) gibi değerli metaller laboratuvar tipi ve pilot ölçekli reaktörlerde yapılan hidrojenasyon denemelerinde yaygın bir şekilde kullanılmakla birlikte fiyatlarının çok yüksek olması nedeniyle endüstriyel ölçekte kullanılmaları söz konusu değildir. Bu metaller nikel göre daha yüksek aktiviteye sahiptirler. Gösterdikleri aktivite bakımından bu metaller,



şeklinde sıralanmaktadırlar. 25-35°C gibi düşük sıcaklıklarda bile aktivite gösterebilen bu metallerin yaygın olarak kullanıldığı sıcaklık aralığı 60-100°C'dir. Sahip oldukları yüksek aktivite nedeniyle bu katalizörlerin kullanım miktarları da düşüktür. Örneğin, paladyum nikelden 30-100 kat daha düşük konsantrasyonlarda kullanılmaktadır. Bu katalizörler yüksek aktivitelerinin yanı sıra nikel ile karşılaştırılabilecek düzeyde seçicilik göstermektedirler. Bu metaller seçicilik derecelerine göre,

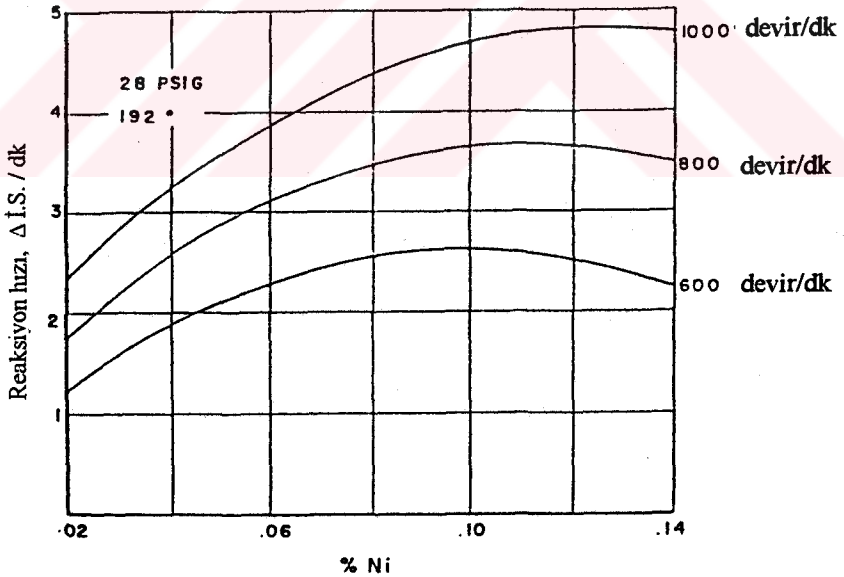


şeklinde sıralanmaktadırlar.

Günümüzde bu katalizörlerin aktivitesi ve seçiciliğini daha da arttırmak için değişik hazırlama teknikleri üzerinde çalışılmaktadır. Bu amaçla, bazı bileşiklerin *trans*- izomer oluşumunu önleyici olarak

kullanıldıkları belirtilmektedir. En sık kullanılan bileşikler, amonyak ve çeşitli aminler gibi azot türevleridir (Ariaansz ve Okonek, 1996).

Hidrojenasyonda kullanılan katalizör konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızı da artış göstermektedir. Uygulamada en yüksek reaksiyon hızını veren konsantrasyonu bulmak işlemin ekonomisi açısından büyük önem taşımaktadır. Şekil 2.16'da katalizör konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerine etkisi gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, katalizör miktarının artışı ile reaksiyon hızı da artış göstermektedir. Ancak, belirli bir konsantrasyon değerine ulaşıldığında reaksiyon hızı konsantrasyondaki artıştan etkilenmemektedir.



Şekil 2.16. Soya yağının hidrojenasyonunda katalizör konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerine etkisi (Allen, 1982).

El-Shattory ve ark. (1981a)'nın yaptıkları çalışmada reaksiyon hızı üzerine katalizör konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Katalizör konsantrasyonu seçici koşullarda aktiviteyi bir miktar arttırırken, seçici olmayan koşullarda aktiviteyi etkilememektedir.

Koritala (1981), bakır katalizörünü trietilsilan ilavesiyle aktifleştirmiş ve soya yağının hidrojenasyonunda kullanmıştır. Bu katalizör, bakır kromitin tersine önemli miktarda stearat oluşturmuştur. Aynı zamanda katalizörün SR_{Ln} değeri (2.4-3.9), bakır kromitin SR_{Ln} değerinden (8.4) daha düşük bulunmuştur.

Koritala (1982), soya yağının hidrojenasyonunda trietilalüminyum ile muamele edilmiş bakır stearat katalizörü kullanmıştır. Homojen yapılı bu katalizör bakır kromit katalizörüne göre daha yüksek aktiviteye sahiptir. Aktivite silika, alümina ve titan ilavesiyle arttırılmıştır. Az miktarda etil alkol eklenmesiyle reaksiyon hızı daha da artmış, ancak etil alkolün fazlası reaksiyonu yavaşlatmıştır. Katalizörün SR_{Ln} değerinin 2.8-5.2 arasında olduğu belirlenmiştir. Bu değer bakır kromitin SR_{Ln} değerinden (12-14) daha düşük, fakat nikel katalizörlerinin SR_{Ln} değerinden (2-3) daha yüksektir.

Bansal ve DeMan (1982), kanola yağının kimyasal kompozisyonu üzerine hidrojenasyon işleminin etkisini araştırdıkları çalışmalarında kuru indirgenmiş ve yağ indirgenmiş iki farklı nikel katalizörü kullanarak karışık ve saf olmak üzere iki tip kanola yağını hidrojene etmişlerdir. Kuru indirgenmiş nikel katalizörü her iki yağ için de yüksek seçicilik

göstermiştir. Seçici koşullarda kuru indirgenmiş nikel katalizörü, yaş indirgenmiş nikel katalizörüne göre daha yüksek oranda *trans*- izomer oluşturmuştur.

Bello ve ark. (1985) kanola yağını rutenyum katalizörü kullanarak hidrojene etmişlerdir. Sonuçlar, rutenyum katalizörünün 1.8-2.5 arasında linolenik seçiciliği (SR_{Ln}) ve 3-9 arasında da linoleik seçiciliği (SR_L) değeri verdiğini ortaya koymuştur. Bu değerler nikel katalizörlerinin verdiği seçicilik değerleri ile karşılaştırıldığında SR_{Ln} değerleri benzerlik göstermekte, rutenyum katalizörünün SR_L değeri ise nikel katalizörüne ($SR_L = 30-90$) göre oldukça düşük kalmaktadır.

Ray (1985), soya yağını paladyum katalizörü ile hidrojene ederek işlem koşullarının yağın *trans*- izomer içeriğine etkisini araştırmıştır. Paladyum nikel göre daha yüksek oranda izomer üretmiştir. 114 iyot sayısına kadar hidrojene edilerek üretilen salata yağının *trans*- izomer miktarı % 20 olarak saptanmıştır. Bu yüksek *trans*- izomer miktarı yağın vinterezasyonunda stearin kaybını arttıracığından, paladyumun salata yağı üretiminde kullanılması önerilmemektedir.

Kanola yağının hidrojenasyonunda krom katalizörünün kullanıldığı bir çalışmada, kromun çok düşük aktivite gösterdiği ve bu nedenle tek başına değil, mutlaka aktivitesi yüksek ikinci bir katalizör ile birlikte kullanılması gerektiği belirtilmiştir (Bernstein ve ark., 1989).

Heldal ve ark. (1989), polimerle desteklenmiş paladyum katalizörü ve nikel katalizörü kullanarak soya yağını sabit yataklı bir reaktörde sürekli olarak hidrojene etmişlerdir. Araştırma sonuçları aynı koşullarda kesikli yöntemle yapılan deneme sonuçlarına göre daha düşük SR_{Ln} ve SR_L değerleri vermiştir. Polistiren destekli paladyum katalizörü, karbon destekli paladyum katalizörü ile aynı koşullarda karşılaştırılmış ve polistiren destekli paladyumun daha yüksek SR_{Ln} değeri verdiği saptanmıştır. SR_L değerleri arasında ise bir fark gözlenmemiştir. İşlem sıcaklığı *trans*- izomer seçiciliği ve konjugasyonu arttırmıştır. Polistiren destekli paladyum katalizörü karbon destekli katalizöre göre daha düşük düzeyde *trans*- izomer oluşturmuştur.

Hsu ve ark. (1989)'nin yaptıkları çalışmada kanola ve soya yağları % 5'lik alümina destekli paladyum (Pd/alümina) katalizörü ile hidrojene edilerek yağın geometrik ve pozisyonel izomerleri incelenmiştir. Katalizör konsantrasyonunun 50 ppm'den 100 ppm'e yükseltilmesi sonucu özellikle düşük basınçta çalışıldığında geometrik izomer miktarında artış görülmüştür. Bu artış kanola yağında daha belirgin olarak gözlenmiştir. Sıcaklık artışı da *trans*- izomer miktarını arttırmış fakat sıcaklığın etkisi basınçtan daha düşük bulunmuştur. Özellikle yüksek basınçlarda sıcaklığın izomer miktarını arttırıcı etkisi daha düşük gerçekleşmiştir.

Krisnaiah ve Sarkar (1990) pamuk yağının hidrojenasyonunda krom-nikel modifikasyonu ve modifiye edilmemiş nikel katalizör olmak üzere iki farklı tipte katalizör kullanmışlardır. Reaksiyon koşulları 140°C

sıcaklık, 5 bar basınç ve 1200 devir/dk karıştırma hızı olarak sabit tutulmuştur. Beş saatlik işlem süresi sonunda modifiye edilmemiş katalizör kullanımı ile stearik asit miktarı % 3.5'ten % 46.7'ye yükselmiş, modifiye edilmiş katalizör ise stearik asit miktarında bir değişmeye neden olmamıştır. Modifiye edilmiş katalizör stearat oluşumunu önlemesine karşın, düşük reaksiyon hızı göstermiştir. Araştırmacılar modifiye katalizörde en uygun krom/nikel oranını 0.17 olarak belirlemişlerdir.

Rodrigo ve Mendioroz (1992) ayçiçek yağını sepiolit destekli nikel katalizörü ile seçici olarak hidrojene etmişlerdir. Sepiolit destekli nikel katalizörü, normal nikel katalizörüne göre 4 kat daha aktif bulunmuştur.

Smidovnik ve ark. (1992) soya yağını farklı hidrojen vericiler (donors) ve çözümler kullanarak karbon destekli paladyum katalizörü ile sürekli ve kesikli yöntemle hidrojene etmişlerdir. Çözgen olarak aseton, hidrojen vericisi olarak trimetilamonyum format kullanılarak oda sıcaklığında yapılan 24 saatlik hidrojenasyon sonunda elde edilen ürünün iyot sayısı 81 olarak belirlenmiştir. Formatlar kullanılarak yapılan katalitik hidrojenasyonun avantajları şu şekilde sıralanmıştır:

1. Hidrojenin tehlike yaratan durumu ortadan kalkmaktadır;
2. Gaz üretimi ve depolama maliyeti yoktur.

Yöntemin tek dezavantajı, organik çözgenin yıkım ürünlerinin yağdan uzaklaştırılmasının zor olmasıdır.

Berben ve ark. (1994)'nin yaptıkları çalışmada soya yağını, seçici (200°C, 0.7 bar) ve seçici olmayan (140°C, 3 bar) işlem koşullarında, seçici (Nysosel 325) ve seçici olmayan (Nysosel 222) iki farklı katalizör kullanarak düşük *trans*- izomer içeren yağ üretmek amacıyla hidrojene etmişlerdir. Seçici işlem koşulları düşük oranda stearik asit oluşumuna yol açmıştır. Her iki katalizör aynı işlem koşullarında kullanıldığında seçici olmayan katalizör % 37.4 oranında *trans*- izomer, % 16.1 oranında doymuş asit oluştururken, seçici katalizör daha düşük stearik asit (% 13.6) ve *trans*- izomer (% 33.8) oluşturmuştur. Ayrıca, seçici katalizör 25 bar'lık işlem basıncında bile düşük stearik asit oluşturmaya devam etmiştir. Araştırmacılar seçici katalizör kullanmak ve reaksiyon koşullarını optimize etmek koşuluyla *trans*- izomer ve stearik asit miktarlarında % 25'e varan azalmalar olabileceğini belirtmişlerdir. Aynı çalışmada değerli metal katalizörleri ile seçici nikel katalizörü karşılaştırılmıştır. 60°C ve 10 bar basınçta % 5'lik karbon destekli paladyum katalizörü ile gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemi, 140°C ve 10 bar basınçta nikel katalizörü ile yapılan işleme benzer sonuçlar vermiştir. Paladyum, rutenyum ve platin katalizörlerine göre daha seçici davranmıştır. Reaksiyonda modifiye edici olarak amonyak kullanıldığında karbon destekli platin katalizörü, (*trans*- yağ asidi + doymuş asit) oluşumunu % 42 oranında azaltmıştır.

2.4.5. Yağ kalitesi

Hidrojene edilecek yağlar iyi rafine edilmediklerinde yağda kalan bazı safsızlıklar katalizör üzerine zehir etkisi göstererek katalizörün

aktivitesini düşürmektedir. Bu safsızlıklar fosfolipidler, kükürtlü bileşikler, sabun kalıntıları, pigmentler, serbest yağ asitleri, okside bileşikler ve su olabilir. Safsızlıklardan uygulamada en çok sorun yaratanlar kükürt ve fosfor bileşikleridir. Örneğin kolza yağı önemli miktarda glikosinolat içerdiğinden, yağın rafinasyonu sırasında glikosinolatlar yıkıma uğrayarak izotiyosiyanatlar, tiyosiyanatlar ve sülfatlara dönüşmektedirler. Bitkisel yağlar içinde en yüksek düzeyde fosfolipid içeren soya yağında ise, rafinasyon sonunda yağda kalan fosforlu bileşikler katalizör aktivitesini önemli oranda düşürmektedirler. Bu nedenle bu tür yağların mutlaka çok iyi bir şekilde rafine edilmeleri gerekmektedir (Köseoğlu ve Lusas, 1990).

DeMan ve ark. (1983), kanola yağındaki kükürdün reaksiyon hızı ve *trans*- izomer oluşumu üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla asitliği giderilmiş ve rengi açılmış kanola yağı belirli oranlarda kükürt ilave edilerek seçici ve seçici olmayan koşullarda hidrojene edilmiştir. Kükürt miktarı arttıkça reaksiyon hızının yavaşladığı görülmüştür. Seçici koşullarda 10 ppm'lik kükürt kullanımının tepkimeyi tamamen durdurduğu saptanmıştır. Aynı koşullarda 0 ve 1 ppm'lik kükürt konsantrasyonunun *trans*- izomer üzerinde etkili olmadığı, 3 ve 5 ppm'lik konsantrasyonların ise izomer oluşumunu önemli oranda arttırdığı belirlenmiştir.

Yap ve ark. (1989) hidrojenasyon işleminin palm yağı ve palm oleinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Palm olein, palm yağına göre daha çok doymamış bileşen içermesi nedeniyle

daha hızlı hidrojene olmuştur. *trans*- İzomer miktarı, palm olein (İ.S. = 31) için % 24, palm yağı (İ.S. = 27) için ise % 19 olarak belirlenmiştir.

Kullanılan yağın başlangıç iyot sayısı, son ürünün izomer miktarı üzerine etkilidir. Çünkü, izomer oluşumu reaksiyon hızına paralel olarak artmaktadır. Örneğin, 80 iyot sayısına sahip balık yağı % 50, 65 iyot sayısına sahip soya yağı % 43 ve 26 iyot sayısına sahip palm yağı % 19 oranında *trans*- izomer içermektedir (Ariaansz ve Okonek, 1996).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Araştırmada kullanılan yağ, işletme koşullarında yapışkan maddeleri ve asitliği giderilmiş, rengi açılmış pamuk yağı olup, İzmir-TARİŞ Pamuk Yağı Kombinasi'ndan sağlanmıştır. Kullanılan pamuk yağının özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan pamuk yağının özellikleri.

Karakteristikler	
İyot sayısı	111
Serbest asitlik (% oleik asit)	0.8
Peroksit sayısı (meq O ₂ / kg yağ)	1
Fosfor (ppm)	20
Sabun (ppm)	10
Yağ asidi kompozisyonu (% ağırlık)	
Miristik (14:0)	0.88
Palmitik (16:0)	23.16
Stearik (18:0)	2.25
Araşidik (20:0)	0.26
Behenik (22:0)	0.13
Toplam doymuş	26.68
Hekzadesenoik (16:1)	0.55
Elaidik (<i>t</i> -18:1)	0.11
Oleik (<i>c</i> -18:1)	16.87
<i>trans</i> -Oktadekadienoik (<i>t</i> -18:2)	0.09
Linoleik (<i>c,c</i> -18:2)	55.49
<i>trans</i> -Oktadekatrienoik (<i>t</i> -18:3)	0.06
Linolenik (<i>c,c,c</i> -18:3)	0.15
Toplam doymamış	73.32

Yağ endüstrisinde nikel katalizörler, aktivitelerinin yüksek olması, kolay temin edilebilmeleri, ucuz olmaları nedeniyle en yaygın kullanılan katalizör tipidir (Draguez De Hault ve Demoulin, 1984). Bu nedenle çalışmada, Katalizör A (% 22 Ni, % 13 kieselguhr, % 65 stearin) ve Katalizör B (% 25 Ni, % 5 destek maddesi, % 70 stearin) olmak üzere iki farklı seçici tip nikel katalizörü kullanılmıştır.

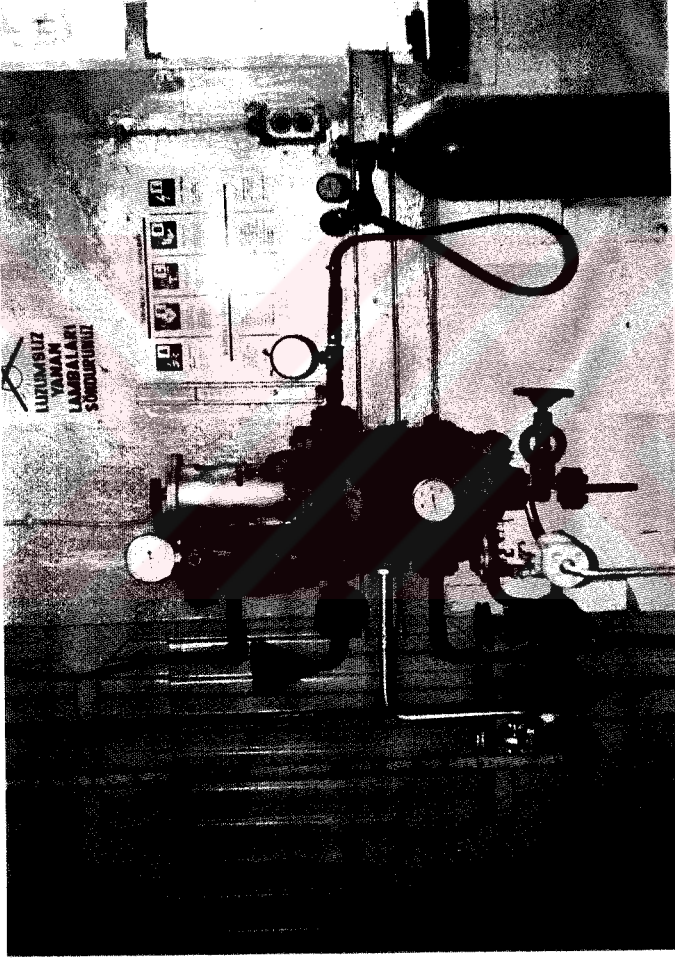
Analizlerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik ve gaz kromatografik saflıktadır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Hidrojene yağ üretimi

Hidrojene yağ üretimi Şekil 3.1'de görülen 10 litre kapasiteli *dead-end* tipi, kesikli çalışan pilot ölçekli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktöre vakum yardımıyla alınan 8 litre pamuk yağına, gerekli miktardaki katalizörü içeren yağ-katalizör bulamacı karıştırma eşliğinde ilave edildikten sonra, karışım vakum altında hidrojenasyon sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. İstenilen çalışma sıcaklığına ulaşıldığında vakum hidrojen gazı verilerek kaldırılmıştır. Gazın verilmeye başlandığı an, işlemin başlangıcı olarak kabul edilmiştir.

Reaktör içerisinde istenilen çalışma basıncı oluştuğunda, reaksiyon başlayana kadar basıncın daha da artmaması için gaz giriş vanası kapatılmıştır. Reaksiyon başladıktan sonra, gazın tüketilme hızına bağlı



Şekil 3.1. Hidrojenasyon denemelerinde kullanılan reaktör.

olarak gaz giriş hızı, hidrojen tüpüne bağlı çift manometreli duyarlı bir gaz regülatörü kullanılarak çalışma basıncı sabit kalacak şekilde ayarlanmıştır.

Hidrojenasyon işlemi ekzotermik bir reaksiyon olduğundan, gerektiğinde soğutma suyu vanası açılarak çalışma sıcaklığının sabit kalması sağlanmıştır.

Denemelerde kullanılan yağın başlangıç iyot sayısı 111'dir. Hidrojenasyona yağın iyot sayısı 60'a düşünceye kadar devam edilmiştir. Buna göre 8 litre yağa istenilen iyot sayısı düşmesini sağlamak için verilmesi gereken hidrojen miktarı teorik olarak normal koşullarda (25°C, 1 atm) 360 litre olarak hesaplanmıştır. Bu miktardaki hidrojen gazı, 40 litrelik hidrojen tüpünde normal koşullar altında 9 atm'lik bir basınç düşmesine karşılık geldiğinden, tüpte belirtilen basınç düşmesi oluştuğunda gaz giriş vanası kapatılarak işleme son verilmiş ve soğutma suyu vanası açılarak reaktör içeriği 50°C'ye soğutulmuştur. Daha sonra analizlerde kullanılmak üzere yeterli miktarda örnek alınmıştır. Alınan hidrojene yağ örnekleri laboratuvarında 50°C'de süzgeç kağıdından süzülerek katalizöründen tamamen arındırılmış ve analizlere hazır hale getirilmiştir.

İşlem koşulları 120, 150 ve 170°C olmak üzere üç farklı işlem sıcaklığı; 0.5, 1.0 ve 2.0 atm olmak üzere üç farklı işlem basıncı; 400 devir/dk (düşük karıştırma hızı) ve 650 devir/dk (yüksek karıştırma hızı) olmak üzere iki farklı karıştırma hızından oluşmaktadır.

Suzuki ve Murase (1995) tarafından da önerildiği gibi, yapılan ön denemelerde % 0.066 Ni konsantrasyonunun yeterli reaksiyon hızını sağladığı belirlenmiş ve bu nedenle tüm denemelerde nikel konsantrasyonu sabit olacak şekilde katalizör A'dan yağın ağırlıkça % 0.30'u, katalizör B'den ise % 0.26'sı oranında kullanılmıştır. Her bir deneme iki kez tekrarlanmış ve sonuçlar ortalama değer olarak verilmiştir.

3.2.2. Analiz yöntemleri

3.2.2.1. Serbest asitliğin saptanması

Denemelerde kullanılan asitliği giderilmiş ve rengi açılmış pamuk yağının içerdiği serbest asit miktarı IUPAC Method 2.201 (Anon., 1979)'e göre belirlenmiştir.

3.2.2.2. Peroksit sayısının saptanması

Hidrojene edilecek pamuk yağının peroksit sayısı IUPAC Method 2.501 (Anon., 1979)'e göre belirlenmiştir.

3.2.2.3. Fosfor miktarının saptanması

Denemelerde kullanılan pamuk yağının fosfor miktarı IUPAC Method 2.421 (Anon., 1979)'e göre belirlenmiştir.

3.2.2.4. Sabun miktarının saptanması

Çalışmada kullanılan pamuk yağının sabun içeriği TS 5038 (Anon., 1987)'e göre belirlenmiştir.

3.2.2.5. *Trans*- yağ asitlerinin saptanması

Eritilmiş hidrojene yağ örneklerinden 550 mg alınmış ve IUPAC Method 2.301 (Anon., 1979)'e göre yağ asidi metil esterlerine dönüştürülmüştür.

Yağ asidi metil esterleri, alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve Hewlett-Packard Chemstation donanımlı, Hewlett-Packard 5890 Series II Gaz Kromatografisi'nde (Hewlett-Packard, Co., Palo Alto, CA, USA) analiz edilmiştir.

Analiz için SP-2560 flexible fused silica kapiler kolon (100 m x 0.25 mm iç çap, 20 mikron film kalınlığı; Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA) kullanılmıştır. Kolon 170°C'den 205°C'ye sıcaklık dakikada 1°C artacak ve bu sıcaklıkta 5 dakika kalacak şekilde programlanmıştır. Enjeksiyon bloğu ve dedektör sıcaklıkları 220°C'dir. Taşıyıcı gaz olarak % 99.99 saflıkta ve 20 psig basınçta hidrojen gazı kullanılmıştır. Enjeksiyon sisteminde split oranı 1/100'dür.

Yağ asitlerinin kromatogramdaki yerlerinin tespitinde Ratnayake (1995), Ratnayake ve Pelletier (1992) ve Ratnayake ve ark. (1990) tarafından yapılan çalışmalardan yararlanılmıştır.

3.2.2.6. Katı yağ içeriği (SFC-Solid Fat Content) nin saptanması

Hidrojene yağların katı yağ içeriği, Bruker Minispec PC 100 Pulsed NMR (Germany) spektrometresi kullanılarak 20, 30 ve 35°C sıcaklıklarda belirlenmiştir (Van den Enden ve ark., 1982).

3.2.2.7. Erime noktasının saptanması

Örneklerin erime noktası AOCS Method Cc 1-25 (Anon., 1971)'e göre belirlenmiştir.

3.2.3. Hesaplama yöntemleri

3.2.3.1. İyot sayısının hesaplanması

İyot sayısı, yağ asidi kompozisyonu ile belirlenen doymamış yağ asitlerinin % değerleri kullanılarak hesaplanmıştır (Albright, 1965).

3.2.3.2. Reaksiyon hızının hesaplanması

Reaksiyon hızı, birim zamandaki iyot sayısı düşmesi olarak ifade edilmektedir. İşlem sonunda iyot sayısında meydana gelen düşme

miktarının, işlem süresine (dakika) bölünmesiyle hesaplanmıştır (Patterson, 1983).

3.2.3.3. Linoleik seçicilik oranı (SR_L) nın hesaplanması

Linoleik seçicilik oranları 3, 4, 5, 6 ve 7 numaralı eşitlikler yardımıyla Butterfield ve Dutton (1967)'un çalışmalarında belirtilen algoritma kullanılarak, MS-Dos QBasic Microsoft Corporation 1987-1992 paket programı ile hesaplanmıştır.

3.2.4. İstatistiksel değerlendirmeler

İstatistiksel analizlerde Minitab for Windows, Minitab Release 11.12 istatistiksel paket programı kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu araştırmada; iki farklı katalizör kullanılarak işlem sıcaklığının, hidrojen basıncının ve karıştırma hızının reaksiyon hızına, reaksiyonun seçiciliğine ve *trans*- izomer oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Deneme planına göre farklı işlem sıcaklığı, hidrojen basıncı ve karıştırma hızlarında hidrojene edilen pamuk yağı örneklerinin yağ asidi kompozisyonu, *trans*- izomer içeriği, erime noktası, linoleik seçiciliği, iyot sayısı, reaksiyon hızı ve katı yağ içerikleri Katalizör A için Ek Çizelge 1'de, Katalizör B için Ek Çizelge 2'de verilmiştir.

4.1. Hidrojenasyon Koşullarının Reaksiyon Hızı, Linoleik Seçiciliği ve *trans*- İzomer Oluşumu Üzerindeki Etkileri

4.1.1. İşlem sıcaklığının etkisi

Bu çalışmada; 120, 150 ve 170°C işlem sıcaklıklarında gerçekleştirilen hidrojenasyon işleminin reaksiyon hızı, linoleik seçiciliği ve *trans*- izomer oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.1.1.1. İşlem sıcaklığının reaksiyon hızına etkisi

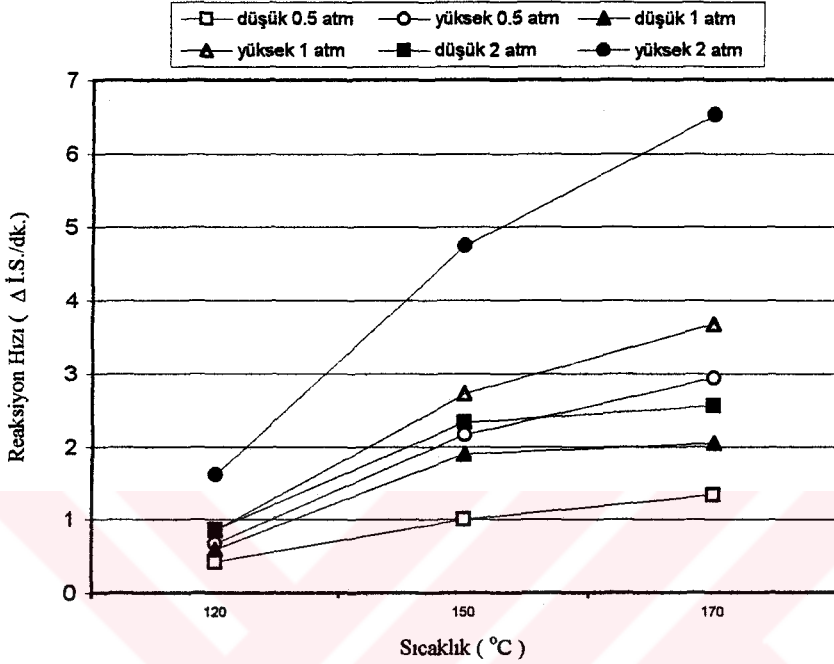
İşlem sıcaklığının reaksiyon hızı üzerine etkisi, yağda çözünen hidrojen miktarını ve Arrhenius eşitliği gereğince reaksiyon hız sabitini arttırması ile gerçekleşmektedir. Reaksiyon hızlarının işlem koşullarına

göre değişimi Katalizör A için Çizelge 4.1 ve Katalizör B için Çizelge 4.2'de verilmiştir. Ayrıca, işlem sıcaklığının reaksiyon hızına etkisi Katalizör A için Şekil 4.1'de, Katalizör B için Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi, işlem sıcaklığındaki yükselme tüm çalışma koşullarında reaksiyon hızını arttırmıştır. Ancak, en yüksek reaksiyon hızı değerleri yüksek hidrojen basıncı ve yüksek karıştırma hızında çalışıldığında elde edilmiştir.

Katalizör A için, yüksek karıştırma hızında ve 0.5 atm hidrojen basıncında reaksiyon hızı 120, 150 ve 170 °C işlem sıcaklıkları için sırasıyla 0.67, 2.17 ve 2.94 değerlerini almıştır. Hidrojen basıncının 2.0 atm'e yükseltilmesiyle reaksiyon hızı değerleri sırasıyla 1.62, 4.75 ve 6.53 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyonda reaksiyon hızı değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi.

Sıcaklık (°C)	Hidrojen Basıncı (atm)	Reaksiyon Hızı (Δ İ.S./dk)	
		Karıştırma Hızı Düşük	Karıştırma Hızı Yüksek
120	0.5	0.42	0.67
	1.0	0.59	0.85
	2.0	0.86	1.62
150	0.5	1.00	2.17
	1.0	1.90	2.73
	2.0	2.33	4.75
170	0.5	1.34	2.94
	1.0	2.05	3.67
	2.0	2.56	6.53



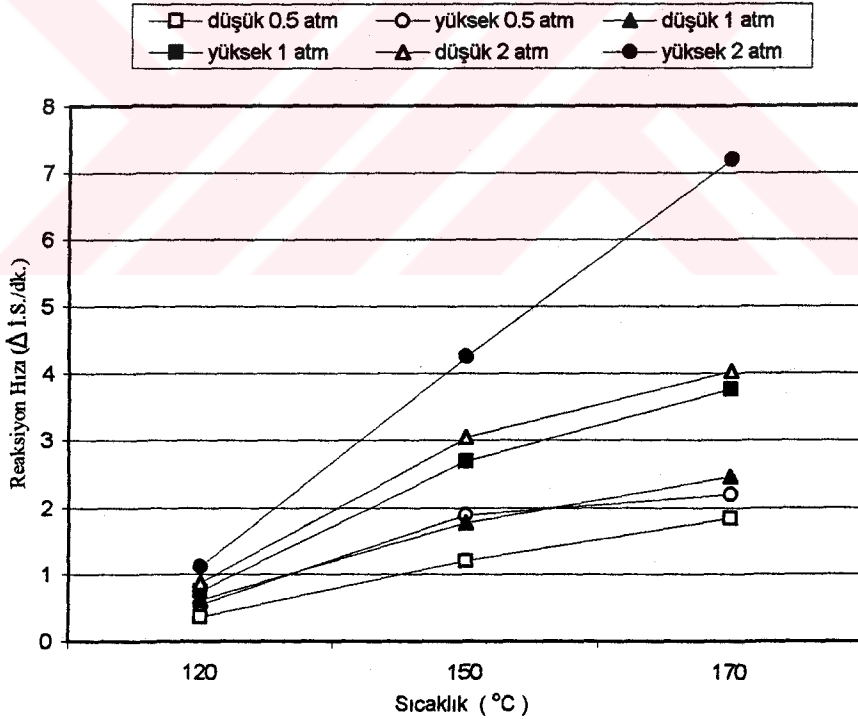
Şekil 4.1. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem sıcaklığının reaksiyon hızına etkisi.

Katalizör B için yüksek karıştırma hızında elde edilen reaksiyon hızı değerleri ise, 0.5 atm hidrojen basıncında 120, 150 ve 170 °C işlem sıcaklıkları için sırasıyla 0.55, 1.89 ve 2.20 iken, hidrojen basıncının 2.0 atm'e yükseltilmesiyle elde edilen değerler 1.11, 4.25 ve 7.20 olmuştur (Çizelge 4.2).

Yukarıdaki sonuçlardan da görüleceği gibi, her iki katalizör için reaksiyon hızı özellikle yüksek çalışma basıncında işlem sıcaklığının artması ile daha büyük değerlere ulaşmaktadır (Şekil 4.1 ve 4.2).

Çizelge 4.2. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyonda reaksiyon hızı değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi.

Sıcaklık (°C)	Hidrojen Basıncı (atm)	Reaksiyon Hızı (Δ İ.S./dk)	
		Karıştırma Hızı Düşük	Karıştırma Hızı Yüksek
120	0.5	0.36	0.55
	1.0	0.61	0.75
	2.0	0.87	1.11
150	0.5	1.20	1.89
	1.0	1.77	2.69
	2.0	3.04	4.25
170	0.5	1.84	2.20
	1.0	2.46	3.76
	2.0	4.03	7.20



Şekil 4.2. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem sıcaklığının reaksiyon hızına etkisi.

Çalışma basıncı 2.0 atm olarak sabit tutulduğunda, Katalizör A için düşük karıştırma hızında 120, 150 ve 170°C işlem sıcaklıklarında elde edilen reaksiyon hızı değerleri 0.86, 2.33 ve 2.56 iken, karıştırma hızı yükseltildiğinde elde edilen reaksiyon hızı değerleri 1.62, 4.75 ve 6.53 olmuştur (Çizelge 4.1).

Aynı çalışma basıncında Katalizör B için düşük karıştırma hızında elde edilen reaksiyon hızı değerleri 0.87, 3.04 ve 4.03 olurken, yüksek karıştırma hızında bu değerler 1.11, 4.25 ve 7.20 olmuştur (Çizelge 4.2).

Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi, her iki katalizör için işlem sıcaklığındaki yükselme reaksiyon hızını yüksek karıştırma hızında daha da arttırmıştır (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2).

Bilindiği gibi çalışma basıncının yükselmesi, yağda çözünen hidrojen miktarını arttırmaktadır. Uygulanan karıştırma işlemi ise katalizör yüzeyinde oluşan kütle transfer direncinin kırılmasını sağlamaktadır. Bu iki faktörün yüksek değerler alması katalizör yüzeyine yeterli miktarda reaktant taşınımını gerçekleştirmektedir. Böylece işlem sıcaklığının yükselmesinin reaksiyon hızı üzerindeki etkisi daha belirgin olarak görülmektedir.

Hesaplanan reaksiyon hızı değerlerine ait varyans analizi sonuçları, işlem sıcaklığının reaksiyon hızına etkisinin her iki katalizör için $P < 0.01$ düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir (Ek Çizelge 3 ve 4).

Ayrıca katalizörler arasında reaksiyon hızı açısından istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı saptanmıştır (Ek Çizelge 5).

A ve B katalizörleri için reaksiyon süreleri sırasıyla Ek Çizelge 1 ve Ek Çizelge 2'de verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde Katalizör A için en kısa reaksiyon süresi 8 dk, Katalizör B için 7 dk olarak saptanmıştır. Belirtilen bu reaksiyon süreleri her iki katalizör için de 170°C işlem sıcaklığı, 2.0 atm hidrojen basıncı ve düşük karıştırma hızında elde edilmiştir. En uzun reaksiyon süresi ise Katalizör A için 140 dk, Katalizör B için 150 dk olup, bu değerlere her iki katalizör için de 120°C işle sıcaklığı, 0.5 atm hidrojen basıncı ve düşük karıştırma hızında ulaşılmıştır.

Sonuç olarak; her iki katalizör için de reaksiyon süresinin kısılması işlem sıcaklığının, hidrojen basıncının ve karıştırma hızının yükseltilmesi ile mümkün olmaktadır. Elde edilen sonuçlar Albert ve Wisniak (1962), Bansal ve DeMan (1982) ve Berben ve ark. (1994)'nın araştırma sonuçları ile uyum göstermektedir.

4.1.1.2. İşlem sıcaklığının linoleik seçiciliğine etkisi

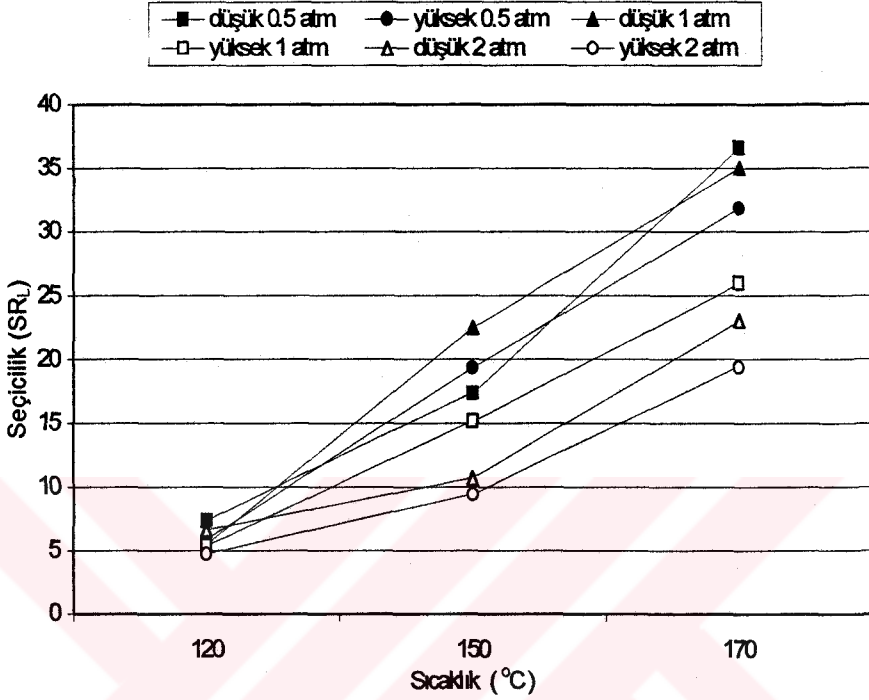
Linoleik seçiciliği özellikle pamuk yağının hidrojenasyonunda son ürün açısından önemli bir değerlendirme kriteridir. Bu nedenle, linoleik seçiciliğinin işlem koşullarına bağlı olarak değişimi incelenerek sonuçlar Katalizör A için Çizelge 4.3 ve Katalizör B için Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyonda linoleik seçiciliği değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi.

Sıcaklık (°C)	Hidrojen Basıncı (atm)	Linoleik seçiciliği (SR _L)	
		Karıştırma Hızı Düşük	Karıştırma Hızı Yüksek
120	0.5	7.32	5.84
	1.0	5.47	5.38
	2.0	6.64	4.75
150	0.5	17.32	19.39
	1.0	22.49	15.14
	2.0	10.69	9.45
170	0.5	36.59	31.90
	1.0	35.05	25.97
	2.0	23.09	19.43

İşlem sıcaklığının linoleik seçiciliğine etkisi Katalizör A için Şekil 4.3'te, Katalizör B için Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi işlem sıcaklığındaki yükselme her iki katalizör için linoleik seçiciliğini arttırmaktadır.

Katalizör A için, düşük karıştırma hızında ve 0.5 atm hidrojen basıncında linoleik seçiciliği 120, 150 ve 170 °C işlem sıcaklıkları için sırasıyla 7.32, 17.32 ve 36.59 değerlerini almıştır. Hidrojen basıncının 2.0 atm'e yükseltilmesiyle linoleik seçiciliği değerleri sırasıyla 6.64, 10.69 ve 23.09 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.3).



Şekil 4.3. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem sıcaklığının linoleik seçiciliği üzerine etkisi.

Katalizör B için düşük karıştırma hızında elde edilen linoleik seçiciliği değerleri ise, 0.5 atm hidrojen basıncında 120, 150 ve 170 °C işlem sıcaklıkları için sırasıyla 5.41, 45.99 ve 44.78 iken, hidrojen basıncının 2.0 atm'e yükseltilmesiyle elde edilen değerler 6.16, 34.60 ve 64.40 olmuştur (Çizelge 4.4).

Yukarıda verilen sonuçlar incelendiğinde, Katalizör A için linoleik seçiciliğinin özellikle düşük çalışma basıncında, işlem sıcaklığının artması ile daha büyük değerlere ulaştığı, çalışma basıncının artırılması ile söz konusu değer düşüğü görülmektedir. Ancak Katalizör B'nin

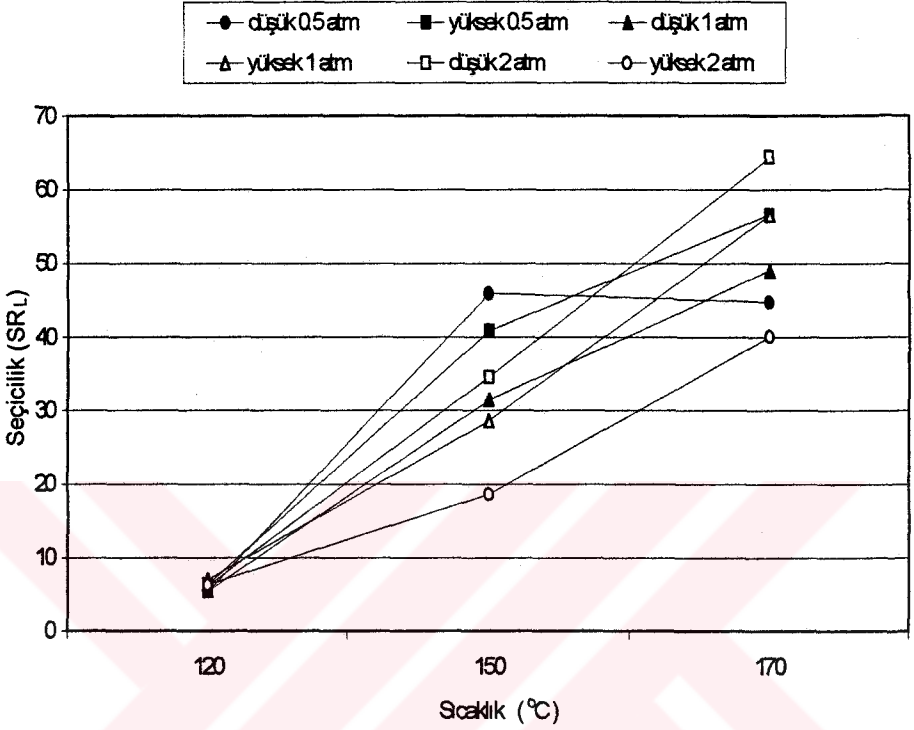
kullanıldığı denemelerde çalışma basıncının artırılması Katalizör A'nın aksine linoleik seçiciliğinde artışa neden olmuştur.

Katalizör A için, 1.0 atm çalışma basıncı ve düşük karıştırma hızında 120, 150 ve 170°C işlem sıcaklıklarında elde edilen linoleik seçiciliği değerleri 5.47, 22.49 ve 35.05 olarak belirlenmiştir. Karıştırma hızı arttırıldığında elde edilen linoleik seçiciliği değerleri ise 5.38, 15.14 ve 25.97 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.4. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyonda linoleik seçiciliği değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi.

Sıcaklık (°C)	Hidrojen Basıncı (atm)	Linoleik seçiciliği (SR _L)	
		Karıştırma Hızı Düşük	Karıştırma Hızı Yüksek
120	0.5	5.41	6.37
	1.0	5.51	6.99
	2.0	6.16	6.34
150	0.5	45.99	40.92
	1.0	31.46	28.71
	2.0	34.60	18.64
170	0.5	44.78	56.54
	1.0	48.92	56.60
	2.0	64.40	40.14

Katalizör B için, 1.0 atm çalışma basıncı ve düşük karıştırma hızında 120, 150 ve 170°C işlem sıcaklıklarında linoleik seçiciliği değerleri sırasıyla 5.51, 31.46 ve 48.92 olarak belirlenmiştir. Karıştırma hızı yükseltildiğinde elde edilen linoleik seçiciliği değerleri ise 6.99, 28.71 ve 56.60 olmuştur (Çizelge 4.4).



Şekil 4.4. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem sıcaklığının linoleik seçiciliği üzerine etkisi.

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'te de görüldüğü gibi, özellikle düşük karıştırma hızında Katalizör A için linoleik seçiciliği işlem sıcaklığının artması ile daha büyük değerler almaktadır. Katalizör B ile yapılan denemelerde ise sıcaklığın linoleik seçiciliğine etkisinin karıştırma hızına bağımlı olmadığı görülmektedir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4).

Katalizör A'nın kullanıldığı denemelerde en yüksek linoleik seçiciliği değeri (36.59) 170°C işlem sıcaklığı, 0.5 atm çalışma basıncı ve

düşük karıştırma hızında; en düşük linoleik seçiciliği değeri (4.75) ise 120°C işlem sıcaklığı, 2.0 atm çalışma basıncı ve yüksek karıştırma hızında elde edilmiştir (Çizelge 4.3).

Katalizör B ile gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemlerinde ise en yüksek linoleik seçiciliği değeri olan 64.40'a 170°C işlem sıcaklığı, 2.0 atm çalışma basıncı ve düşük karıştırma hızında; en düşük linoleik seçiciliği değeri olan 5.41'e ise 120°C işlem sıcaklığı, 0.5 atm çalışma basıncı ve düşük karıştırma hızında ulaşılmıştır (Çizelge 4.4).

Linoleik seçiciliği, katalizör yüzeyindeki hidrojen miktarının azalmasına bağlı olarak yükselmektedir. Katalizör yüzeyinde meydana gelen bu hidrojen azalmasının nedeni düşük çalışma basıncı ve düşük karıştırma hızında yağda çözünen hidrojen miktarının azalmasıdır. Bu koşullarda işlem sıcaklığının yükselmesi tepkime hızını arttırmakta ve buna bağlı olarak hidrojen tüketimi de hızlanmaktadır. Sonuç olarak, katalizör yüzeyinde oluşan yüksek düzeydeki hidrojen açlığı linoleik seçiciliği değerini daha da arttırmaktadır.

Linoleik seçiciliği değerlerine ait varyans analizi sonuçları her iki katalizör için de sıcaklığın etkisinin $P < 0.01$ düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir (Ek Çizelge 3 ve 4).

Kullanılan iki katalizör linoleik seçiciliği açısından karşılaştırıldığında, özellikle 150 ve 170°C işlem sıcaklıklarında Katalizör B'nin Katalizör A'ya göre daha yüksek değerler verdiği

gözlenmiştir (Çizelge 4.3 ve 4.4). Her iki katalizöre ait linoleik seçiciliği değerleri karşılaştırıldığında, Katalizör A ve B arasındaki farkın $P < 0.05$ düzeyinde önemli olduğu ve Katalizör B'nin verdiği linoleik seçiciliğinin daha yüksek olduğu saptanmıştır (Ek Çizelge 8).

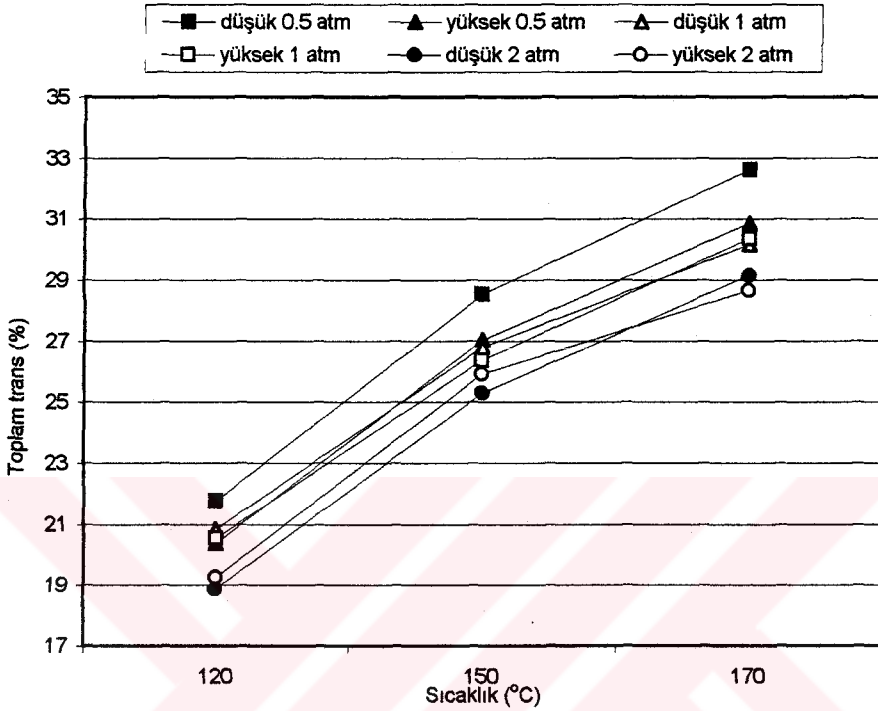
4.1.1.3. İşlem sıcaklığının *trans*- izomer oluşumuna etkisi

Hidrojenasyon işleminde *trans*- izomer oluşumu son ürün açısından önemli bir değerlendirme kriteridir. Bu nedenle, yapılan çalışmada işlem koşullarına bağlı olarak *trans*- izomer miktarındaki değişim incelenerek sonuçlar Katalizör A için Çizelge 4.5'te, Katalizör B için Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Tüm çalışma koşullarında işlem sıcaklığındaki yükselmenin, her iki katalizör için de *trans*- izomer içeriğini arttırdığı görülmektedir (Şekil 4.5 ve 4.6).

Çizelge 4.5. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyonda toplam *trans*- izomer değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi.

Sıcaklık (°C)	Hidrojen Basıncı (atm)	Toplam <i>trans</i> - izomer (%)	
		Karıştırma Hızı Düşük	Karıştırma Hızı Yüksek
120	0.5	21.76	20.38
	1.0	20.85	20.54
	2.0	18.87	19.27
150	0.5	28.53	27.04
	1.0	26.80	26.37
	2.0	25.30	25.94
170	0.5	32.61	30.85
	1.0	30.17	30.36
	2.0	29.15	28.67



Şekil 4.5. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem sıcaklığının *trans*- izomer oluşumuna etkisi.

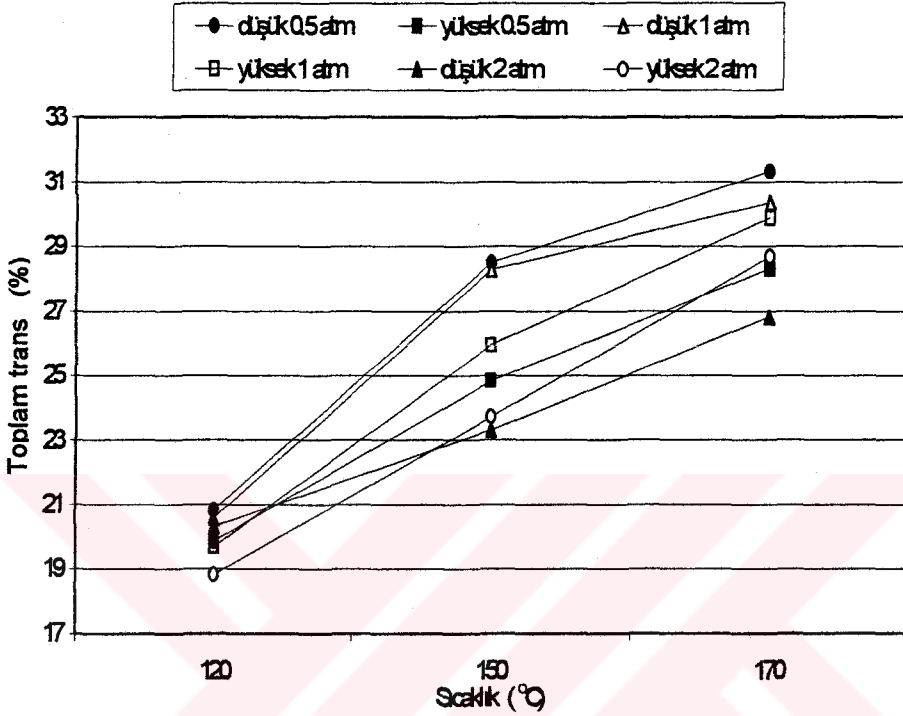
Katalizör A ile gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemlerinde en düşük *trans*- izomer değeri olan % 18.87'ye 120°C işlem sıcaklığı, 2.0 atm çalışma basıncı ve düşük karıştırma hızında; en yüksek *trans*- izomer değeri olan % 32.61'e ise 170°C işlem sıcaklığı, 0.5 atm çalışma basıncı ve düşük karıştırma hızında ulaşılmaktadır (Çizelge 4.5).

Katalizör B ile gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemlerinde en düşük *trans*- izomer değeri olan % 18.82'ye 120°C işlem sıcaklığı, 2.0 atm çalışma basıncı ve yüksek karıştırma hızında; en yüksek *trans*- izomer değeri olan % 31.33'e ise 170°C işlem sıcaklığı, 0.5 atm çalışma basıncı ve düşük karıştırma hızında ulaşılmaktadır (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyonda toplam *trans*-izomer değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi.

Sıcaklık (°C)	Hidrojen Basıncı (atm)	Toplam <i>trans</i> -izomer (%)	
		Karıştırma Hızı Düşük	Karıştırma Hızı Yüksek
120	0.5	20.82	19.85
	1.0	20.58	19.69
	2.0	20.31	18.82
150	0.5	28.50	24.84
	1.0	28.29	25.94
	2.0	23.31	23.73
170	0.5	31.33	28.22
	1.0	30.36	29.88
	2.0	26.81	28.70

Trans-izomer oluşumu, reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde meydana gelen hidrojen açlığı ile doğru orantılı bir değişim göstermektedir. Bu nedenle, düşük çalışma basıncı ve karıştırma hızında gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemlerinde sıcaklığın yükseltilmesi, *trans*-izomer oluşumunu arttırmaktadır. Son üründe oluşan *trans*-izomer miktarını düşürmek için çalışma basıncı ve karıştırma hızının artırılarak katalizör yüzeyine yeterli miktarda hidrojen sağlanması ve işlem sıcaklığının düşürülmesi gerekmektedir.



Şekil 4.6. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde işlem sıcaklığının *trans*- izomer oluşumuna etkisi.

Katalizör A ve B için elde edilen *trans*- izomer değerlerine ait varyans analizi sonuçları incelendiğinde, her iki katalizör için de işlem sıcaklığının etkisi $P < 0.01$ düzeyinde önemli bulunmuştur (Ek Çizelge 3 ve 4). Ancak iki katalizöre ait *trans*- izomer değerleri arasında istatistiksel açıdan önemli bir fark olmadığı saptanmıştır (Ek Çizelge 5).

Sonuçlar Allen ve Covey (1970), Suzuki ve Murase (1995)'nin bulgularıyla uyumaktadır.

4.1.2. Hidrojen basıncının etkisi

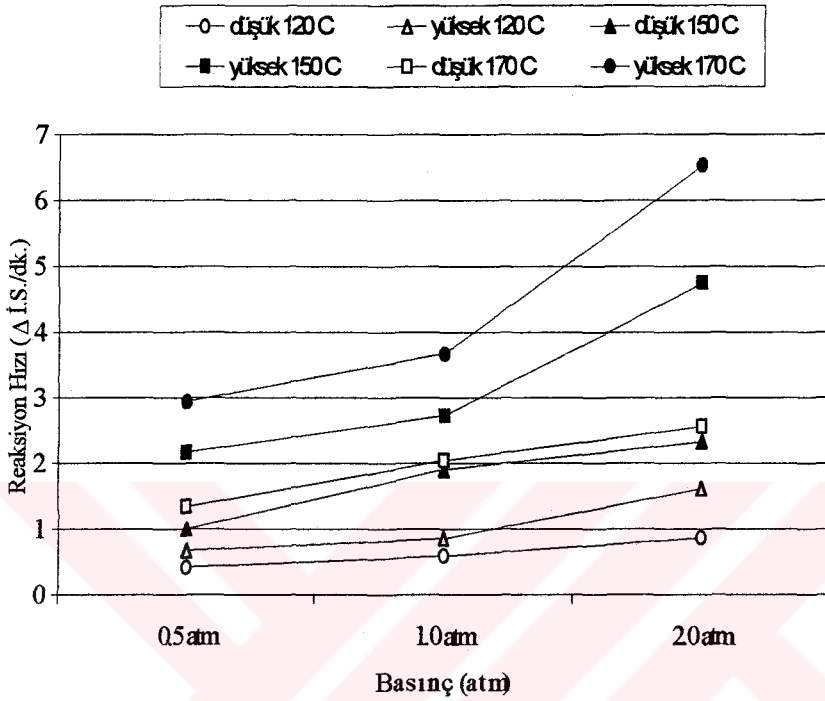
Çalışmada 0.5, 1.0 ve 2.0 atm hidrojen basınçlarında gerçekleştirilen hidrojenasyon işleminin reaksiyon hızı, linoleik seçiciliği ve *trans*- izomer oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.1.2.1. Hidrojen basıncının reaksiyon hızına etkisi

Hidrojen basıncının reaksiyon hızı üzerine etkisi, yağda çözünen hidrojen miktarını arttırmak ve katalizör yüzeyindeki kütle transfer direncini azaltmak yoluyla gerçekleşmektedir. Reaksiyon hızı değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi Katalizör A için Çizelge 4.1'de, Katalizör B için Çizelge 4.2'de verilmiştir.

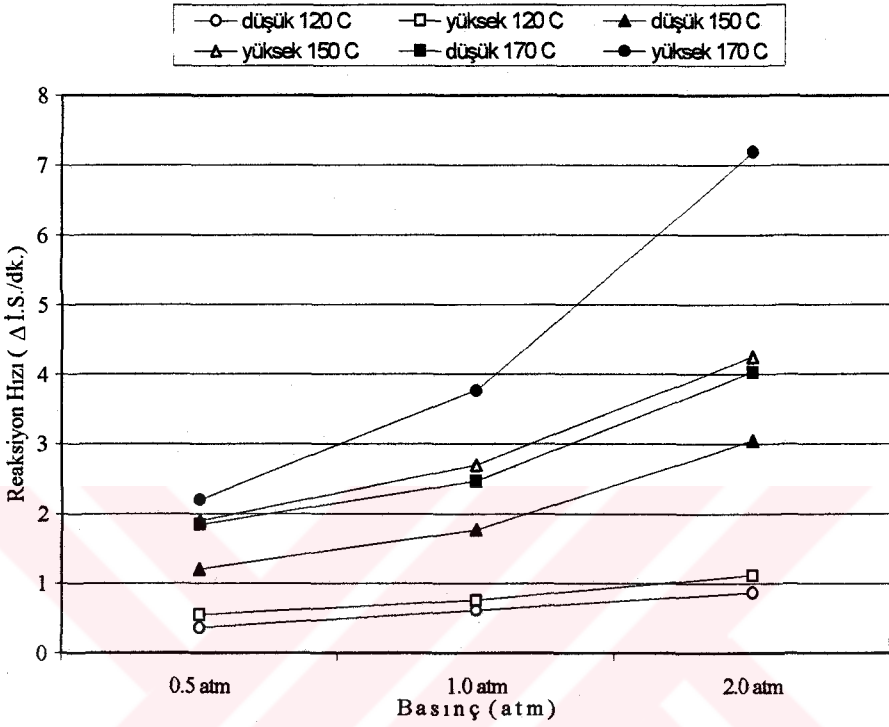
Hidrojen basıncındaki yükselmenin, tüm çalışma koşullarında her iki katalizör için de reaksiyon hızını arttırdığı görülmektedir (Şekil 4.7 ve 4.8).

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, Katalizör A için 120°C işlem sıcaklığında reaksiyon hızı, 0.5, 1.0 ve 2.0 atm hidrojen basıncında sırasıyla 0.67, 0.85 ve 1.62 (yüksek karıştırma hızında) değerlerini almaktadır. İşlem sıcaklığının 170°C'ye yükseltilmesi ile reaksiyon hızı değerleri sırasıyla 2.94, 3.67 ve 6.53 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde hidrojen basıncının reaksiyon hızına etkisi.

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi, Katalizör B için 120°C işlem sıcaklığında reaksiyon hızı 0.5, 1.0 ve 2.0 atm hidrojen basıncında sırasıyla 0.55, 0.75 ve 1.11 (yüksek karıştırma hızında) değerlerini almaktadır. İşlem sıcaklığının 170°C'ye yükseltilmesi ile reaksiyon hızı değerleri sırasıyla 2.20, 3.76 ve 7.20 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde hidrojen basıncının reaksiyon hızına etkisi.

Yukarıda verilen sonuçlar incelendiğinde, her iki katalizör için, reaksiyon hızının özellikle yüksek işlem sıcaklığında, hidrojen basıncının artması ile daha büyük değerlere ulaştığı görülmektedir.

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilen düşük ve yüksek karıştırma hızlarına ait reaksiyon hızları incelendiğinde de görüleceği gibi, hidrojen basıncının reaksiyon hızı üzerindeki etkisi, yüksek karıştırma hızlarında daha belirgindir.

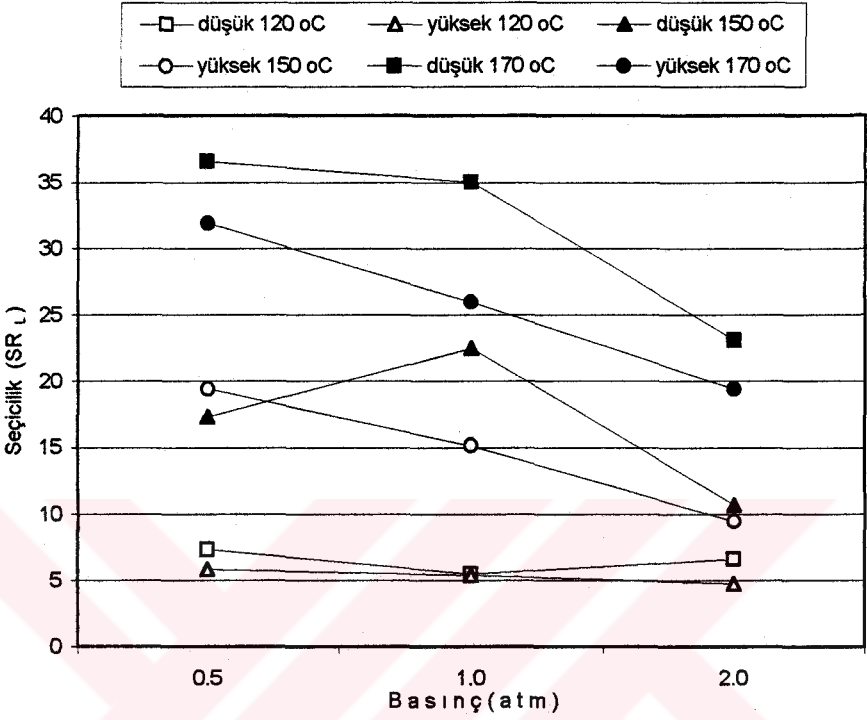
Sonuç olarak; hidrojen basıncının yükseltilmesi, her iki katalizör için de reaksiyon hızını arttırıcı bir etki göstermiştir. Ek Çizelge 3 ve 4'te verilen varyans analizi sonuçları, hidrojen basıncındaki değişimin her iki katalizör için de istatistiksel açıdan önemli olduğunu göstermektedir ($P < 0.01$).

Sonuçlar Johansson (1979), Koritala ve ark. (1980), Bello ve ark. (1985) tarafından yapılan çalışmaların sonuçları ile benzerlik göstermiştir.

4.1.2.2. Hidrojen basıncının linoleik seçiciliğine etkisi

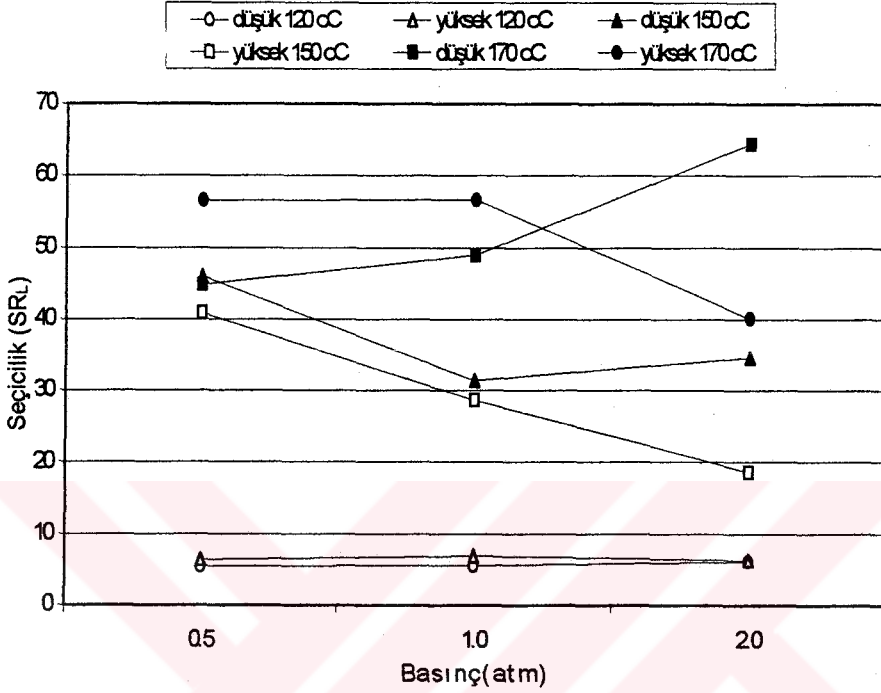
Linoleik seçiciliğinin işlem koşullarına bağlı olarak değişimi incelenerek sonuçlar Katalizör A için Çizelge 4.3'te, Katalizör B için Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi, Katalizör A için 150°C işlem sıcaklığında ve yüksek karıştırma hızında linoleik seçiciliği 0.5, 1.0 ve 2.0 atm hidrojen basıncında sırasıyla 19.39, 15.15 ve 9.45 değerlerini almaktadır. İşlem sıcaklığının 170°C'ye yükseltilmesi ile linoleik seçiciliği değerleri sırasıyla 31.90, 25.97 ve 19.43 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.9. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde hidrojen basıncının linoleik seçiciliği üzerine etkisi.

Katalizör B için 150°C işlem sıcaklığında ve yüksek karıştırma hızında linoleik seçiciliği 0.5, 1.0 ve 2.0 atm hidrojen basıncında sırasıyla 40.92, 28.71 ve 18.64 değerlerini almaktadır. İşlem sıcaklığının 170°C'ye yükseltilmesi ile bu değerler sırasıyla 56.54, 56.60 ve 40.14 olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 4.4).



Şekil 4.10. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde hidrojen basıncının linoleik seçiciliği üzerine etkisi.

Yukarıdaki veriler incelendiğinde de görüleceği gibi, hidrojen basıncının yükselmesi, katalizör yüzeyine taşınan hidrojen miktarını arttırdığı için linoleik seçiciliğini azaltmaktadır. Bu etki 150 ve 170°C işlem sıcaklıklarında ve yüksek karıştırma hızlarında görülmüştür (Şekil 4.9 ve 4.10).

Linoleik seçiciliği değerlerine ait varyans analizi sonuçları, hidrojen basıncının seçicilik üzerine etkisinin Katalizör A için istatistiksel açıdan önemli olduğunu ($P < 0.01$), Katalizör B için önemsiz olduğunu göstermektedir (Ek Çizelge 3 ve 4).

Elde edilen bulgular El-Shattory ve ark. (1981b) ile Coenen (1981)'nin elde ettiği sonuçlarla uyum içindedir.

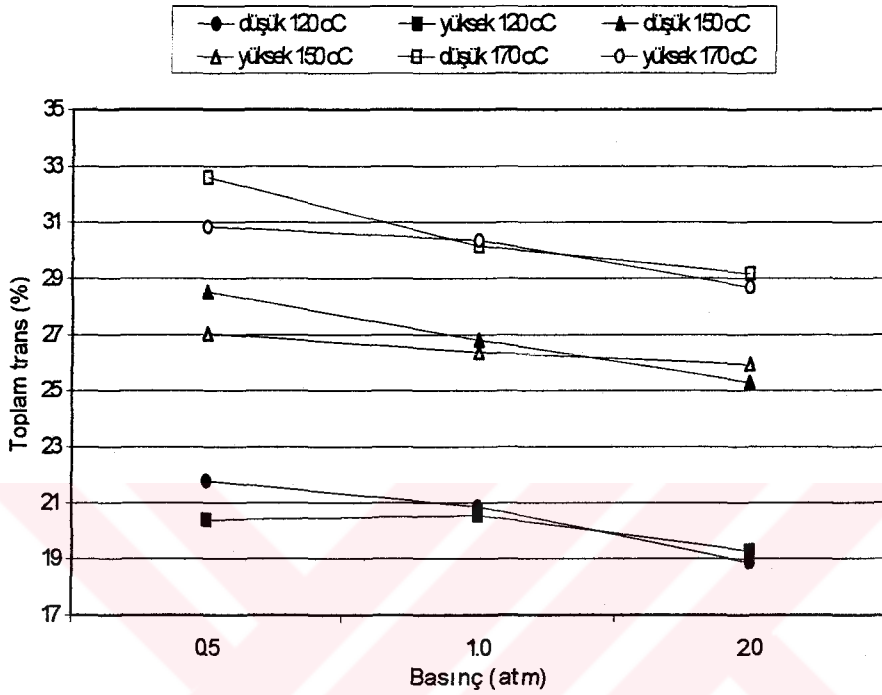
4.1.2.3. Hidrojen basıncının *trans*- izomer oluşumuna etkisi

İşlem koşullarına bağlı olarak *trans*- izomer miktarındaki değişim incelenerek sonuçlar Katalizör A için Çizelge 4.5'te, Katalizör B için Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Her iki katalizör için de hidrojen basıncındaki yükselmenin, *trans*- izomer içeriğini düşürdüğü görülmektedir (Şekil 4.11 ve 4.12).

Çizelge 4.5'de görüldüğü gibi, Katalizör A için 120°C işlem sıcaklığında *trans*- izomer miktarları 0.5, 1.0 ve 2.0 atm hidrojen basıncında sırasıyla % 21.76, % 20.85 ve % 18.87 (düşük karıştırma hızında) değerlerini almaktadır. İşlem sıcaklığının 170°C'ye yükseltilmesi ile *trans*- izomer miktarları sırasıyla % 32.61, % 30.17 ve % 29.15 olarak bulunmuştur.

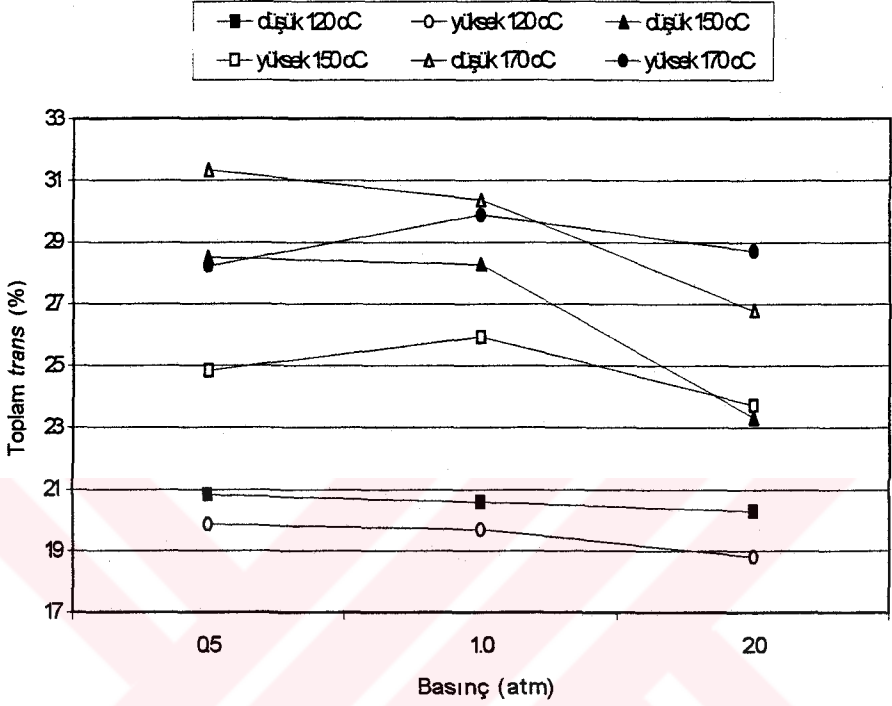
Katalizör B'nin kullanıldığı denemelerde, 120°C işlem sıcaklığında *trans*- izomer miktarları 0.5, 1.0 ve 2.0 atm hidrojen basıncında sırasıyla % 20.82, % 20.58 ve % 20.31 (düşük karıştırma hızında) değerlerini almıştır. 170°C işlem sıcaklığında *trans*- izomer miktarları sırasıyla % 31.33, % 30.36 ve % 26.81 olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 4.6).



Şekil 4.11. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde hidrojen basıncının *trans*- izomer oluşumuna etkisi.

Elde edilen bulgulardan görüleceği gibi, hidrojen basıncının artması ve buna bağlı olarak katalizör yüzeyine yeterli miktarda hidrojen sağlanması nedeniyle *trans*- izomer oluşumu azalmaktadır. Hidrojen basıncındaki artış, özellikle düşük işlem sıcaklıklarında son ürünün *trans*- izomer miktarını daha da düşürmektedir.

Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi her iki katalizör için de genel olarak karıştırma hızının yükseltilmesi *trans*- izomer miktarında azalmaya neden olmaktadır. Bunun nedeni, yüksek karıştırma hızında katalizör yüzeyine daha fazla miktarda hidrojen sağlanmasıdır.



Şekil 4.12. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde hidrojen basıncının *trans*- izomer oluşumuna etkisi.

Elde edilen *trans*- izomer değerlerine ait varyans analizi sonuçları, hidrojen basıncının etkisinin Katalizör A için $P < 0.01$ düzeyinde, Katalizör B için $P < 0.05$ düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir. (Ek Çizelge 3 ve 4).

Elde edilen sonuçlar Vigneron ve ark. (1972) ve El-Shattory ve ark. (1981b)'nin buldukları sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

4.1.3. Karıştırma hızının etkisi

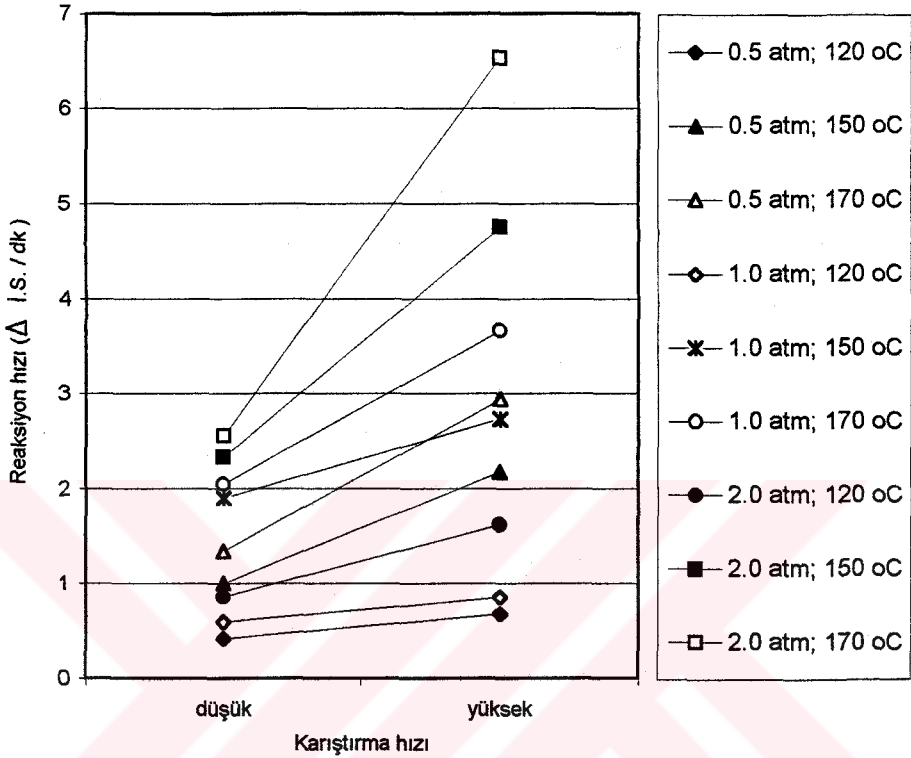
Çalışmada, düşük (400 devir/dk) ve yüksek karıştırma hızlarında (650 devir/dk) gerçekleştirilen hidrojenasyon işleminin reaksiyon hızı, linoleik seçiciliği ve *trans*- izomer oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.1.3.1. Karıştırma hızının reaksiyon hızına etkisi

Karıştırma hızının reaksiyon hızı üzerine etkisi katalizör yüzeyinde oluşan kütle transfer direncini kırması ile gerçekleşmektedir. Karıştırma hızının artması ile yağda çözünen hidrojen miktarı da artmakta ve böylelikle reaksiyon hızı da yükselmektedir. Reaksiyon hızının işlem koşullarına göre değişimi Katalizör A için Çizelge 4.1’de, Katalizör B için Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Karıştırma hızındaki artışın, tüm çalışma koşullarında her iki katalizör için de reaksiyon hızını arttırdığı görülmektedir (Şekil 4.13 ve 4.14).

Çizelge 4.1 incelendiğinde görüleceği gibi, Katalizör A ile 120°C işlem sıcaklığında gerçekleştirilen hidrojenasyon denemelerinde karıştırma hızının artırılması ile reaksiyon hızı 0.5 atm hidrojen basıncında 0.42’den 0.67’ye; 1.0 atm hidrojen basıncında 0.59’dan 0.85’e; 2.0 atm hidrojen basıncında 0.86’dan 1.62’ye yükselmiştir.

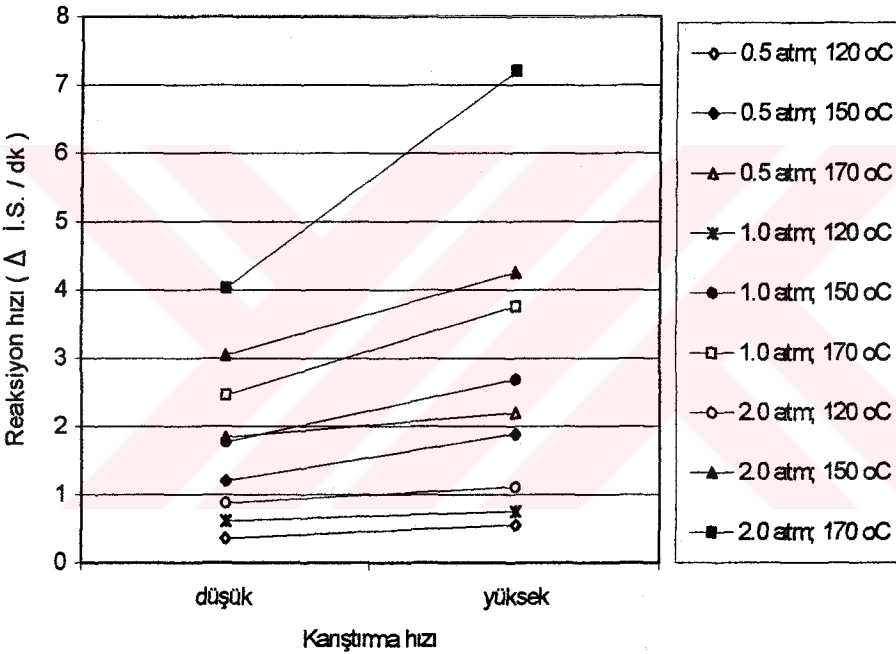


Şekil 4.13. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde karıştırma hızının reaksiyon hızına etkisi.

İşlem sıcaklığı 170°C'ye yükseltildiğinde ise karıştırma hızındaki artış reaksiyon hızını 0.5 atm hidrojen basıncında 1.34'den 2.94'e; 1.0 atm hidrojen basıncında 2.05'ten, 3.67'e; 2.0 atm hidrojen basıncında 2.56'dan 6.53'e yükseltmiştir.

Katalizör B ile 120°C işlem sıcaklığında gerçekleştirilen denemelerde karıştırma hızındaki artış ile reaksiyon hızı 0.5 atm hidrojen basıncında 0.36'dan 0.55'e; 1.0 atm hidrojen basıncında 0.61'den,

0.75'e; 2.0 atm hidrojen basıncında 0.87'den 1.11'e yükselmiştir. 170°C işlem sıcaklığında ise karıştırma hızının artırılması ile reaksiyon hızı 0.5 atm hidrojen basıncında 1.84'den 2.20'ye; 1.0 atm hidrojen basıncında 2.46'dan, 3.76'ya; 2.0 atm hidrojen basıncında 4.03'den 7.20'ye yükselmiştir (Çizelge 4.2).



Şekil 4.14. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde karıştırma hızının reaksiyon hızına etkisi.

Elde edilen veriler ışığında, her iki katalizör için karıştırma hızının yükseltilmesinin özellikle yüksek işlem sıcaklıklarında reaksiyon hızını önemli oranlarda arttırdığı görülmektedir. Bu durum, yüksek hidrojen basınçlarında çalışıldığında reaksiyon hızının yaklaşık iki kat artması ile

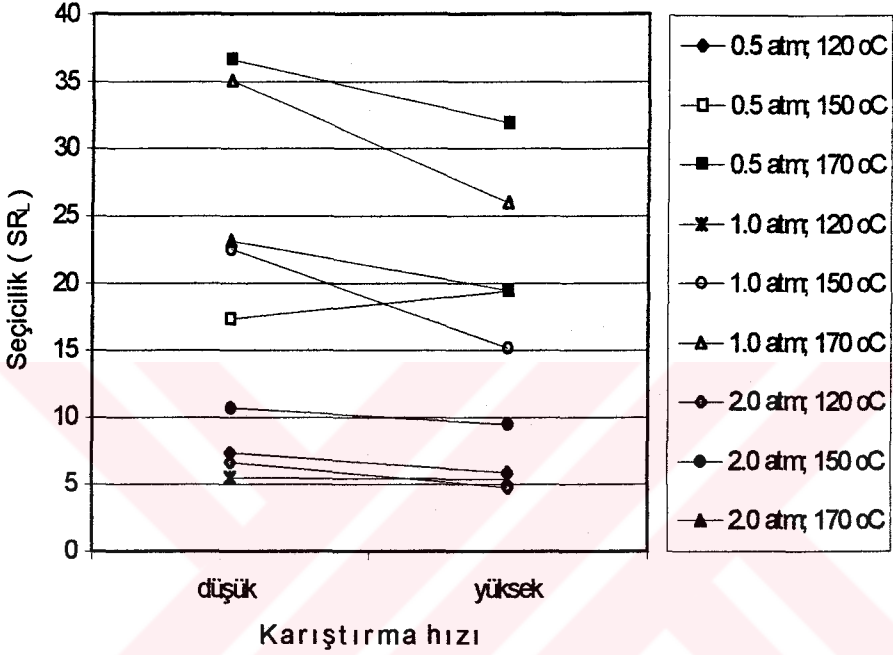
açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, Katalizör A özellikle 170°C'de karıştırma hızı arttırıldığında Katalizör B'ye göre daha yüksek reaksiyon hızı vermektedir. Reaksiyon hızı değerlerine uygulanan varyans analizi sonuçlarına göre, karıştırma hızının etkisi Katalizör A için $P < 0.01$, Katalizör B için $P < 0.05$ düzeyinde önemli bulunmuştur (Ek Çizelge 3 ve 4).

4.1.3.2. Karıştırma hızının linoleik seçiciliğine etkisi

Karıştırma hızının linoleik seçiciliği üzerine etkisi Katalizör A için Çizelge 4.3'te, Katalizör B için Çizelge 4.4'te verilmiştir. Ayrıca her iki katalizör için karıştırma hızının linoleik seçiciliğine etkisi sırasıyla Şekil 4.15 ve 4.16'da gösterilmiştir.

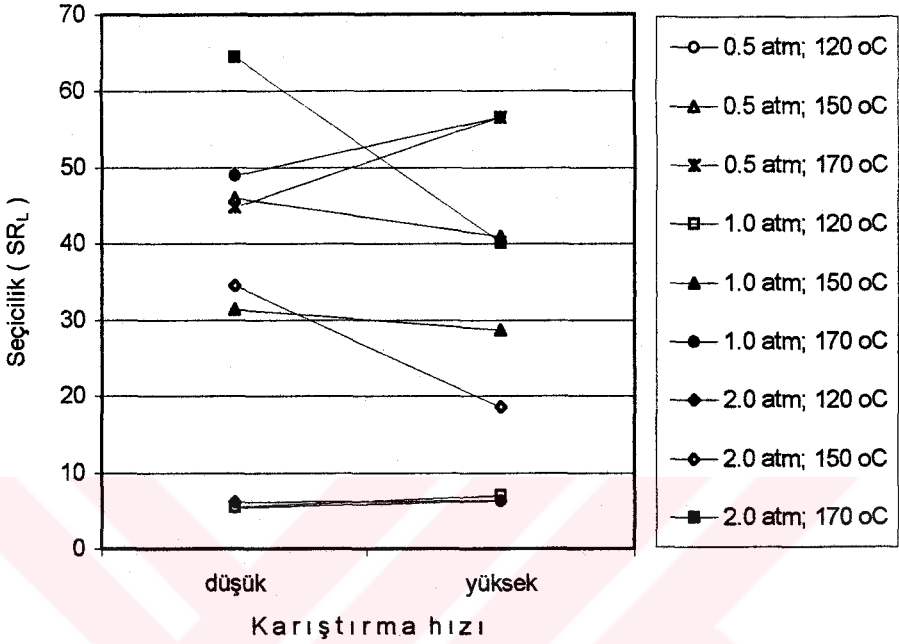
Çizelge 4.3 incelendiğinde görüleceği gibi, Katalizör A için linoleik seçiciliği 2.0 atm hidrojen basıncı, 120°C işlem sıcaklığı ve düşük karıştırma hızında 6.64, yüksek karıştırma hızında 4.75; 150°C'de düşük karıştırma hızında 10.69, yüksek karıştırma hızında 9.45; 170°C'de düşük karıştırma hızında 23.09, yüksek karıştırma hızında 19.43 olarak hesaplanmıştır.

Katalizör B için linoleik seçiciliği 2.0 atm hidrojen basıncı, 120°C işlem sıcaklığı ve düşük karıştırma hızında 6.16, yüksek karıştırma hızında 6.34; 150°C'de düşük karıştırma hızında 34.60, yüksek karıştırma hızında 18.64; 170°C'de düşük karıştırma hızında 64.40, yüksek karıştırma hızında 40.14 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.4).



Şekil 15. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde karıştırma hızının linoleik seçiciliği üzerine etkisi.

Şekil 4.16'dan açık bir şekilde görüleceği gibi, Katalizör B ile çalışıldığında karıştırma hızının linoleik seçiciliğine etkisi dalgalanmalar göstermektedir. Varyans analizi sonuçları ise, karıştırma hızının linoleik seçiciliği üzerine etkisinin istatistiksel açıdan önemli olmadığını göstermektedir (Ek Çizelge 3 ve 4).



Şekil 4.16. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde karıştırma hızının linoleik seçiciliği üzerine etkisi.

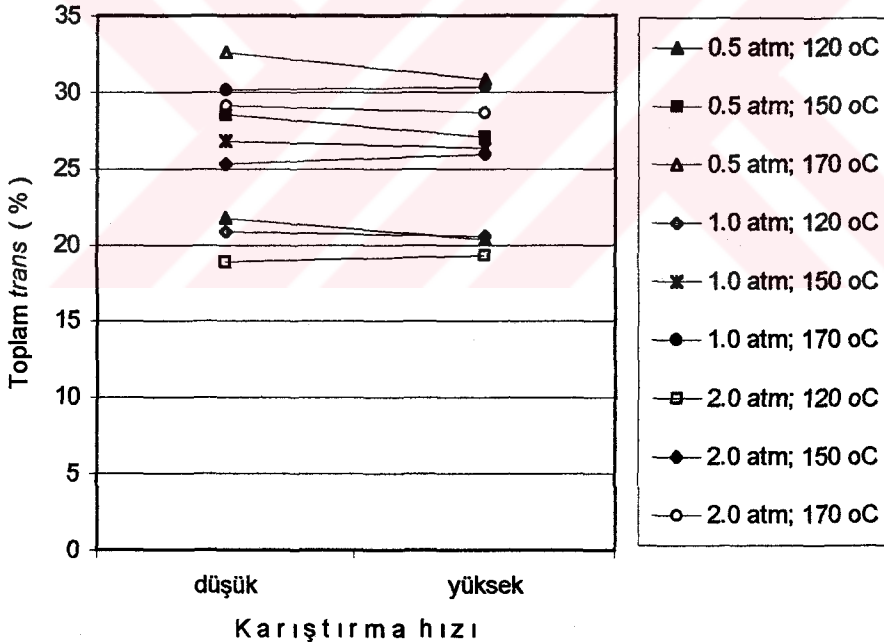
4.1.3.3. Karıştırma hızının *trans*- izomer oluşumuna etkisi

Karıştırma hızının *trans*- izomer oluşumuna etkisi Katalizör A için Çizelge 4.5'te, Katalizör B için Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5 incelendiğinde, Katalizör A için *trans*- izomer miktarı 0.5 atm hidrojen basıncı, 120°C işlem sıcaklığı ve düşük karıştırma hızında % 21.76, yüksek karıştırma hızında % 20.38 ; 150°C'de düşük karıştırma hızında % 28.53, yüksek karıştırma hızında % 27.04;

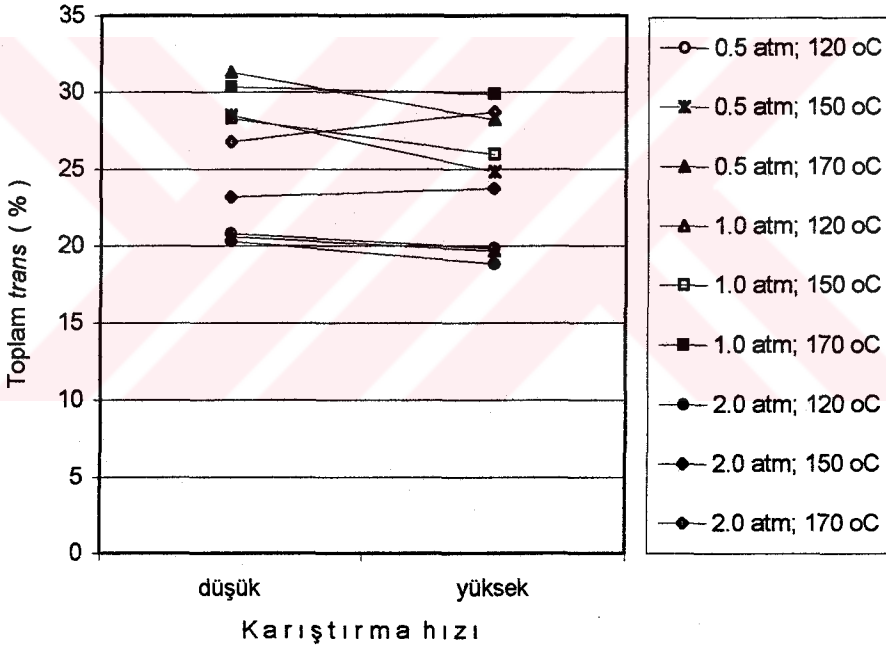
170°C'de düşük karıştırma hızında % 32.61, yüksek karıştırma hızında % 30.85 olduğu görülmektedir.

Katalizör B için *trans*- izomer miktarı 0.5 atm hidrojen basıncı, 120°C işlem sıcaklığı ve düşük karıştırma hızında % 20.82, yüksek karıştırma hızında % 19.85; 150°C'de düşük karıştırma hızında % 28.50, yüksek karıştırma hızında % 24.84; 170°C'de düşük karıştırma hızında % 31.33, yüksek karıştırma hızında % 28.22 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.6).



Şekil 4.17. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde karıştırma hızının *trans*- izomer oluşumuna etkisi.

Şekil 4.17 ve 4.18 incelendiğinde, karıştırma hızının *trans*-izomer miktarını beklenenin aksine önemli derecede etkilemediği görülmektedir. İstatistiksel analiz sonuçları da her iki katalizör için karıştırma hızının *trans*-izomer oluşumunu etkilemediğini göstermektedir (Ek Çizelge 3 ve 4). Bu duruma, karıştırma hızlarının birbirine yakın olmasının neden olduğu söylenebilir.



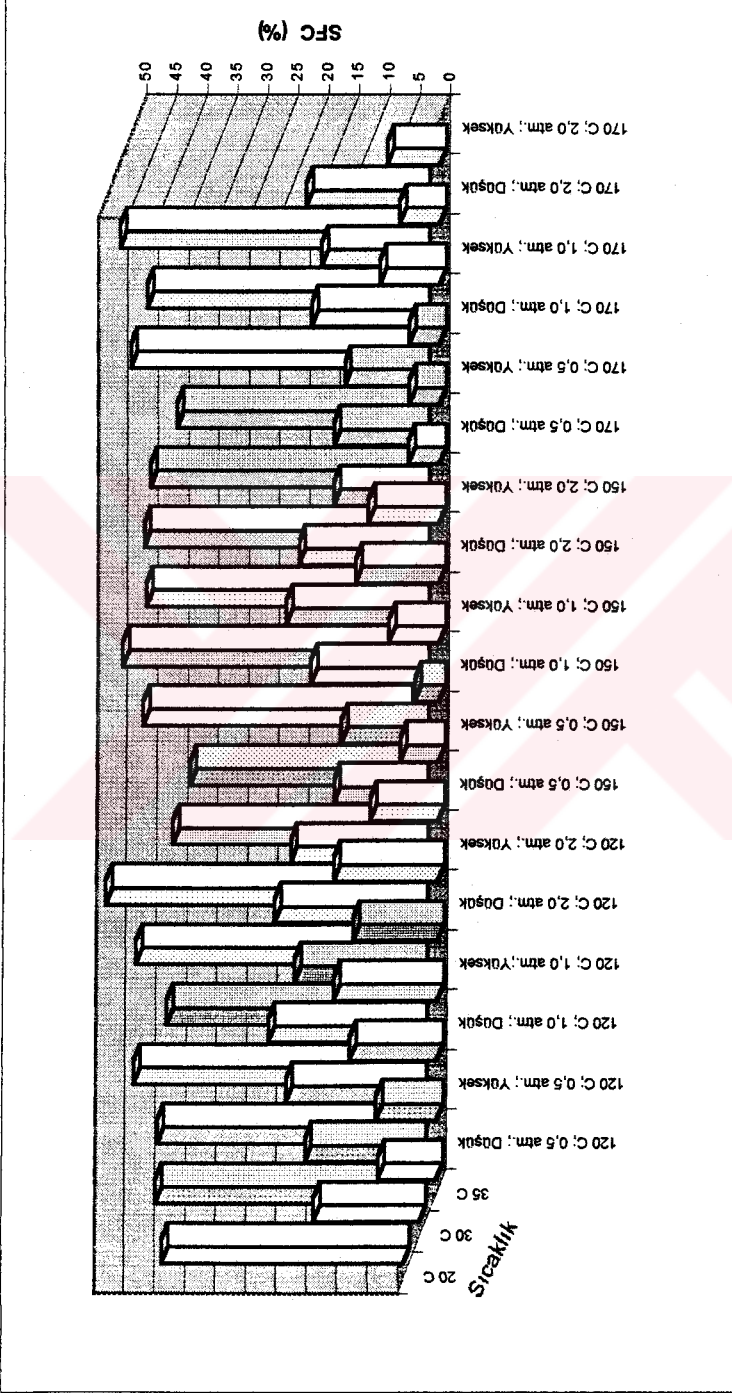
Şekil 4.18. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde karıştırma hızının *trans*-izomer oluşumuna etkisi.

4.2. Hidrojenasyon Koşullarının Hidrojene Yağın Erime Noktası, Yağ Asidi Kompozisyonu ve Katı Yağ İçeriği Üzerindeki Etkileri

Hidrojene yağların kalite kriterleri olarak incelenen erime noktası, yağ asidi kompozisyonu, katı yağ içeriği Katalizör A için Çizelge 4.7'de, Katalizör B için Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Katalizör A'nın kullanıldığı denemelerde **en yüksek linoleik seçiciliği** değeri 36.59 (Çizelge 4.3) ile **170°C sıcaklık, 0.5 atm hidrogen basıncı ve düşük karıştırma hızında** elde edilmiştir. Bu koşullarda üretilen yağın erime noktası 37.5°C, stearik asit konsantrasyonu % 6.69, oleik asit konsantrasyonu tüm denemeler içerisinde en yüksek değerini alarak % 65.09, linoleik asit konsantrasyonu % 3.06, katı yağ içeriği değerleri 20, 30 ve 35°C sıcaklıklarda sırasıyla % 43.19, % 14.59 ve % 5.03 olarak saptanmıştır (Çizelge 4.7).

En düşük linoleik seçiciliği değeri ise **120°C sıcaklık, 2.0 atm hidrogen basıncı ve yüksek karıştırma hızında** 4.75 olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.3). Bu koşullarda üretilen yağın erime noktası tüm örnekler içinde en yüksek değer olan 45°C'ye ulaşmıştır. Bu örneğin stearik asit konsantrasyonu % 15.85, oleik asit konsantrasyonu % 47.89, linoleik asit konsantrasyonu % 8.43, katı yağ içeriği değerleri de 20, 30 ve 35°C sıcaklıklarda sırasıyla % 44.22, % 24.11 ve % 16.95 olarak saptanmıştır (Çizelge 4.7). Bu değerlerden de görüldüğü gibi seçiciliğin düşmesine bağlı olarak 30 ve 35°C sıcaklıklarda ölçülen katı yağ içeriği değerleri yükselmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işlemde işlem koşullarının katı yağ içeriği (SFC) üzerine etkisi.

Çizelge 4.7. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyon işleminde erime noktası, doymuş ($C_{18:0}$), tekli doymamış ($C_{18:1}$), çoklu doymamış ($C_{18:2}$) yağ asitleri ve katı yağ içeriği (SFC) değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi.

Sıcaklık (°C)	Hidrojen Basıncı (atm)	Karıştırma Hızı	E.N. (°C)	$C_{18:0}$ (%)	$C_{18:1}$ * (%)	$C_{18:2}$ ** (%)	S F C (%)		
							20 °C	30 °C	35 °C
120	0.5	Düşük	41.5	13.36	52.98	7.88	39.76	17.30	9.49
		Yüksek	43.0	14.72	50.49	8.52	40.80	18.85	9.83
	1.0	Düşük	44.5	16.10	49.73	9.22	40.61	22.01	14.23
		Yüksek	45.0	16.91	49.43	7.80	44.44	25.00	16.84
	2.0	Düşük	44.5	15.15	47.69	11.70	39.13	20.74	13.73
		Yüksek	45.0	15.86	47.89	8.43	44.22	24.11	16.95
150	0.5	Düşük	41.0	11.19	60.81	3.21	49.12	21.50	11.09
		Yüksek	38.0	8.15	61.29	4.90	38.32	14.39	6.22
	1.0	Düşük	37.5	7.16	62.18	4.70	35.51	13.21	4.02
		Yüksek	40.5	10.35	59.76	4.43	43.21	18.31	8.20
	2.0	Düşük	42.5	12.42	56.78	4.93	46.65	22.39	13.57
		Yüksek	42.0	11.55	55.60	6.32	42.77	20.29	11.57
170	0.5	Düşük	37.5	6.69	65.09	3.06	43.19	14.59	5.03
		Yüksek	38.5	7.27	64.45	3.21	42.21	14.59	4.90
	1.0	Düşük	38.0	6.80	64.65	3.65	37.82	12.82	4.94
		Yüksek	40.5	8.74	63.50	2.90	45.37	18.24	9.77
	2.0	Düşük	40.0	8.40	62.74	3.39	42.63	16.63	6.54
		Yüksek	40.5	9.44	61.65	3.36	47.15	19.13	8.54

* $C_{18:1}$ *cis*-, $C_{18:1}$ pozisyonel ve $C_{18:1}$ *trans*- izomerlerin toplamı.

** $C_{18:2}$ *cis*- ve $C_{18:2}$ *trans*- izomerlerin toplamı.

Katalizör B kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde en yüksek linoleik seçiciliği değeri 170°C sıcaklık, 2.0 atm hidrojen basıncı ve düşük karıştırma hızı uygulanan koşullarda 64.40 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.4). Bu koşullarda hidrojene edilen yağın erime noktası 36.5°C, stearik asit konsantrasyonu % 4.95, oleik asit konsantrasyonu % 66.40, linoleik asit konsantrasyonu % 2.98 ve katı yağ içeriği değerleri de ölçüm sıcaklığı sırasına göre % 34.55, % 11.27 ve % 3.08 olarak saptanmıştır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyon işleminde erime noktası, doymuş ($C_{18:0}$), tekli doymamış ($C_{18:1}$), çoklu doymamış ($C_{18:2}$) yağ asitleri, katı yağ içeriği (SFC) değerlerinin işlem koşullarına göre değişimi.

Sıcaklık (°C)	Hidrojen Basıncı (atm)	Karıştırma Hızı	E.N. (°C)	$C_{18:0}$ (%)	$C_{18:1}$ * (%)	$C_{18:2}$ ** (%)	S F C		
							20 °C	30 °C	35 °C
120	0.5	Düşük	43.0	12.73	49.52	8.00	40.93	18.16	9.48
		Yüksek	43.5	14.96	51.48	8.38	42.34	19.98	10.79
	1.0	Düşük	44.0	13.38	49.80	8.49	40.26	18.98	10.29
		Yüksek	40.5	13.33	52.28	9.51	32.26	13.26	6.86
	2.0	Düşük	42.5	13.22	51.00	9.67	36.07	15.83	8.42
		Yüksek	43.5	13.64	51.28	9.76	29.84	12.16	8.05
150	0.5	Düşük	36.0	6.46	65.91	3.07	33.51	10.17	5.35
		Yüksek	37.5	6.49	65.74	3.01	34.76	8.82	1.22
	1.0	Düşük	39.0	8.66	64.60	2.41	42.67	17.98	8.03
		Yüksek	38.0	8.20	64.08	2.70	39.17	16.91	8.50
	2.0	Düşük	37.0	7.04	64.42	4.00	28.24	7.95	2.85
		Yüksek	38.5	9.13	61.25	4.21	32.84	10.71	3.17
170	0.5	Düşük	37.5	5.77	64.04	2.62	41.07	13.31	4.74
		Yüksek	37.0	5.41	66.71	3.09	37.33	10.97	1.72
	1.0	Düşük	37.0	4.89	66.26	2.78	38.03	13.35	1.52
		Yüksek	37.5	5.87	67.01	2.58	39.42	11.14	2.58
	2.0	Düşük	36.5	4.95	66.90	2.98	34.55	11.27	3.08
		Yüksek	38.5	7.05	65.95	2.26	38.33	13.70	8.11

* $C_{18:1}$ *cis*-, $C_{18:1}$ pozisyonel ve $C_{18:1}$ *trans*- izomerlerin toplamı.

** $C_{18:2}$ *cis*- ve $C_{18:2}$ *trans*- izomerlerin toplamı.

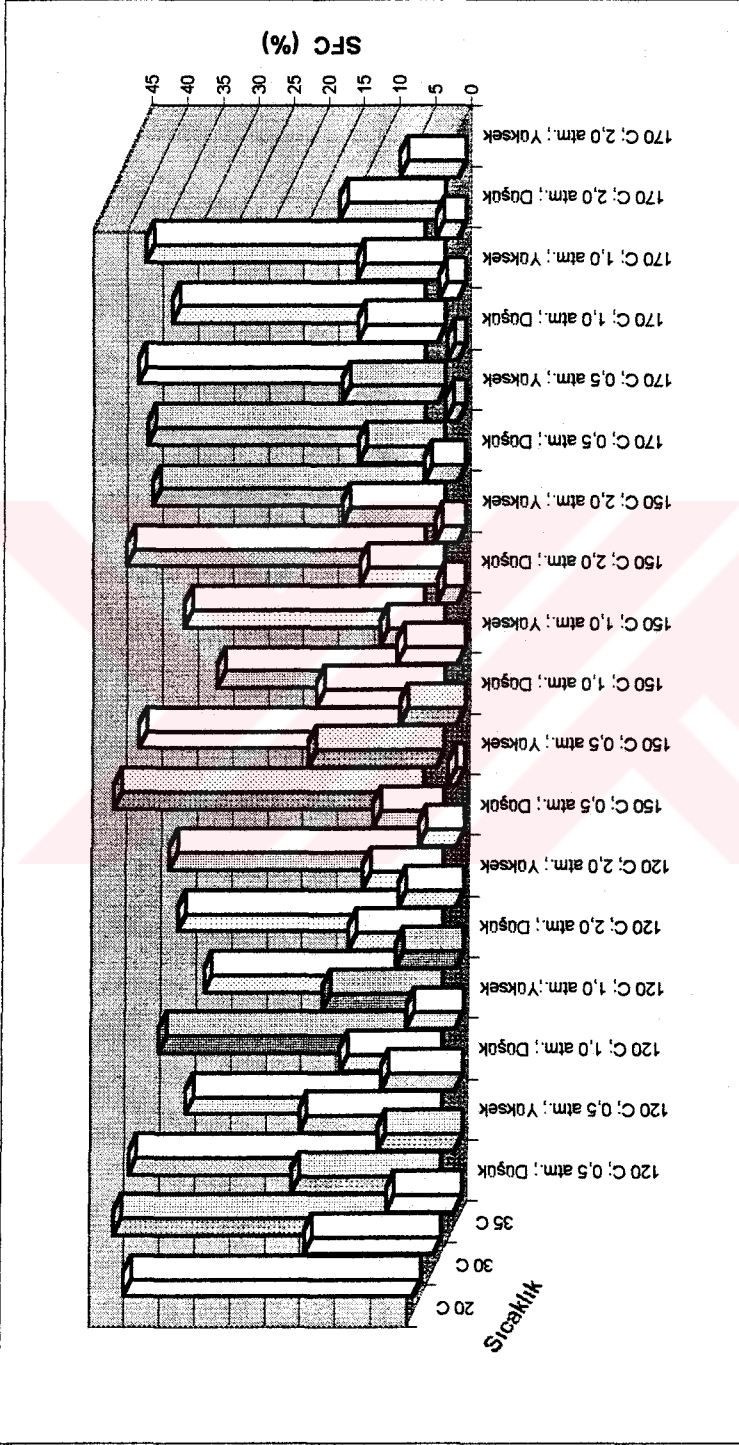
En düşük linoleik seçiciliği değeri ise 120°C sıcaklık, 0.5 atm hidrojen basıncı ve düşük karıştırma hızında 5.41 olarak saptanmıştır (Çizelge 4.4). 120°C işlem sıcaklığındaki tüm koşullarda elde edilen linoleik seçiciliği değerleri birbirine yakın değişim göstermektedir. En düşük linoleik seçiciliği değeri veren yağın erime noktası 43°C, stearik asit konsantrasyonu % 12.73, oleik asit konsantrasyonu % 49.52, linoleik asit konsantrasyonu % 8.00 ve katı yağ içeriği değerleri ölçüm sırasına göre % 40.93, % 18.16 ve % 9.48 olarak saptanmıştır (Çizelge 4.8).

Elde edilen değerler incelendiğinde, linoleik seğiciliğinin dūşmesine bağlı olarak erime noktasının yükseldiği, 35°C'de ölçülen katı yaę içeriği değerinde ise önemli bir yükselme olmadığı görülmektedir (Çizelge 4.8 ve Şekil 4.20).

Erime noktası ve katı yağ içeriği değerlerine ait varyans analizi sonuçları Ek Çizelge 6 ve 7'de verilmiştir. Erime noktası üzerine işlem sıcaklığının etkisinin her iki katalizör için $P < 0.01$ düzeyinde, hidrojen basıncının yalnızca Katalizör A için $P < 0.05$ düzeyinde önemli olduğu, karıştırma hızının ise her iki katalizör için önemsiz olduğu saptanmıştır. Erime noktası üzerine katalizör etkileri karşılaştırıldığında, iki katalizör arasında $P < 0.05$ düzeyinde fark bulunduğu belirlenmiştir (Ek Çizelge 8).

Erime noktası ve katı yağ içeriği değerlerine ait varyans analizi sonuçları Katalizör A için Ek Çizelge 6, Katalizör B için Ek Çizelge 7 ve bu değerler açısından iki katalizörün istatistiksel olarak karşılaştırılmasına ait sonuçlar Ek Çizelge 8'de verilmiştir.

Varyans analizi sonuçlarına göre; işlem sıcaklığının erime noktası üzerindeki etkisinin her iki katalizör için de $P < 0.01$ düzeyinde, hidrojen basıncının etkisinin ise sadece Katalizör A için $P < 0.05$ düzeyinde önemli olduğu, ancak karıştırma hızının etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.20. Katalizör B'nin kullandığı hidrojenasyon işleminde işlem koşullarının katı yağ içeriği (SFC) üzerine etkisi.

Katalizör A ve B erime noktası açısından karşılaştırıldığında aradaki farkın $P < 0.05$ düzeyinde önemli olduğu saptanmıştır. Katalizör B, A'ya göre daha düşük erime noktası vermiştir (Ek Çizelge 8).

Katı yağ içeriği değerlerine ait istatistiksel analiz sonuçları, işlem sıcaklığının özellikle 35°C sıcaklıkta ölçülen katı yağ içeriği üzerindeki etkisinin her iki katalizör için de $P < 0.01$ düzeyinde önemli olduğu, hidrojen basıncının ve karıştırma hızının etkilerinin ise önemsiz olduğu saptanmıştır (Ek Çizelge 6 ve 7). Ayrıca, Katalizör A ve B'nin 35°C sıcaklıkta ölçülen katı yağ içerikleri arasındaki farkın $P < 0.01$ düzeyinde önemli olduğu belirlenmiştir (Ek Çizelge 8).

Katalizörler arasındaki seçicilik farkının, her iki katalizörle elde edilen ürünlerin erime noktası ve katı yağ içerikleri arasındaki farkın istatistiksel açıdan önemli bulunmasına neden olduğu düşünülmektedir. Linoleik seçiciliği özellikle ürünün yağ asidi kompozisyonunu etkilemekte, buna bağlı olarak da erime noktası ve katı yağ içeriği değerleri değişkenlik göstermektedir.

5. SONUÇ

Katı yağ üretim yöntemlerinden olan hidrojenasyon işlemi bir çok faktörün birbiriyle etkileşim içerisinde olduğu kompleks bir reaksiyondur. Hidrojenasyon işleminde katı yağ hammaddesi olarak kullanılan sıvı yağın özellikleri ve kullanılan katalizör tipinin yanısıra işlem sıcaklığı, hidrojen basıncı ve karıştırma hızı oldukça etkilidir. Yukarıda sayılan faktörler hidrojenasyon işleminin hızı, linoleik seçiciliği ve son ürünün *trans*- izomer miktarı üzerinde önemli değişikliklere neden olmaktadır.

İşlem sıcaklığı; yağda çözünen hidrojen miktarını artırarak ve katalizör yüzeyinde gerçekleşen hidrojenasyon tepkimesinin hız sabitini Arrhenius eşitliği uyarınca yükselterek etkili olmaktadır.

Hidrojen basıncı; yağda çözünen hidrojen miktarını arttırmasının yanında, katalizör yüzeyinde meydana gelen kütle transfer direncinin aşılmasını sağlamaktadır. Ayrıca katalizör gözenegine giren reaktantların geri difüzyonu yüksek hidrojen basıncı altında gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemlerinde güçleşmektedir.

Karıştırma hızı esas olarak katalizör yüzeyinde meydana gelen kütle transfer direncinin aşılması ve yüzeye reaktantların ulaşımının kolaylaşması yönünde etkili olurken; ikincil etkisini de yağda çözünen hidrojen miktarını arttırmasıyla sağlamaktadır.

Genel olarak; hidrojenasyon reaksiyonunun gerçekleştiği katalizör yüzeyine hidrojen beslemesinin sürekli olarak sağlanmadığı durumlarda; katalizör yüzeyinde bir hidrojen açlığı oluşmakta ve böylelikle reaksiyon yavaş fakat daha seçici bir hale gelmektedir. Ancak; bu durumda yağda meydana gelen *trans*- izomer miktarı da yükselmektedir. Yüzeğe yeterli miktarda hidrojenin beslendiği durumlarda ise reaksiyon hızlanmakta; işlemin seçiciliği oldukça düşük değerler alabilmektedir. Bununla birlikte oluşan *trans*- izomer miktarı da azalmaktadır.

Elde edilen deneme sonuçlarının da kanıtladığı gibi, seçici bir hidrojenasyon işlemi gerçekleştirmek için; yüksek sıcaklık, düşük basınç ve düşük karıştırma hızında çalışılması gerekmektedir. Bununla birlikte; incelenen faktörlerin meydana getirdiği hidrojen açlığı yağdaki *trans*- izomer miktarını arttırmakta ve reaksiyon hızını yavaşlatmaktadır.

Ayrıca, yüksek reaksiyon hızlarında gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemlerinde; linoleik seçiciliği düşük olmakla beraber, son ürünün erime noktası yükselmektedir. Bununla birlikte kullanılan katalizör çeşidinin yukarıda açıklanan faktörlerle birlikte gerek hidrojenasyon işleminin süreci ve gerekse son ürünün kalite kriterleri açısından etkili olduğu saptanmıştır.

Kullanılan katalizörler arasında linoleik seçiciliği ve *trans*- izomer oluşumu açısından bir karşılaştırma yapıldığında;

- Katalizör B'nin, Katalizör A'ya göre iki kat daha yüksek linoleik seçiciliğine sahip olduğu,
- İstatistiksel anlamda önemli olmamasına rağmen, Katalizör B'nin Katalizör A'ya göre daha düşük miktarda *trans*- izomer oluşumuna neden olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak; en uygun işlem koşullarının **Katalizör A** için 36.59 linoleik seçiciliği, 37.°C erime noktası ve % 32.61 *trans*- izomer değerlerini veren **170°C işlem sıcaklığı, 0.5 atm hidrojen basıncı ve düşük karıştırma hızı; Katalizör B** için 64.40 linoleik seçiciliği, 36.5°C erime noktası ve % 26.81 *trans*- izomer değerlerini veren **170°C işlem sıcaklığı, 2.0 atm hidrojen basıncı ve düşük karıştırma hızı** olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Albright, L.F. and Wisniak, J., 1962, Selectivity and isomerization during partial hydrogenation of cottonseed oil and methyl oleate: effect of operating variables, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 39 (1) : 14-19.

Albright, L.F., 1965, Quantitative measure of selectivity of hydrogenation of triglycerides, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 42 (3): 250-253.

Allen, R.R. and Covey, J.E., 1970, The effects of process variables on the formation of *trans*-unsaturation during hydrogenation, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 47 (12): 494-496.

Allen, R.R., 1982, "Hydrogenation" in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, edited by D. Swern, Vol. 2, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, USA, pp. 1-95.

Anon., 1971, AOCs Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society, 3rd ed., American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, USA.

Anon., 1979, Standart methods for the analysis of oils and fats and derivatives, 6th ed., International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Oils, Fats and Derivatives, Pergamon Press Ltd., Oxford, England.

Anon., 1987, TS 5038, Hayvansal ve bitkisel yağlar- sabun miktarının tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Ariaansz, R.F. and Okonek, D.V., 1996, *Trans* isomer control during edible oil processing (presented at 1996 World Conference on

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Oilseed and Edible Oil Processing), technical brochure, Engelhard Corporation, Iselin, New Jersey, USA.

Bansal, J.D. and deMan, J.M., 1982, Effect of hydrogenation on the chemical composition of canola oil, *Journal of Food Science*, 47: 1338-1344.

Beckmann, H.J., 1983, Hydrogenation practice, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60(2): 282-290.

Bello, C., Diosady, L.L. , Graydon W.F. and Rubin, L.J., 1985, Homogeneous catalytic hydrogenation of canola oil using ruthenium catalyst, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62 (11) : 1587-1592.

Berben, P.H., Borninkhof, F., Reesink, B.H. and Kuijpers, E.G.M., 1994, Production of low *trans*- isomer containing products by hydrogenation (presented at the Annual Meeting of the American Oil Chemist's Society in Atlanta, USA), technical brochure, De Meern BV, De Meern, Netherlands.

Bern, L., Hell, M. and Schöön, N.H., 1975, Kinetics of hydrogenation of rapeseed oil: 1. Influence of transport steps in kinetic study, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 52:182-187.

Bernstein, P.A., Graydon, W.F. and Diosady, L.L., 1989, Hydrogenation of canola oil using chromium catalysts, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66 (5) : 680-684.

Butterfield, R.O. and Dutton, H.J., 1967, Digital computer program for calculating selectivities of hydrogenation catalysts, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 44 (10) : 549-550.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Choi, S., Ghim, Y.S., Chang, H. N. and Rhee, J.S., 1986,** Hydrogenation of soybean oil by nickel/silica catalysts in a rotating packed disk reactor, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63 (10) :1351-1355.
- Coenen, J.W.E., 1976,** Hydrogenation of edible oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53(6): 382-389.
- Coenen, J.W.E., 1981,** Selectivity in fat hydrogenation, *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 58 (9) : 445- 452.
- DeMan, J.M., Pogorzelska, E. and DeMan, L., 1983,** Effect of the presence of sulfur during the hydrogenation of canola oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60 (3) : 558-562.
- Draguez De Hault, E. and Demoulin, A., 1984,** Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty materials, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61 (2) : 195 -199.
- El-Shattory, Y., deMan, L. and deMan, J.M., 1981a,** Hydrogenation of canola oil: influence of catalyst concentration, *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 14 (1): 53-58.
- El-Shattory, Y., deMan, L. and deMan, J.M., 1981b,** Influence of temperature and pressure on hydrogenation of low erucic acid rapeseed oil (zephyr), *Journal of Food Technology*, 18 : 519-525.
- Gurr, M.I., 1986,** Trans fatty acids: metabolic and nutritional significance, *BNF Nutrition Bulletin*, 11 (2): 105-122.
- Gümüskesen, A.S., 1999,** Bitkisel Yağ Teknolojisi, Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği Yayın No:5, Asya Tıp Yayıncılık Ltd. Şti., Bornova, İzmir, 179 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Hastert, R.C.**, 1981, Practical aspects of hydrogenation and soybean salad oil manufacture, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58 (3) : 169-174.
- Hastert, R.C.**, 1991, "Hydrogenation", in *Introduction to Fats and Oils Technology*, edited by Peter J. Wan, American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, pp.114-136.
- Haumann, B.F.**, 1994, Tools: hydrogenation, interesterification, *Inform*, 5(6): 668-670, 672, 675-678.
- Heldal, J.A., Moulton, K.J. and Frankel, E.N.**, 1989, Fixed-bed continuous hydrogenation of soybean oil with palladium-polymer supported catalysts, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66 (7): 979 - 982.
- Hoffmann, G.**, 1989, *The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products*, Academic Press Ltd., London, England, pp.6-7, 203-245.
- Hsu, N., Diosady, L.L. and Rubin, L.J.**, 1989, Catalytic behavior of palladium in the hydrogenation of edible oils II. Geometrical and positional isomerization characteristics, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66 (2): 232-236.
- Johansson, L.E.**, 1979, Copper catalysts in the selective hydrogenation of soybean and rapeseed oils: III. The effect of pressure when using copper chromite catalyst, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 56(12) : 987- 991.
- Johansson, L.E. and Lundin, S.T.**, 1979, Copper catalysts in the selective hydrogenation of soybean and rapeseed oils: II. The effect of a hydrogen flow over copper chromite catalyst, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 56 (12): 981- 986.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Kayahan, M., Tekin, A., Javidipour, I., Küçük, M. ve Karabacak, H., 1996,** Ayçiçek yağının bazı kimyasal özellikleri üzerine hidrojenasyonun etkisi, *Gıda*, 21 (5): 375-381.
- Koritala, S., Friedrich, J.P. and Mounts, T.L., 1980,** Selective hydrogenation of soybean oil: X. Ultra high pressure and low pressure, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 57(1): 1-5.
- Koritala, S., 1981,** Selective hydrogenation of soybean oil: XI. Trialkyl silane-activated copper catalysts, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58 (6): 701-702.
- Koritala, S., 1982,** Selective hydrogenation of soybean oil: XII. Trialkyl aluminum-copper stearate homogeneous catalysts, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 59 (7): 309 - 312.
- Koritala, S., Moulton , Sr, K.J., Friedrich, J.P., Frankel, E.N. and Kwolek, W.F., 1984a,** Continuous slurry hydrogenation of soybean oil with copper-chromite catalyst at high pressure, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61 (5): 909-913.
- Koritala, S., Moulton, Sr , K.J. and Frankel, E.N., 1984b,** Continuous slurry hydrogenation of soybean oil with nickel catalysts, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(9): 1470-1471.
- Köseoğlu, S.S. and Lusas, E.W., 1990,** Recent advances in canola oil hydrogenations, *Journal of the American the Oil Chemists' Society*, 67 (1): 39-47.
- Krishnaiah, D. and Sarkar, S., 1990,** Kinetic of liquid phase hydrogenation of cottonseed oil with nickel catalysts, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67 (4): 233-238.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- List, G.R., Neff, W.E., Holliday, R.L., King, J.W. and Holser, R.,** 2000, Hydrogenation of soybean oil triglycerides: effect of pressure on selectivity, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77 (3): 311-314.
- Moulton ,Sr., K.J., Koritala, S. and Frankel, E.N.,** 1983, Ultrasonic hydrogenation of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60 (7): 1257-1258.
- Moulton, Sr., K.J., Koritala, S., Warner, K. and Frankel, E.N.,** 1987, Continuous ultrasonic hydrogenation of soybean oil. II. Operating conditions and oil quality, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 64 (4): 542-547.
- Patterson, H.B.W.,** 1983, Hydrogenation of fats and oils, Applied Science Publishers Ltd., London, England, pp. 1-36.
- Puri, P.S.,** 1978, Correlations for the *trans*- isomer formation during partial hydrogenation of oils and fats, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55: 865.
- Puri, P.S.,** 1980, Hydrogenation of oils and fats, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 57 (11): 850A-854A.
- Ratnayake, W.M.N., Hollywood, R., O'Grady, E. and Beare-Rogers, J.L.,** 1990, Determination of cis and *trans*-octadecenoic acids in margarines by gas liquid chromatography-infrared spectrophometry, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67 (11): 804-810.
- Ratnayake, W.M.N. and Pelletier, G.,** 1992, Positional and geometrical isomers of linoleic acid in partially hydrogenated oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69 (2): 95-105.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Ratnayake, W.M.N.**, 1995, Determination of *trans* unsaturation by infrared spectrophotometry and determination of fatty acid composition of partially hydrogenated vegetable oils and animal fats by gas chromatographic / infrared spectrophotometry: collaborative study, *Journal of A.O.A.C. International*, 78 (3): 783 - 802.
- Ray, J.D.**, 1985, Behavior of hydrogenation catalysts.I. Hydrogenation of soybean oil with palladium, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62 (8): 1213-1217.
- Rodrigo, M.T. and Mendioroz, S.**, 1992, A new catalyst for the selective hydrogenation of sunflower seed oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69 (8): 802-805.
- Rozendaal, A.**, 1983, Practical experience with copper catalyst for the hydrogenation of soybean oil (presented at the 3rd A.S.A. Symposium of Soybean Processing in Antwerpen, Belgium), *Proceedings, Brussels, Belgium*, pp. 47-51.
- Rusnac, L.M., Floarea, O. and Vladea R.V.**, 1992, Continuous hydrogenation of vegetable oils in reactors equipped with static mixers, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69 (4): 384-386.
- Simon, P., Celkova, A. and Schmidt, S.**, 1991, A simplified Horiuti-Polanyi Scheme for the hydrogenation of triacylglycerols, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68 (2): 74-78.
- Smidovnik, A., Stimac, A. and Kobe, J.**, 1992, Catalytic transfer hydrogenation of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69 (5): 405-409.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Sonntag, N.O.V.**, 1979, "Structure and composition of fats and oils" in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, edited by D. Swern, Vol.1, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, USA, pp. 1-99.
- Suzuki, K. and Murase, Y.**, 1995, Hydrogenation of edible oils and fats by nickel catalysts. VI. Changes in solid fat index with hydrogenation conditions and types of fish oils, *Journal of Japanese Oil Chemists' Society*, 44 (7): 503-508.
- Ucciani, E.**, 1983, The theory of hydrogenation, (presented at the 3rd A.S.A. Symposium of Soybean Processing in Antwerpen, Belgium), *Proceedings, Brussels, Belgium*, pp. 7-13.
- Van Den Enden, J.C., Rossell, J.B., Vermaas, L.F. and Waddington, D.**, 1982, Determination of the solid fat content of hard confectionery butters, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 59 (10): 433- 439.
- Vignerón, P.Y., Koritala, S., Butterfield, R.O. and Dutton, H.J.**, 1972, Kinetics of copper-chromite hydrogenation in soybean and linseed oils: effect of pressure, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 49 (6): 371-375.
- Vural, N.**, 1992, Besin Analizleri, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fak. Yayınları, No:69, Ankara, 154 s.
- Wan, P.J., Muanda, M. wa. and Covey, J.E.**, 1992, Ultrasonic vs. nonultrasonic hydrogenation in a batch reactor, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69 (9): 876- 879.
- Yap, P.H., deMan, J.M. and deMan, L.**, 1989, Chemical and physical properties of palm oil and palm olein as affected by hydrogenation, *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 22 (3): 243-248.

Zajac, M. and Drozdowski, B., 1982, Relationship between kinetics of soybean oil hydrogenation on laboratory scale and the reaction conditions, Acta Alimentaria Polonica, 8 (1-2): 17-23.



EKLER

- Ek Çizelge 1. Katalizör A kullanılarak gerçekleştirilen hidrojenasyon denemelerine ait sonuçlar.
- Ek Çizelge 2. Katalizör B kullanılarak gerçekleştirilen hidrojenasyon denemelerine ait sonuçlar.
- Ek Çizelge 3. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyonda reaksiyon hızı, linoleik seçiciliği ve *trans*- izomer içeriği değerlerine ait varyans analizi sonuçları.
- Ek Çizelge 4. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyonda reaksiyon hızı, linoleik seçiciliği ve *trans*- izomer içeriği değerlerine ait varyans analizi sonuçları.
- Ek Çizelge 5. Katalizör A ve B için reaksiyon hızı, linoleik seçiciliği ve *trans*- izomer içeriği değerlerinin istatistiksel olarak karşılaştırılması.
- Ek Çizelge 6. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyonda katı yağ içeriği (SFC) ve erime noktası değerlerine ait varyans analizi sonuçları.
- Ek Çizelge 7. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyonda katı yağ içeriği (SFC) ve erime noktası değerlerine ait varyans analizi sonuçları.
- Ek Çizelge 8. Katalizör A ve B için katı yağ içeriği (SFC) ve erime noktası değerlerinin istatistiksel olarak karşılaştırılması.

Ek Çizelge 1. Katalizör A kullanılarak gerçekleştirilen hidrojenasyon denemelerine ait sonuçlar.

Sıcaklık (°C)	Hidrojen Basıncı (atm)	Karıştırma Hızı	Süre (dk)	C _{18:0}	C _{18:1 Cis-}	C _{18:1 pos.}	C _{18:1 Trans-}	C _{18:1 Toplamı}	C _{18:2 cis, cis-}	C _{18:2 m-tr-}	C _{18:2 tr, tr-}	C _{18:2 top tr-}	C _{18:2 Toplamı}	Toplam trans-
120	0.5	Düşük	140	13.36	22.49	11.98	18.51	52.98	4.63	2.68	0.57	3.25	7.88	21.76
		Yüksek	86	14.72	22.26	11.29	16.94	50.49	5.08	2.92	0.52	3.44	8.52	20.38
	1.0	Düşük	89	16.10	21.39	10.82	17.52	49.73	5.89	2.77	0.56	3.33	9.22	20.85
		Yüksek	47	16.91	21.42	10.59	17.42	49.43	4.68	2.53	0.59	3.12	7.80	20.54
150	2.0	Düşük	58	15.15	21.76	10.31	15.62	47.69	8.45	2.75	0.50	3.25	11.70	18.87
		Yüksek	34	15.86	21.11	10.22	16.56	47.89	5.72	2.39	0.32	2.71	8.43	19.27
	0.5	Düşük	53	11.19	22.88	11.50	26.43	60.81	1.11	1.35	0.75	2.10	3.21	28.53
		Yüksek	23	8.15	24.68	12.28	24.33	61.29	2.19	2.00	0.71	2.71	4.90	27.04
170	1.0	Düşük	26	7.16	25.52	12.42	24.24	62.18	2.14	2.04	0.52	2.56	4.70	26.80
		Yüksek	19	10.35	23.59	11.95	24.22	59.76	2.28	1.79	0.36	2.15	4.43	26.37
	2.0	Düşük	23	12.42	22.20	11.42	23.16	56.78	2.79	1.69	0.45	2.14	4.93	25.30
		Yüksek	11	11.55	22.57	11.43	21.60	55.60	3.98	1.89	0.45	2.34	6.32	25.94
170	0.5	Düşük	37	6.69	24.10	10.59	30.40	65.09	0.85	1.52	0.69	2.21	3.06	32.61
		Yüksek	17	7.27	24.37	11.43	28.65	64.45	1.01	1.61	0.59	2.20	3.21	30.85
	1.0	Düşük	24	6.80	24.93	11.74	27.98	64.65	1.46	1.61	0.58	2.19	3.65	30.17
		Yüksek	14	8.74	23.65	11.42	28.43	63.50	0.97	1.36	0.57	1.93	2.90	30.36
2.0	Düşük	20	8.40	18.17	17.31	27.26	62.74	1.50	1.43	0.46	1.89	3.39	29.15	
	Yüksek	8	9.44	23.51	11.38	26.76	61.65	1.45	1.31	0.60	1.91	3.36	28.67	

Not: Yağ asidi kompozisyonları (%) değer olarak verilmiştir.

Ek Çizelge 1'in devamı.

Sıcaklık (°C)	Hidrojen Basıncı (atm)	Karıştırma Hızı	E.N. (°C)	SR _i	İyot sayısı	S _i	Reak. Hızı (Δl.s./dk)	S F C (%)		
								20 °C	35 °C	
120	0.5	Düşük	41.5	7.32	59	0.42	0.42	39.76	17.30	9.49
		Yüksek	43.0	5.84	58	0.39	0.67	40.80	18.85	9.83
	1.0	Düşük	44.5	5.47	59	0.40	0.59	40.61	22.01	14.23
		Yüksek	45.0	5.38	56	0.37	0.85	44.44	25.00	16.84
	2.0	Düşük	44.5	6.64	61	0.38	0.86	39.13	20.74	13.73
		Yüksek	45.0	4.75	56	0.35	1.62	44.22	24.11	16.95
150	0.5	Düşük	41.0	17.32	58	0.54	1.00	49.12	21.50	11.09
		Yüksek	38.0	19.39	61	0.54	2.17	38.32	14.39	6.22
	1.0	Düşük	37.5	22.49	62	0.54	1.90	35.51	13.21	4.02
		Yüksek	40.5	15.14	59	0.51	2.73	43.21	18.31	8.20
	2.0	Düşük	42.5	10.69	57	0.47	2.33	46.65	22.39	13.57
		Yüksek	42.0	9.45	59	0.50	4.75	42.77	20.29	11.57
170	0.5	Düşük	37.5	36.59	61	0.66	1.34	43.19	14.59	5.03
		Yüksek	38.5	31.90	61	0.62	2.94	42.21	14.59	4.90
	1.0	Düşük	38.0	35.05	62	0.61	2.05	37.82	12.82	4.94
		Yüksek	40.5	25.97	60	0.59	3.67	45.37	18.24	9.77
	2.0	Düşük	40.0	23.09	60	0.57	2.56	42.63	16.63	6.54
		Yüksek	40.5	19.43	59	0.55	6.53	47.15	19.13	8.54

Ek Çizelge 2. Katalizör B kullanılarak gerçekleştirilen hidrojenasyon denemelerine ait sonuçlar.

Sıcaklık (°C)	Hidrojen Basıncı (atm)	Karıştırma Hızı	Süre (dk)	C _{18:0}	C _{18:1 Cis-}	C _{18:1 Pos.}	C _{18:1 trans-}	C _{18:1 Top.}	C _{18:2 cis, cis-}	C _{18:2 m-tr-}	C _{18:2 Tr, tr-}	C _{18:2 Top.tr-}	C _{18:2 Top.}	Toplam trans-
120	0.5	Düşük	150	12.73	21.37	10.95	17.20	49.52	4.38	3.13	0.49	3.62	8.00	20.82
		Yüksek	95	14.96	24.55	11.30	15.63	51.48	4.16	3.37	0.85	4.22	8.38	19.85
	1.0	Düşük	88	13.38	21.91	11.17	16.72	49.80	4.63	3.22	0.64	3.86	8.49	20.58
		Yüksek	66	13.33	24.17	12.32	15.79	52.28	5.61	3.33	0.57	3.90	9.51	19.69
150	2.0	Düşük	58	13.22	23.11	11.79	16.10	51.00	5.46	3.54	0.67	4.21	9.67	20.31
		Yüksek	45	13.64	24.17	12.11	15.00	51.28	5.94	3.35	0.47	3.82	9.76	18.82
	0.5	Düşük	41	6.46	26.60	13.10	26.21	65.91	0.78	1.56	0.73	2.29	3.07	28.50
		Yüksek	26	6.49	29.46	13.57	22.71	65.74	0.88	1.58	0.55	2.13	3.01	24.84
170	1.0	Düşük	29	8.66	25.27	12.80	26.53	64.60	0.65	1.22	0.54	1.76	2.41	28.29
		Yüksek	19	8.20	22.07	17.96	24.05	64.08	0.81	1.38	0.51	1.89	2.70	25.94
	2.0	Düşük	16	7.04	29.37	14.13	20.92	64.42	1.61	1.87	0.52	2.39	4.00	23.31
		Yüksek	12	9.13	26.11	13.76	21.38	61.25	1.86	1.90	0.45	2.35	4.21	23.73
170	0.5	Düşük	28	5.77	25.35	11.43	29.26	64.04	0.55	1.32	0.75	2.07	2.62	31.33
		Yüksek	22	5.41	29.15	11.74	25.82	66.71	0.69	1.63	0.77	2.40	3.09	28.22
	1.0	Düşük	20	4.89	26.33	11.73	28.20	66.26	0.62	1.43	0.73	2.16	2.78	30.36
		Yüksek	13	5.87	26.81	12.30	27.90	67.01	0.60	1.30	0.68	1.98	2.58	29.88
2.0	Düşük	12	4.95	29.78	12.50	24.62	66.90	0.79	1.52	0.67	2.19	2.98	26.81	
	Yüksek	7	7.05	26.31	12.64	27.00	65.95	0.56	1.08	0.62	1.70	2.26	28.70	

Not: Yağ asidi kompozisyonları (%) değer olarak verilmiştir.

Ek Çizelge 2'nin devamı.

Sıcaklık (°C)	Hidrojen Basıncı (atm)	Karıştırma Hızı	E.N. (°C)	SR _L	Iyot sayısı	S _i	Reak. Hızı (ΔI.s./dak)	S F C (%)		
								20 °C	30 °C	35 °C
120	0.5	Düşük	43.0	5.41	56	0.38	0.36	40.93	18.16	9.48
		Yüksek	43.5	6.37	59	0.38	0.55	42.34	19.98	10.79
	1.0	Düşük	44.0	5.51	58	0.38	0.61	40.26	18.98	10.29
		Yüksek	40.5	6.99	61	0.40	0.75	32.26	13.26	6.86
	2.0	Düşük	42.5	6.16	61	0.40	0.87	36.07	15.83	8.42
		Yüksek	43.5	6.34	61	0.38	1.11	29.84	12.16	8.05
150	0.5	Düşük	36.0	45.99	62	0.58	1.20	33.51	10.17	5.35
		Yüksek	37.5	40.92	62	0.50	1.89	34.76	8.82	1.22
	1.0	Düşük	39.0	31.46	60	0.55	1.77	42.67	17.98	8.03
		Yüksek	38.0	28.71	60	0.51	2.69	39.17	16.91	8.50
	2.0	Düşük	37.0	34.60	62	0.48	3.04	28.24	7.95	2.85
		Yüksek	38.5	18.64	60	0.47	4.25	32.84	10.71	3.17
170	0.5	Düşük	37.5	44.78	60	0.61	1.84	41.07	13.31	4.74
		Yüksek	37.0	56.54	63	0.58	2.20	37.33	10.97	1.72
	1.0	Düşük	37.0	48.92	62	0.62	2.46	38.03	13.35	1.52
		Yüksek	37.5	56.60	62	0.61	3.76	39.42	11.14	2.58
	2.0	Düşük	36.5	64.40	63	0.56	4.03	34.55	11.27	3.08
		Yüksek	38.5	40.14	61	0.57	7.20	38.33	13.70	8.11

Ek Çizelge 3. Katalizör A'nın kullandığı hidrojenasyonda reaksiyon hızı, linoleik seçiciliği ve *trans*- izomer içeriği değerlerine ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Reaksiyon hızı		Linoleik seçiciliği (SR _L)		Trans- izomer (%)	
		KT	KO	KT	KO	KT	KO
İşlem sıcaklığı	2	17.4104	8.7052 **	1565.12	782.56 **	308.946	154.473 **
Hidrojen basıncı	2	8.8797	4.4398 **	183.25	91.63 **	16.354	8.177 **
Karıştırma hızı	1	9.2164	9.2164 **	41.74	41.74	1.186	1.186
Hata	12	7.2084	0.6007	143.83	11.99	3.812	0.318
Genel	17	42.7148		1933.94		330.298	

KT : Kareler toplamı

KO : Kareler ortalaması

** : P < 0.01 düzeyinde önemli

Ek Çizelge 4. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyonda reaksiyon hızı, linoleik seçiciliği ve *trans*-izomer içeriği değerlerine ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Reaksiyon hızı		Linoleik seçiciliği (SR _L)		Trans-izomer (%)	
		KT	KO	KT	KO	KT	KO
İşlem sıcaklığı	2	25.1993	12.5997 **	6360.3	3180.1 **	259.524	129.762 **
Hidrojen basıncı	2	13.4902	6.7451 **	79.0	39.5	17.394	8.697 *
Karıştırma hızı	1	3.7538	3.7538 *	37.5	37.5	6.289	6.289
Hata	12	8.6079	0.7173	743.1	61.9	17.108	1.426
Genel	17	51.0512		7219.9		300.316	

KT : Kareler toplamı

KO : Kareler ortalaması

** : P < 0.01 düzeyinde önemli

* : P < 0.05 düzeyinde önemli

Ek Çizelge 5. Katalizör A ve B için reaksiyon hızı, linoleik seçiciliği ve *trans*-izomer içeriği değerlerinin istatistiksel olarak karşılaştırılması.

	Reaksiyon hızı		Linoleik seçiciliği (SR _L)		<i>Trans</i> -izomer (%)	
	Katalizör A	Katalizör B	Katalizör A	Katalizör B	Katalizör A	Katalizör B
Ortalama	2.17	2.25	16.8	30.5	25.75	25.00
Standart sapma	1.59	1.73	10.7	20.6	4.41	4.20
Ölçütler	T = 0.16 P = 0.87		T = 2.50 P = 0.019		T = -0.52 P = 0.61	
Sonuç	ÖNEMSİZ ($\alpha = 0.05$)		ÖNEMLİ ($\alpha = 0.05$)		ÖNEMSİZ ($\alpha = 0.05$)	

Ek Çizelge 6. Katalizör A'nın kullanıldığı hidrojenasyonda katı yağ içeriği (SFC) ve erime noktası değerlerine ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Katı yağ içeriği (SFC)						Erime noktası (°C)	
		20°C		30°C		35°C		KT	KO
		KT	KO	KT	KO	KT	KO		
İşlem sıcaklığı	2	7.79	3.89	85.794	42.897 *	146.127	73.063 **	74.361	37.181 **
Hidrojen basıncı	2	20.46	10.23	41.380	20.690	49.429	24.714	18.861	9.431 *
Karıştırma hızı	1	11.00	11.00	7.631	7.631	5.757	5.757	2.000	2.000
Hata	12	172.86	14.40	96.799	8.067	84.882	7.073	19.056	1.588
Genel	17	212.10		231.604		286.195		114.278	

KT : Kareler toplamı

KO : Kareler ortalaması

** : $P < 0.01$ düzeyinde önemli

* : $P < 0.05$ düzeyinde önemli

Ek Çizelge 7. Katalizör B'nin kullanıldığı hidrojenasyonda katı yağ içeriği (SFC) ve erime noktası değerlerine ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Katı yağ içeriği (SFC)						Erime noktası (°C)	
		20°C		30°C		35°C		KT	KO
		KT	KO	KT	KO	KT	KO		
İşlem sıcaklığı	2	25.97	12.99	70.848	35.424	94.492	47.246 **	114.111	57.056 **
Hidrojen basıncı	2	107.10	53.55	33.338	16.669	2.057	1.028	0.361	0.181
Karıştırma hızı	1	4.54	4.54	4.857	4.857	0.423	0.423	0.222	0.222
Hata	12	169.96	14.16	112.143	9.345	82.927	6.911	15.417	1.285
Genel	17	307.58		221.186		179.898		130.111	

KT : Kareler toplamı

KO : Kareler ortalaması

** : P < 0.01 düzeyinde önemli

Ek Çizelge 8. Katalizör A ve B için katı yağ içeriği (SFC) ve erime noktası değerlerinin istatistiksel olarak karşılaştırılması.

	Katı yağ içeriği (SFC)						Erime noktası (°C)	
	20°C		30°C		35°C			
	Katalizör A	Katalizör B	Katalizör A	Katalizör B	Katalizör A	Katalizör B	Katalizör A	Katalizör B
Ortalama	42.38	36.76	18.56	13.59	9.75	5.82	41.11	39.28
Standart sapma	3.53	4.25	3.69	3.61	4.10	3.25	2.59	2.77
Ölçütler	T = -4.32 P = 0.0001		T = -4.09 P = 0.0003		T = -3.18 P = 0.0032		T = -2.05 P = 0.048	
Sonuç	ÖNEMLİ ($\alpha = 0.01$)		ÖNEMLİ ($\alpha = 0.01$)		ÖNEMLİ ($\alpha = 0.01$)		ÖNEMLİ ($\alpha = 0.05$)	

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılı Tire, İzmir doğumlu ve TC vatandaşı olan Mehmet BAYAZ, 1983 yılında Tire Şehit Albay İbrahim Karaoğlanoğlu Lisesi'nden mezun olmuş, 1984 yılında Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitime başlamıştır. 1989 yılında bu bölümden mezun olduktan sonra aynı yıl E.Ü. Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yağ İşleme ve Mühendisliği Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitime başlamıştır. 1992 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayıp, Doktora eğitime başlamıştır. 1990-1995 yılları arasında E.Ü. Gıda Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalıştıktan sonra, 1995 yılında E.Ü. Tire Kutsan Meslek Yüksekokulu'na Öğretim Görevlisi olarak atanmıştır. Halen aynı kurumda çalışmaya devam etmekte ve İngilizce bilmektedir.

