



TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
AYÇİÇEK YAĞININ HİDROJENASYON
KİNETİĞİ VE MEKANİZMASI
Hüseyin TOPALLAR Doktora Tezi
T.Ü. FEN-ED. FAKÜLTESİ
KİMYA BÖLÜMÜ
FİZİKOKİMYA ANABİLİM DALI
1990 EDİRNE
Yönetici: Prof. Dr. Mehmet İŞCAN

39013

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AYÇİÇEK YAĞININ HİDROJENASYON
KİNETİĞİ VE MEKANİZMASI

Hüseyin TOPALLAR

Doktora Tezi

Yönetici: Prof. Dr. Mehmet İŞCAN

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

1990

EDİRNE

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AYÇİÇEK YAĞININ HİDROJENASYON
KİNETİĞİ VE MEKANİZMASI

39013

Hüseyin TOPALLAR

Doktora Tezi

FİZİKOKİMYA ANABİLİM DALI


Bu Tez 10.9 .1990 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından
Kabul Edilmiştir.


Prof. Dr. Mehmet İŞCAN

Danışman


Prof. Dr. Ülkü OYMAN

Üye


Prof. Dr. Musa ŞAHİN

Üye



Ö Z E T

Bitkisel yağların hidrojenasyon kinetiği ve mekanizması üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğu soya fasülyesi, pamuk tohumu ve kolza tohumu yağlarının hidrojenasyonu hakkındadır.

Bu tezle sunulan çalışmada, katalizör olarak demirin kompleks bileşikleri ve ticari nikel katalizörü olan Res-san 22 kullanılarak, ayçiçek yağının hidrojenasyon kinetiği ve mekanizmasının açıklanması düşünülmüştür.

Demirin kompleks bileşikleri olarak amonyum ferro klorür, potasyum ferro siyanür ve difenil amino ferro klorür laboratuvar şartlarında hazırlanmıştır.

Ayrıca, metalik toz halindeki demirin de katalizör olarak etkisi denenmiştir. Res-san 22 olarak bilinen ticari nikel katalizörü nikel formattan, yaş indirgenme metoduna göre hazırlanmış olup, bu katalizörün heterojen kataliz etkisi incelenmiştir.

Yapılan bütün hidrojenasyon deneylerinde karıştırma hızı 450 dev/dk, basınç 0.5 kg/cm² ve zaman 2 saat olarak uygulanmıştır. Yağa göre % 0.1 demir içeren amonyum ferro klorür, potasyum ferro siyanür ve metalik toz halindeki demir katalizörleriyle 180°C da hidrojenasyon yapılmıştır.

Ayrıca, yağa göre % 0.1 ve 0.2 demir içeren difenil amino ferro klorür ile iki değişik katalizör konsantrasyonunda, 180°C da deneyler gerçekleştirilmiştir. Bununla bir-

likte, yağa göre % 0.05 ve 0.1 nikel içeren ticari Rissan 22 katalizörüyle de 140, 160, 180, 200, 220 ve 240°C da ayçiçek yağı hidrojene edilmiştir.

Ayçiçek yağının hidrojenasyon reaksiyonunun birinci dereceden bir kinetiğe sahip olduğu anlaşılmıştır. Mekanizma ile ilgili olarak birçok olasılıklar ve kinetik makromodeller gösterilmiş ve bunlardan en uygun olanı seçilmiştir. Bu modele göre hız sabitleri bulunarak, her bir adımdaki linolenik asid selektivitesi L1 SR ve linoleik asid selektivitesi SR hesaplanmıştır. Demir katalizörleriyle L1 SR= 4.73-7.23 ve SR= 0.89-58.46, nikel katalizörleriyle de L1 SR= 1.43-8.30 ve SR= 0.30-34.16 arasında bulunmuştur.

Bundan başka, ayçiçek yağı hidrojenasyon reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi, entalpisi ve entropisi gibi, termodinamik fonksiyonların hesaplanmasına da çalışılmıştır.

SUMMARY

Numerous studies on the kinetics and mechanism of vegetable oils hydrogenation have been carried out. Most of these studies is on the soybean oil, cotton seed oil and rape seed oil hydrogenation.

In this study, the kinetics and mechanism of the sunflower seed oil hydrogenation has been investigated by using the catalysts such as the complex compounds of iron and Rissan 22 which is a commercial nickel catalyst. The complex compounds of iron with ammonium ferro chloride, potassium ferro cyanide and diphenyl amino ferro chloride have been prepared in the laboratory conditions.

Furthermore, the effect of metallic iron powder as a catalyst has been studied. A commercial nickel catalyst known as Rissan 22 has been prepared according to the wet reduced method and the heterogeneous catalysis effect of this catalyst has been investigated.

In all performed hydrogenation experiments, the stirring rate, the pressure and the time have been applied as 450 rpm, 0.5 kg/cm^2 and 2 hours, respectively. With ammonium ferro chloride, potassium ferro cyanide and metallic iron powder catalysts containing 0.1 % iron with respect to the weight of oil, the hydrogenation has been carried out at the temperature of 180°C .

In addition to these, the experiments with diphenyl amino ferro chloride containing 0.1 and 0.2 % iron with respect to the weight of oil have been accomplished at the temperature of 180° at two different catalyst concentration. However, the sunflower seed oil has also been hydrogenated with a commercial catalyst Rissan 22 containing 0.05 and 0.1 % nickel with respect to the weight of oil, at the temperatures such as 140, 160, 180, 200, 220 and 240°C

The kinetics of the hydrogenation of sunflower seed oil has been found to be a first order. A number of the possibilities and kinetic macromodels concerning with the mechanism has been presented and most reasonable of these has been selected. The linolenic acid selectivity L1 SR and the linoleic acid selectivity SR in each other step have been calculated according to this model. By means of iron and nickel catalysts, L1 SR and SR have been found to be 4.73-7.23, 0.89-58.46 and 0.30-34.16, respectively.

Moreover, it has been tried to calculate the thermodynamic functions such as activation energy, enthalpy and entropy on the hydrogenation of sunflower seed oil.

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım süresince çok yakın ilgi göstererek, her türlü yardımlarını esirgemeyen, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet İŞCAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım için izin veren Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. M. Cemil KARADENİZ'e ve Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Ülkü OYMAN'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında, Trakya Birlik Entegre Tesislerindeki Laboratuvarlardan yararlanma imkânı veren Trakya Birlik Genel Müdürü Sayın Hüseyin Cahit GÜRBÜZ'e, İşletmeler Müdürü Sayın Reha ORAS'a ve yardımlarını gördüğüm bütün yetkililere ayrı ayrı teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM I	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM II	4
KATALİZ TEORİSİ	4
2.1. BİR KATALİZÖRÜN TARIFI	4
2.2. HETEROJEN VE HOMOJEN KATALİZ	5
2.3. AKTİVASYON ENERJİSİNE GÖRE KATALİZ	6
2.4. KATALİZÖR STRÜKTÜRÜ TEORİSİ	8
2.5. KATALİZÖRLERİN ÇEŞİTLİ KARAKTERİSTİKLERİ	11
2.6. YAĞLARIN HİDROJENASYONUNDA KULLANILAN KATALİZÖR- LER	13
2.7. HİDROJENASYON REAKSİYONLARI	18
2.7.1. MEKANİZMA	18
2.7.2. KİNETİK MAKROMODELLER	25
2.7.3. BİTKİSEL YAĞLARIN HİDROJENASYON KİNETİĞİ	31
2.7.4. BİTKİSEL YAĞLARIN HİDROJENASYONUNDA SE- LEKTİVİTE	35
2.7.5. REAKSİYON DERECESESİ VE REAKSİYON HIZLARI	37
BÖLÜM III	39
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
3.1. DENEYLERDE KULLANILAN MADDELER	39
3.1.1. BİTKİSEL YAĞ	39

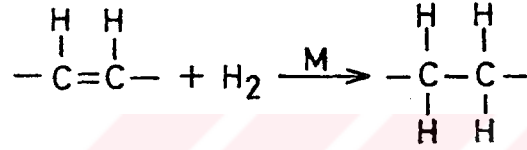
	<u>Sayfa</u>
3.1.2. KİMYASAL MADDELER	39
3.1.3. KATALİZÖRLER	40
3.2. CİHAZ VE METODLAR	41
3.2.1. GAZ-LİKİD KROMATOĞRAFİSİ	41
3.2.2. KULLANILAN GAZ-LİKİD KROMATOĞRAFİSİNİN ÖZELLİKLERİ VE ÇALIŞMA ŞARTLARI	44
3.3. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI	46
3.3.1. DEMİR KATALİZÖRLERİ	46
3.3.2. NİKEL KATALİZÖRÜ	49
3.4. İYOD DEĞERİNİN TAYİNİ	50
3.5. HİDROJENASYON METODU	52
BÖLÜM IV	56
DENEY SONUÇLARI	56
4.1. HİDROJENASYON SONUÇLARI İLE İLGİLİ KONSANTRASYON GRAFİKLERİ	56
4.1.1. DEMİR KATALİZÖRLERİ İLE YAPILAN HİDROJE- NASYONLAR	56
4.1.2. NİKEL KATALİZÖRLERİ İLE YAPILAN HİDROJE- NASYONLAR	64
4.2. HİDROJENASYON GİDİŞİ	83
4.3. REAKSİYON HIZ SABİTLERİ	90
4.3.1. İYOD DEĞERİNE GÖRE HİDROJENASYON HIZ SABİTLERİ	90
4.3.2. YAĞ ASİDLERİNİN HIZ SABİTLERİ	104

	<u>Sayfa</u>
4.3.3. SELEKTİVİTE ORANLARI	125
4.3.4. REAKSİYON DERECEŚİ	130
4.3.5. AKTİVASYON ENERJİLERİ	133
4.3.6. AKTİVASYON ENTALPİLERİ	135
4.3.7. AKTİVASYON ENTROPİLERİ	137
BÖLÜM V	139
TARTIŞMA	139
KAYNAKLAR	146
ÖZGEÇMİŞ	153

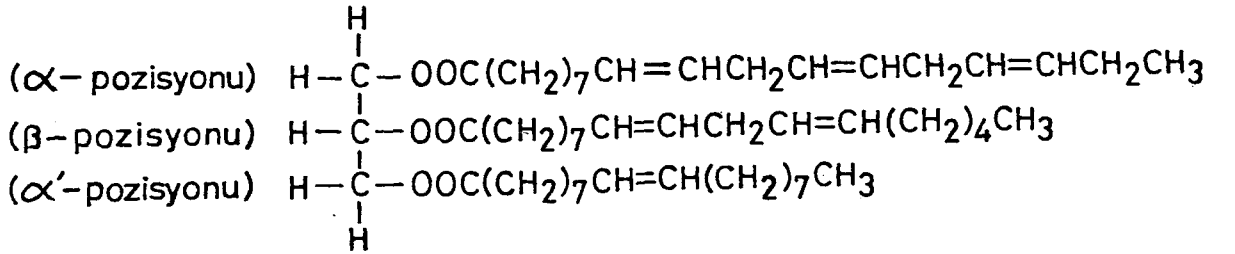
BÖLÜM I

G İ R İ Ş

Yağların hidrojenasyonu, yağ prosesi sanayinde en önemli bir kimyasal reaksiyondur. Aşağıda görüldüğü gibi, hidrojenasyon reaksiyonu, bir metal katalizörü kullanarak çifte bağ içeren bir hidrokarbona hidrojen katılmasıdır.



Bununla birlikte, hidrojenasyon reaksiyonu doymamış bağların aynı zamanda hem pozisyonel, hem de geometrik izomerizasyonlarını içermektedir. Üstelik, bitkisel yağlar aşağıda görüldüğü gibi bir, iki, üç veya daha fazla doymamış çifte bağ bulunduran yağ asitlerinin trigliseridleridir.



Burada üstte görülen linolenik, ortadaki linoleik ve alttaki ise oleik asiddir.

Her bir çifte bağ, moleküldeki pozisyonuna veya reaksiyon şartlarına bağlı olarak, farklı hızlarda hidrojene veya

izomerize olduğu için reaksiyon tamamen komplekstir. Üstelik, yağlar trigliserid esterlerinden ibaret olduğu için gliserol üzerindeki yağ asidinin pozisyonu molekülün fiziksel özelliklerini belirler.

Doymamış organik bileşiklerin katalitik hidrojenasyonu ile ilgili olarak, ilkönce 1897-1905 yılları arasında Sabatier ve Henders'in yapmış olduğu klâsik araştırma ile modern hidrojenasyon prosesi ortaya çıkmıştır (1).

Bu araştırmacıların deneyleri sadece buhar fazındaki hidrojenasyon üzerine olduğu için, nispeten buharlaşmayan trigliseridlere doğrudan doğruya uygulanamazdı. Yağların sıvı fazdaki hidrojenasyonu, ilkönce bir Alman patenti (2) ile bir İngiliz patentinde (3) görülmektedir. Bu patentlere göre çok ince öğütülmüş metal sıvı yağ ile karıştırıldıktan sonra karışım hidrojenlenmektedir. Bu metodun Sabatier ve Saytzeff'inine (4) göre üstünlüğü, reaksiyonun buhar fazı yerine sıvı fazda yapılması ve katalizör olarak palladyum ve platin gibi pahalı metallerin yerine biraz daha ucuz olan nikelin kullanılmasıdır.

1904'lerde Ipatieff'in (5) yüksek basınç ve sıcaklığı uygulaması, hidrojenasyon reaksiyonlarının uygulama alanlarını genişletip teknik gelişmelerin doğmasını sağlamıştır.

Hidrojene pamuk yağı olan Crisco margarinini 1911 yılında üreten Amerikan Procter ve Gamble Şirketi, 1909 yılında İngiliz Crossfield Şirketinden prosesin patentini almıştır.

Modern yağ teknolojisinde katalitik hidrojenasyon prosesinin önemi ile laboratuvar araştırmalarında önemli bir

reaksiyon olmasından dolayı, bu reaksiyon ve proses üzerinde çok fazla değişik araştırma yapılmış ve çok sayıda bilimsel, teknik ve patent literatürü meydana gelmiştir.

Bu çalışmada, demirin kompleks bileşikleri ve nikel katalizörü (Ressan 22) kullanılarak, ayçiçek yağı hidrojenasyonunun kinetiğini ve mekanizmasının açıklanması amaçlanmıştır. Ayrıca, hidrojenasyon mekanizması ile ilgili olarak ileri sürülen kinetik makro modellerden en uygun olanın seçimi ve bu modele göre hız sabitlerinin bulunması düşünülmüştür. Bundan başka, ayçiçek yağı hidrojenasyonunun aktivasyon enerjisi, entalpisi ve entropisi gibi termodinamik fonksiyonların hesaplanılmasına çalışılmıştır.

BÖLÜM II

KATALİZ TEORİSİ

Sıvı yağların hidrojenasyon reaksiyonu bir metal katalizörü yardımı ile gerçekleştirildiği için, katalizör yüzeyindeki olayları daha iyi açıklamak amacıyla önce kataliz konusu ele alınmıştır.

2.1. BİR KATALİZÖRÜN TARİFİ

Ostwald'ın (6) klâsik tarifine göre, bir katalizör reaksiyonun enerji faktörlerini etkilemeden veya reaksiyonda tüketilmeden kalan, bir reaksiyonun hızını değiştiren bir maddedir. Bu nedenle, doğrusunu söylemek gerekirse, bir katalizör bir reaksiyonu başlatmaz sadece hızlandırabilir. Bir katalizörün yokluğunda reaksiyon farkedilir bir şekilde yavaştır.

Katalizörlerin sürekli veya kendi kendini yenileme tabiatı çok önemlidir. Etkileri boyunca, katalizörler reaktantlar ile geçici olarak birleştiği halde, böyle birleşmeler karsız olup reaksiyon tamamlandığında değişmemiş bir şekilde katalizörü vermek için bozunurlar. Böylece, katalizörlerin defalarca kullanılması sağlanabilir.

Bir katalizörün reaksiyonları başlatamamayışı, bir katalizörün reaksiyona giren bir sisteme sokulmasının reaksiyon ürünlerinin bileşimini etkilemediği veya farklı katalizörlerin farklı ürünleri veremediği anlamına gelmez. Birçok durumlarda reaksiyon birkaç alternatif yolu izler, o zaman son ürünlerin bileşimi çeşitli alternatif reaksiyonların relatif hızı-

na bağılı olacaktır. Birkaç farklı reaksiyonun bir arada meydana geldiği yerde sisteme bir katalizörün katılması diğerlerinden daha çok bunların bazısını hızlandırabilir. Ayrıca, bir katalizör farklı reaksiyon hızları üzerine relatif etki bakımından başka bir katalizöre göre farklı olabilir. Yağların hidrojenasyonu katalizör etkisinin böyle spesifik olmasının örneklerini vermektedir. Bu nedenle, bir gliserid molekülünde 1 mol hidrojenin bir linoleik asid zincirine katılması ya normal oleik asidi ya da bu asidin izometrik formlarını verebilir. Bazı nikel katalizörleri diğerlerinden daha da fazla izomerik formları oluşturmaya yönelik eğilim gösterirler.

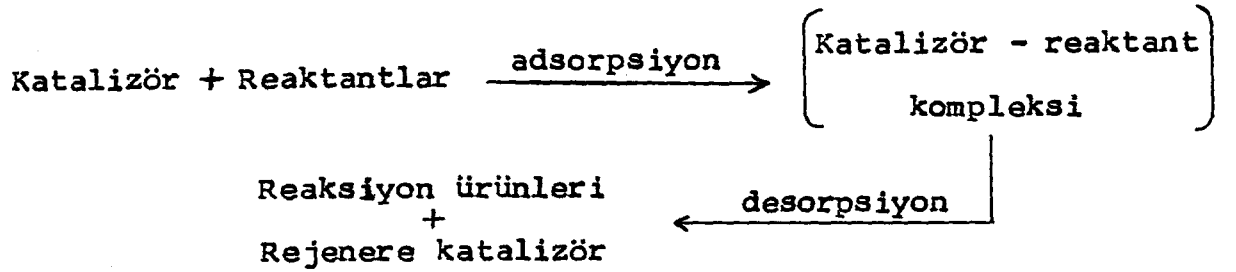
2.2. HETEROJEN VE HOMOJEN KATALİZ

Sanayide en önemli kataliz tipi ve hidrojenasyonda en çok kullanılan tipi heterojen katalizdir. Tarif olarak heterojen bir sistem, katalizör ve reaktantların farklı fiziksel hallerde bulunduğu sistemdir. Heterojen kataliz, katalizör ve reaktantların tek bir faz halinde bulunduğu homojen katalizden daha belirgin olarak ayırt edilebilir.

Homojen katalizde reaksiyona giren sistemin her yerinde düzenli olarak dağılmış olan katalizör ayrı moleküller halinde rol oynar. Bu nedenle, fiziksel yapısı ve yüzey olayları sorunu başlamaz. Diğer taraftan, heterojen katalizde katalitik fonksiyonu yerine getiren katalizör yüzeyidir, bu yüzden yüzey tabiatı çok önemlidir. Homojen bir sistemde kullanılan bir katalizör, sistemdeki kimyasal yapısına ve konsantrasyonuna göre basit bir şekilde tarif edilir. Kontrol edi-

len diğer bütün faktörlerle, belirli konsantrasyondaki homojen bir katalizörün etkisi konsantrasyon esasına göre önceden tahmin edilebilir. Eğer katalizör karışmayan bir katı ise, yine de davranışı sadece kimyasal bileşimine bağlı olmakla kalmayacak, yüzeyin hem tabiatına, hem de genişliğine oldukça bağlı olacaktır.

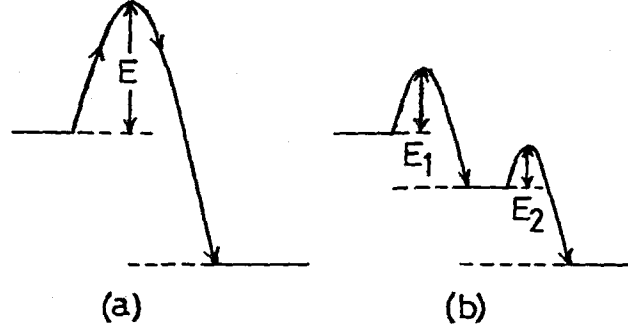
Genellikle heterojen katalizde bir veya birden fazla reaktantlarla geçici olarak birleşmiş olan katalizörde, kararsız ara bileşiklerin veya adsorpsiyon komplekslerinin oluşumu ile reaksiyonun ilerlediği kabul edilir. Böyle bileşikler bulunursa, çoğu hallerde bunların belirli kimyasal birleşmeler olmayıp, sekonder valens kuvvetleriyle veya π -kompleksi oluşması ile katalizör yüzeyine tutulan reaktantların yalnız kuvvetli bağ moleküllerini içermesi büyük bir olasılıktır. Ne olursa olsun, bunların kararsız olabilmeleri, yani reaksiyonun aşağıdaki şemaya göre ilerleyebilmesi için ya bozunabilmeleri ya da desorbe olabilmeleri gereklidir.



2.3. AKTİVASYON ENERJİSİNE GÖRE KATALİZ

Herhangi bir reaksiyonda aktivasyon enerjisi olarak bilinen enerji, reaksiyonu engelleyen bir potansiyel duvarı

yüksekliği halinde aşağıda grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Katalizlenmemiş (a) ve katalizlenmiş (b) reaksiyonlarda aktivasyon enerjisinin gösterilmesi.

Katalizde enerji faktörü ile ilgili modern görüşler Berkman ve arkadaşları (7) tarafından yeniden ele alınmıştır. Son zamanlarda aşağıda verilen bağıntıdan enerji ilişkileri bakımından Grosse (8), katalitik bir etkinin basitleştirilmiş bir şeklini ortaya atmıştır.

Bir kimyasal reaksiyonun hızı entegre edilmiş Arrhenius denklemiyle tayin edilir.

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Burada, A: reaktantların konsantrasyonları ile ilgili bir faktör (Arrhenius frekans faktörü),

E_a : aktivasyon enerjisi ve

T: mutlak sıcaklıktır.

Katalizörler aktivasyon enerjisi üzerindeki etkilerinden dolayı, reaksiyonun hızını arttıırırlar. Bir katalizör

reaksiyonu ardışık iki adıma ayırır: katalizör ve reaktantların kararsız bir ara bileşiği oluşturmak için birleşmesi ve bu bileşiğin yeni bir ürün ve serbest katalizörü vermesi için bozulmasıdır. Bunun biri diğerinden daha büyük olan iki adım halinde enerji duvarının aşılmasını sağlayan etkisi vardır (Şekil 2.1).

Diğer bir deyişle, nispeten düşük aktivasyon enerjili iki reaksiyon yüksek bir aktivasyon enerjili tek bir reaksiyonun yerini almaktadır. Reaksiyon hızında meydana gelen değişiklik, katalizlenmemiş reaksiyonun aktivasyon enerjisi ile katalizlenmiş reaksiyonun iki adımdan daha yavaş olanın aktivasyon enerjisi arasındaki fark sayesinde ölçülür. Önceden belirlenmiş olan eksponansiyel ilişkiden dolayı, katalizlenmiş reaksiyonun katalizlenmemiş reaksiyonunkinden çok daha büyük bir hızla ilerlediği kolayca görülebilir.

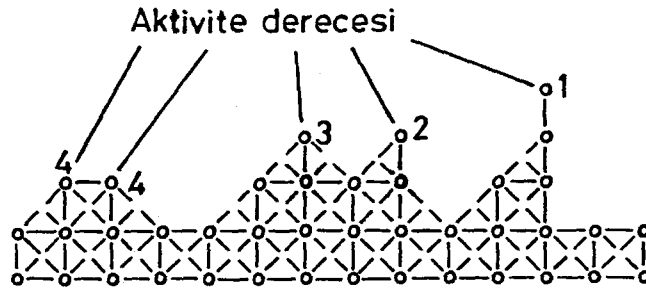
2.4. KATALİZÖR STRÜKTÜRÜ TEORİSİ

Heterojen kataliz bir yüzey olayı olduğu için, aktif bir katalizörde en önemli bir şart oldukça geniş bir yüzeydir. Eşit olan diğer bütün faktörler ile birlikte tek başına daha küçük katalizör partikülleri daha aktif katalizör olacaktır.

Yüzey alanının katalizör aktivitesi ile olan belirgin ilişkisine rağmen, buradan aktivitenin ancak yüzey alanının büyüklüğü ile tayin edildiği sonucu çıkmaz. Zorunlu olarak çok aktif katalizör dışında son bahsedilen, yani yüzey alanı çok geniş tutulabilir. Doğrusu kolloidal halde dağılmış olan metalik nikel, hakikatte katalitik aktiviteden yoksun

olabilir. Bütün gözlemler bir hidrojenasyon katalizörü akti-
vitesinin bir dereceye kadar ve az çok katalizör yüzeyindeki
heterojeniteden ileri geldiğini göstermektedir. Bu heteroje-
nitenin gelişmesi bütün şartlar altında olmayacak, ama özel
katalizör hazırlama metodları ile sağlanabilir.

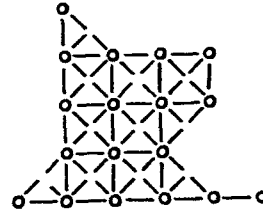
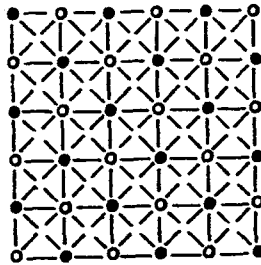
Heterojen kataliz ile birlikte çeşitli olaylar Tay-
lor'un (9) "aktif merkezler" teorisine dayanılarak en iyi bir
şekilde izah edilebilir. Bu teori katalizör yüzeyindeki metal
atomlarının genel katalizör yüzeyinden ayrılmalarına veya
komşu atomların karşılıklı olarak tutulma etkisinden kurtul-
malarına göre değişen doymamışlık derecelerine sahip olduğu-
nu kabul eder. Bu nedenle son derece doymamış olan birkaç me-
tal atomu, hidrojen ve doymamış yağ asidi ile birleşmeye baş-
layabilenlerdir, bu suretle hidrojenasyon reaksiyonunun iler-
lemesini sağlayabilirler. Her bir doymamış atom veya atomla-
rın konsantrasyonu aktif bir merkez oluşturmaktadır. Her bir
doymamış atomun katalitik aktivitesi onun doymamışlık derece-
sine karşılık gelir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Bir katalizör yüzeyinin şematik olarak gösterilmesi.

Katalizör strüktürünün alternatif bir teorisi, katalizörün aktif kısımlarını bir çifte bağın her iki tarafında iki noktalı adsorpsiyonda, boyutsal şartları daha kesin bir şekilde uydurmak için metalin normal kristal örgüsünün biraz daha genişletildiği alanlar olarak kabul eder. Nikel olması halinde, 2.47 \AA olan atomlararası normal boşluk teorik olarak düşünülen optimumdan gerçekten de biraz daha küçüktür. Metalik nikel, bir nikel bileşiğinin indirgenmesiyle elde edildiği takdirde genişleme meydana gelebilir.

Hidrojenasyon katalizörleri nadiren kütleli nikelden doğrudan doğruya hazırlanır, ama nikel oksid, nikel hidroksid, nikel karbonat, nikel format ve nikel-alüminyum alaşımında olduğu gibi, diğer elementlerle önce nikel birleştirilir ve sonra nikeli metalik halde yeniden elde etmek için meydana getirilen bileşik indirgenir. Komşu atomların engellemesinden nispeten kurtulmuş olan aktif nikel atomlarının elde edilmesinde bu işlemin etkisi Şekil 2.3'te görülen katalizör indirgenmesinin şematik olarak gösterilmesinden de anlaşılmaktadır.



İndirgenmeden önce

İndirgenmeden sonra

Şekil 2.3 Bir nikel katalizörü üzerinde indirgenme etkisinin şematik olarak gösterilmesi. Beyaz noktalar nikel atomlarına, siyah noktalar ise oksijen, alüminyum gibi atomlara aittir.

Doymamış bir bileşiğin hidrojenasyonunun çifte bağın her iki tarafındaki karbon atomlarının aynı anda adsorpsiyonundan önce olması gerektiğine dair önemli kanıtlar vardır (10-12). Bu gerekli şartlar katalitik olarak aktif herhangi bir metalin uzay örgüsü üzerinde belirli boyutsal sınırları zorlamaktadır. Gerçekten de bütün çifte bağların hidrojenasyonunda çok etkili olan metallerin (nikel, kobalt, demir, bakır, palladyum ve platin) böyle iki noktalı adsorpsiyon için optimum olarak hesaplanılan 2.73 \AA^0 değerine yakın atomlararası boşlukları vardır.

2.5. KATALİZÖRLERİN ÇEŞİTLİ KARAKTERİSTİKLERİ

Katalizörler ısıya karşı tamamen duyarlıdırlar ve kütleli nikelin erime noktasından daha da aşağı sıcaklıklarda inaktive olabilirler. Bu inaktivasyon görünüşe göre, aktifleşmeye sebep olan bir sinterleşme prosesinin sonucu olup, nikel atomlarının katalizör yüzeyinde daha kararlı pozisyonlarda bulunmasını sağlar. İndirgenmenin çabuk olduğu sıcaklık ile sinterleşmenin başladığı sıcaklık arasında genellikle biraz fark olduğu için bunların ısıya karşı olan duyarlılığı, sıcaklığa göre biraz kritik olan metalik hale indirgenmelerini sağlar. Kizelgur üzerinde nikel hidroksid veya karbonat şeklinde çöktürülmüş olan katalizörler, genellikle aşağı yukarı 538°C dan daha düşük sıcaklıklarda indirgenmelidir.

Yağ ile temas halinde bulunmayan yeni indirgenmiş katalizörler, doymamış nikel atomlarının relatif tabiatının bir sonucu olarak ve indirgenme periyodu sonunda daha fazla ad-

sorbe hidrojeni tutmalarından dolayı son derece piroforiktirler, yani havayla temas edince kendiliğinden tutuşabilirler. Hazırlanmalarının bu aşamasında havayla temas ettirilir ve oksidlenmeye imkân verilirse, tamamen inaktive olurlar. Katalizör yüzeyi yağ ile kaplandıktan sonra, bununla birlikte oksidasyon sayesinde inaktive olma eğilimleri ve piroforik özellikleri kaybolur. Katalizörlerin bu davranışı aktif merkezler teorisi veya doymamış nikel atomları esasına göre, şüphesiz kolaylıkla ifade edilebilir.

Çöktürülmüş tipteki hidrojenasyon katalizörleri diatomlu toprak veya diğer gözenekli, ateşe dayanıklı madde üzerinde hemen hemen sabit bir şekilde desteklendirilir ve nikel alaşımlarının muamelesiyle hazırlananlar gibi, diğer katalizörler kullanılmadan önce diatomlu toprak ile karıştırılır. Bu şekilde desteklenen bir katalizör aktivitesini oldukça artırır ve desteğin katalizör yüzeyine daha fazla katkıda bulunması biraz şüpheli olabildiği için davranışını başka türlü değiştirir. Desteklenmiş katalizörler, benzer desteklenmemiş katalizörlerden biraz daha yüksek sıcaklıklarda başarı ile indirgenmiş olduğu için, destek katalizörün sinterleşmesini önler. Desteğin bulunmasının katalizör partiküllerinin dispersiyonunu etkilediğini ve doymamış nikel atomlarının bağı için pek çok noktalar verdiğini farzetmek mantıklı gibi görünür. İlâveten, nikel ile temas halindeki silis veya diğer materyalin aktif nikel atomlarını verebilme ve aktivitenin nikel ile destek arasındaki sınırlarda bulunma olasılığı da vardır. Bah-

sedilen son görüş, reaksiyon için bir katalizörün kendisinde olmayan başka bir metal veya metalik oksidin bulunması ile metalik bir katalizör aktivitesinin arttırılmış veya yükseltilmiş olabileceği genel gözleme göre tamamen uygundur.

2.6. YAĞLARIN HİDROJENASYONUNDA KULLANILAN KATALİZÖRLER

Doymamış trigliseridlerin olefinik gruplarına hidrojen katılması homojen veya heterojen katalizörlerle yapılabilir. Homojen katalizli hidrojenasyonlarda, çözünebilen transizyon metal kompleksleri kullanılır. Örneğin, Wilkinson katalizörü $Rh(PPh_3)Cl_2$, penta siyano kobaltat $Co(CN)_5^{-2}$ (13) ve amonyum tetra klorür (14) gibi. Bunlar laboratuvar çalışmalarında kullanılmış, ama yüksek maliyet, düşük aktivite, zor kullanılmasından dolayı, sanayide uygulanmaları çok sınırlıdır.

Heterojen katalitik hidrojenasyon, III. ve II. sınıf aktif metalleri, yani nikel, palladyum, platin, bakır, gümüş, altın, rodyum, iridyum, rutenyum ve osmiyum gibi metalleri gerektirir (15). Bu metaller çoğunlukla kizelgur, silis-alümina veya karbon gibi taşıyıcılar üzerine dispers edilmiştir.

Bitkisel yağ hidrojenasyonunda kullanılan belli başlı üç grup katalizör vardır. Bunlar nikel, bakır ve diğer metalleri içeren katalizörlerdir.

a) Nikel İçeren Katalizörler

Nikelin yerine geçebilecek diğer metallere karşılaştırıldığında, düşük maliyeti, iyi aktivitesi ve metal inertliğinden dolayı, nikelli katalizörler gıda sanayinde seçilen katalizörlerdir. Bu katalizörlerle, hidrojenasyon sırasında

fazla trans izomerlerin formasyonu olmadan bitkisel yağları selektif olarak hidrojenlemek mümkündür (16).

Saf veya alaşım halindeki metalik nikel, düşük selektivitesinden ve kullanma güçlüğünden dolayı sınırlı bir şekilde uygulanır (17-20). En çok tercih edilen katalizörler nikel için destek olarak kizelgur veya silis-alüminanın kullanıldığı katalizörlerdir. Desteğin birçok faydası vardır. Örneğin, filtrasyonu kolaylaştırır, selektiviteyi arttırır ve geniş bir yüzey alanı sağlar.

Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ve MgO gibi çeşitli promotörler katalizör formülasyonunda katılabilir (21,22).

Desteğin strüktürü reaktantların ve ürünlerin difüzyon hızını önemli bir şekilde etkiler. 1-50 μm lik partikül büyüklükleri, 1-10 μm arasındaki en geniş fraksiyonuyla daha çok kullanılır. Büyük partiküller filtrasyonu kolaylaştırır, ama hem selektiviteyi, hem de aktiviteyi azaltır. Ayrıca büyük partiküller hem sıvı reaktantların, hem de hidrojenin daha büyük konsantrasyon gradiyentleri demektir. Diğer taraftan, partikül gözenek büyüklükleri yoğun trigliserid moleküllerinin reaktivitesini etkiler (23,24).

Tipik gözenek çapları 25-120 Å arasında olup, doğal olarak daha büyük gözenek çapı daha iyi selektivitedir. Coenen ve arkadaşları (24), Coenen (25,23), Tsuto ve arkadaşları (26) ve Beckmann (27) bu konu üzerinde çalışmışlardır.

Son zamanlarda Coenen (23), Ni/SiO_2 katalizörleri üzerinde metal-destek etkileşmesini incelemiş ve şu sonuçları

çıkarmıştır:

I. Destek olarak kullanılan madde tamamen inert değildir, ama yarı küresel kristallitlerinin sinterleşmesini önleyen nikel-li bileşikleri oluşturur ve bunlarla yoğun taşıyıcı faz arasında bir aracı gibi de davranır.

II. Kristallit büyüklüğü net katalitik aktivitede sekonder bir rol oynar

Selwood ve arkadaşları (28) ile Carter ve arkadaşlarının (29) elde ettiği sonuçlara göre, spesifik aktivitenin daha küçük nikel kristallitleri için artmadığını gösteren Daffer (30) tarafından bu ikinci sonuç rapor edilmiştir.

Katalizör zehirlerinin etkisi çeşitli araştırmacılar tarafından ele alınmıştır (31-36). Bilinen zehirler daha çok kükürt ve fosfor olup, periyodik tablonun V., VI. ve VII. grup elementlerini bulunduran bileşiklerdir. Kükürt, nikelin hidrojeni adsorbe ve dissosiyeye etme gücünü azaltır. Böylece, nikelin hidrojenasyon aktivitesi azalır ve izomerizasyon reaksiyonları da nispeten artar.

Çok iyi yapılamayan rafinasyon sonucunda geriye kalan fosfatidler halindeki fosfor, gözenek girişlerini bloke ederek daha çok selektiviteyi azaltır. Halojenli bileşikler, serbest yağ asitleri, yağ asidi oksidleri, sabunlar ve su gibi diğer safsızlıklar da katalizör aktivitesini düşürür. Şüphesiz, hidrojen gazı saflığı da çok önemlidir.

Nikel katalizörünün defalarca kullanılması ile aktivite ve selektivitenin zamanla azaldığı görülür (37). Üstelik,

birkaç kez kullanmaktan dolayı, kükürt zehirlerinin birikmesi selektivitenin düzenli olmasını sağladığı anlaşılmıştır (25).

b) Bakır İçeren Katalizörler

Bakırlı katalizörler çok iyi bir selektivite ile karakterize edilirler. Bunlar oleik asid hidrojenasyonu ile karşılaştırılmış olan linoleik asidin hidrojenasyonunda daha çok tercih edilirler. Ayrıca, linolenik asidi linoleik aside dönüştürme oranı da yüksektir.

Bununla birlikte, nikelli katalizörlerle karşılaştırılan, daha yüksek zehirlenme duyarlılıklarından ve daha düşük aktivitelerinden dolayı, bakırlı katalizörlerin kullanılması ekonomik yönden uygun değildir. Nikel katalizörlerinin benzerleriyle karşılaştırılan bakırlı katalizörler, 5-10 misli daha fazla harcanmaktadır.

Bakır katalizörleri kullanarak, soya fasülyesi yağının selektif hidrojenasyonunun ilk patenti 1963'te çıkarılmıştır (38). Bu alandaki birçok literatürün incelenmesiyle, bu katalizörler için şunlar söylenebilir:

1. Linoleik aside doğru selektivite tamamen yüksek, hemen hemen mutlaktır.
2. Çifte bağ karboksilik grubuna yakın olduğu zaman oleik asid hidrojenlenir.
3. İzole çifte bağlı linoleik asid hidrojenlenmez.
4. Birden fazla çifte bağlı moleküllerin konjügasyonu, hidrojenasyonun ilk aşamalarında meydana gelir.
5. Konjüğe moleküller, izole etilenik grupları bulunduranlar-

dan daha çabuk reaksiyona girerler.

6. Katalitik aktivite serbest yağ asidlerinden, monogliseridlerden, β - karotenden, sodyum sabunlarından, fosforik asid ve fosfatidlerden etkilenir, ama katalitik selektivite etkilenmez.

c) Diğer Metalleri İçeren Katalizörler

Bitkisel yağ hidrojenasyonu için nikelden 15-20 (39), 30 (40) ve 80-100 (41) misli daha aktif olan palladyum, son derece aktif bir hidrojenasyon katalizörüdür. Oldukça fazla trans izomerlerini oluşturmaya yönelik eğilim göstermelerine rağmen, herbiri indüksiyon periyodu göstermez (42). Yani, iyod değerleri logaritmasının reaksiyon zamanına karşı çizilen grafiğinde düzgün doğru vermez. Bu katalizörlerin başlıca kusurları şunlardır:

1. Katalizör zehirlerine karşı çok fazla duyarlılık,
2. Yeterli olan çok küçük miktarlarda, kataliz miktarı ve mevcut ekipman ile katalizörün kullanılma ve geri kazanılma güçlükleri (43),
3. Oldukça fazla aktivitesinden dolayı, reaksiyonun aşırı difüzyonel kontrol güçlükleri gibi, katalizör ve reaktör tasarımında dikkat edilmesi gereken hususlardır (39).

Hazırlama metodları, destek maddesinin strüktürü, safsızlıklar veya çalışma şartlarının katalizör performansı üzerindeki etkilerini dikkate almayarak, değerli metaller için aşağıdaki sıralama yapılabilir (43,44):

1. Aktivite: Pd>Rh>Pt>>Ir>Ru.
2. Çifte bağ taşınması: Pd>Rh~Ru>Ir>Pt.

3. Cis-trans izomerizasyonu: Pd>Rh>Ru>Ir>Pt.

4. Selektivite: Pd>Rh>Pt>Ru>>Ir.

Bu sıralamada, çifte bağ taşınması ve cis-trans izomerizasyonu arasında yakın bir ilişki vardır.

Caceres ve arkadaşları (45), SiO_2 ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerinde desteklenmiş altın katalizörünün, nikelli katalizörlerden daha yüksek verimle trans izomerlerini verdiğini anlamışlardır. Bu katalizörler filtrasyonla kolaylıkla geri kazanılabilir ve defalarca kullanıldıktan sonra bile aktiviteleri uzun süreli olabilir. Genellikle, ekonomik açıdan bu değerli metaller, sadece aktivite promotörleri olarak az miktarda kullanılırlar.

2.7. HİDROJENASYON REAKSİYONLARI

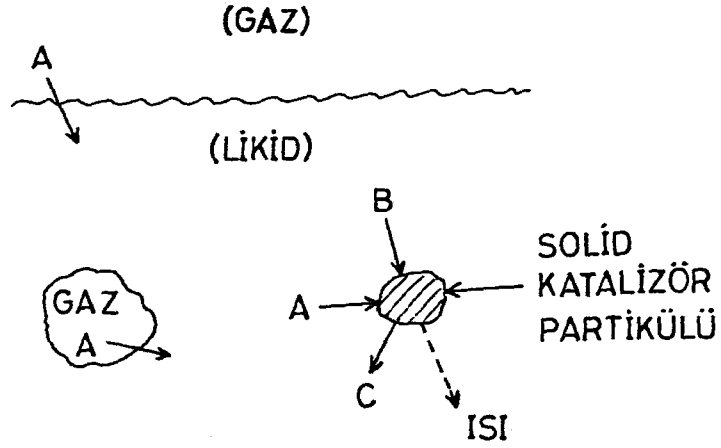
Burada bitkisel yağların hidrojenasyon reaksiyonlarının mekanizması ve kinetiği üzerinde durulacaktır.

2.7.1. MEKANİZMA

Genellikle, heterojen bir reaksiyon aşağıdaki adımları içerir:

- a) Reaktant(lar)ın katalizör yüzeyine diffüzyonu,
- b) Adsorpsiyon,
- c) Desorpsiyon ve
- d) Ürünlerin katalizör yüzeyinden diffüzyonudur.

Bütün bu adımlar bitkisel yağların hidrojenasyonu için Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Burada kabarcık halindeki A (hidrojen) gazı yağın içerisinde çözünür, katı katalizör partiküllerine göç eder ve orada C ürününü oluşturmak için



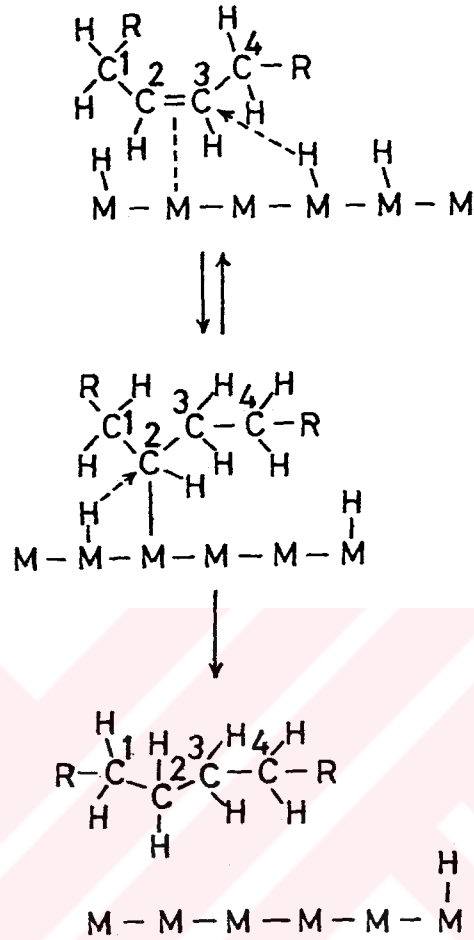
Şekil 2.4 Katalizör partikülü, gaz kabarcığı ile çifte bağın (B) etkileşmesi.

B çifte bağı ile reaksiyona girer, bu sırada etrafını çevreleyen yağa biraz ısı verir (46).

Çeşitli izomerler ve hidrojenasyon ürünleriyle sonuçlanan reaksiyonları göstermek için Şekil 2.5'teki gibi basit bir şema gösterilebilir (47). Burada kesinlikle ilk adım, çifte bağ ve Zeise tuzundakine (48) benzer bir metal atomunun Π -bağı etkileşmesini gerektirir. Daha sonraki adım, örneğin çok iyi bilinen Wilkinson kompleksi, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ gibi basit koordinasyon katalizörü sistemleri halinde meydana gelir. Burada bir σ M-C bağının oluşması için, M-H bağı yanlamasına kayarken, yakın yerlerdeki bir M-H bağından bir hidrojen atomu olefinik bağın karbon atomlarından birine transfer olur.

Meydana gelen metal bağlı alkil grubunun çeşitli reaksiyon olasılıkları vardır (47):

1. Orijinal cis- konfigürasyonunda bileşiklerin oluşmasına yol açan, Şekil 2.5'teki reaksiyonun tersini veren bir reaksiyon olabilir.

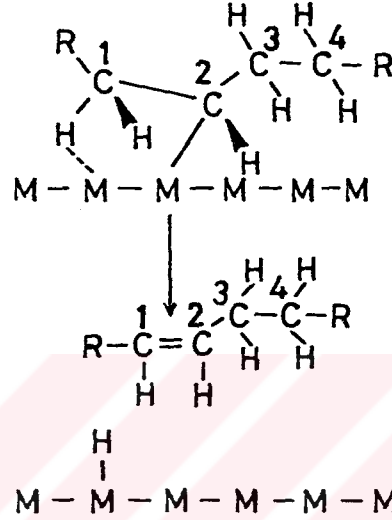


Şekil 2.5 Bir metal yüzeyi üzerinde alkil ara bileşiğinin oluşması ve reaksiyonu.

2. C-C ekseni etrafında bir bükülme veya dönme ve bundan sonra π -bağlı hale doğru ve son olarak bağlanmamış başlangıç durumuna doğru bir reaksiyon meydana gelebilir. Bu durumda trans-konfigürasyon izomerisi oluşabilir.

3. Bir M-H grubundan, metal bağlı karbona bir hidrid transferi doymuş bileşiklerin ayrılmasını sağlar. Bundan sonra iki M-H grubu halinde ayrılan bir hidrojen molekülünü iki M merkezi tutabilir.

4. (1.) ve (2.) olasılıkların tersine bir değişiklik meydana gelebilir. Burada metal bağlı karbonun diğer tarafındaki (M-)C-C bağı söz konusudur. Bu durum Şekil 2.6'da görülmektedir.



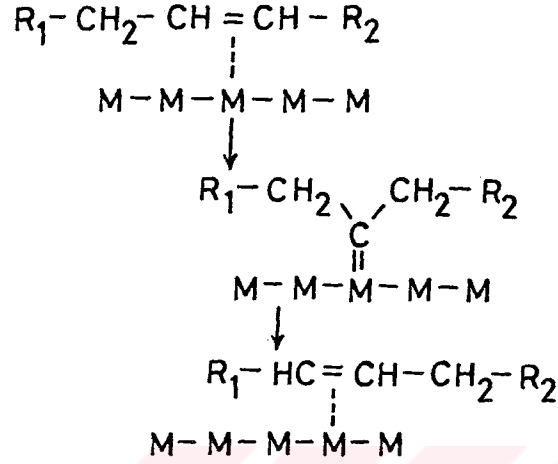
Şekil 2.6 Alkil ara bileşiğin reaksiyonunda ğifte bağ kayması.

Boş bir M- merkezine en yakın iki hidrojen atomuna bağlı olarak bir cis- veya trans- olefin bağı oluŐacaktır. Eğer ğifte bağlar arasındaki bir - CH₂- (metilen) grubu bulunduran bir dien sistemi olursa, diğerinin yönünde ğifte bağlardan birinin hareketi konjüge bir sistemin oluşmasına yol aĝacaktır.

Hidrojen atomunun "2" pozisyonunda olabileceği ve "3" pozisyonundaki karbonun bir metal merkezine bağlanabileceği düŐünülerek Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'daki C₂=C₃ ğifte bağı aynı Şekilde bir C₃=C₄ pozisyonuna da dönüŐebilecektir.

Bununla birlikte, M-H gruplarının bulunmasını gerektirmeyen ğifte bağ pozisyonlarının yer deęiŐtirmesini aĝıkla-

yan bir reaksiyon Davies (49) tarafından ileri sürüldü (Şekil 2.7).

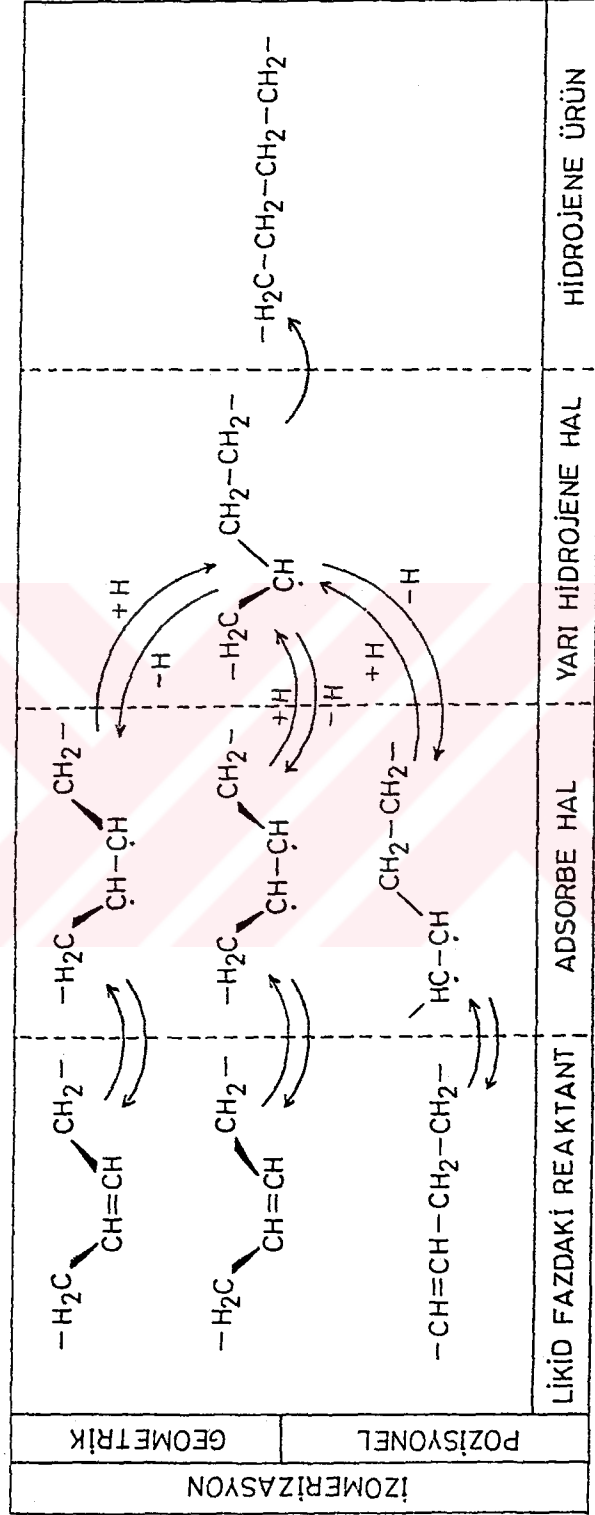


Şekil 2.7 Bir karben ara bileşiği üzerinden bağ kayması.

Bir çifte bağın hidrojenasyonu, adsorbe hidrojenin sırayla kemisorbe olefine katılması şeklinde olan iki adımda ilerler. Bu esnada yarı hidrojene bir radikal meydana gelir (50). Yüzeyde hidrojenin daha az olması durumunda bu yarı hidrojene ara bileşik, bir hidrojen atomu kaybederek cis-trans izomerizasyonuna ve/veya çifte bağ taşınmasına neden olan uygun olefinik grubu meydana getirir.

Diğer taraftan, adsorbe hidrojenin yüksek konsantrasyonunun olması halinde, çifte bağın doyurulması işlemi tamamlanır (Şekil 2.8).

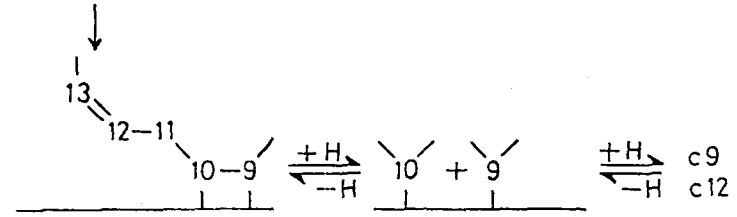
Bir nikel yüzeyi üzerinde linoleik asidin adsorpsiyon ve hidrojenasyon mekanizması Şekil 2.9'da görülmektedir (51). Burada ilkönce linoleik asid bir çifte bağ ile adsorbe olacak ve böylece bağlanma gücü hemen hemen oleik asidinkine



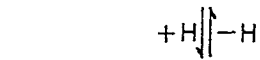
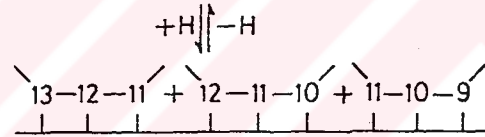
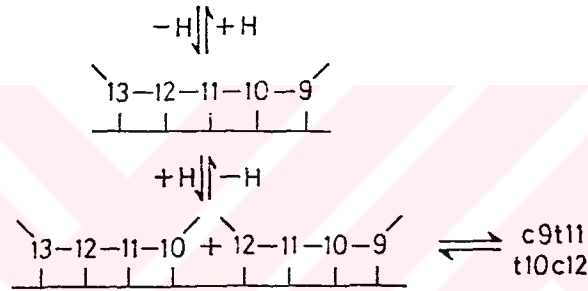
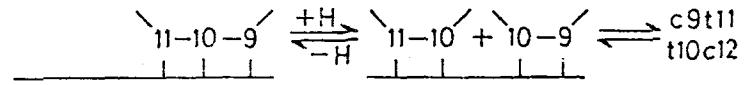
Şekil 2.8 Pozisyonel ve geometrik çifte bağ izomerizasyonları.

Monoenler

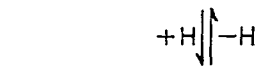
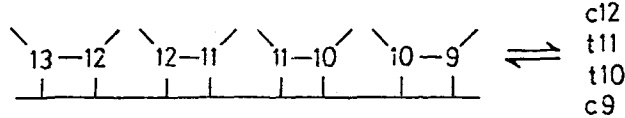
Linoleik asid



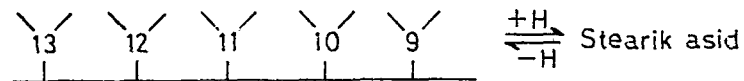
$-H \downarrow$
Konjüge dienler



Monoenler



Doymuş ürün



Şekil 2.9 Linoleik esterlerin selektif hidrojenasyonu için katalitik mekanizma.

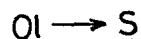
benzeyecektir. Eğer hidrojen ile kaplanmış yüzey alanı büyük ise, yüzeye ilkönce tutulan çifte bağ hidrojenlenebilir. Bu durumda selektivite düşük olacak ve desorbe olan monoen daha çok cis- formunda bulunacaktır. Diğer taraftan, eğer hidrojen ile kaplanmış yüzey alanı küçük ise, çifte bağlar arasındaki reaktif metilen grubu adsorbe allilik bileşikleri oluşturmak için bir hidrojen atomu verebilir.

Adsorbe olmamış çifte bağlı konjügasyonda bu allilik strüktür gösterilmemiştir, ama c_9t_{11} ve $t_{10}c_{12}$ konjüge dienlerin oluşması için ara bileşikler görülebilir. Çok az hidrojenle kaplı alan ile allilik bileşikler yüzeyde beş bağlı bileşikler oluşturarak ikinci çifte bağın yüzeyde tutulmasını engelleyebilir. Sırayla bir hidrojen alınarak Şekil 2.9'da görüldüğü gibi aynı ürünleri veren, desorbe olabilen adsorbe c_9t_{11} ve $t_{10}c_{12}$ meydana gelir.

Hidrojen atomlarının art arda alınması ile adsorbe konjüge ara bileşikler, allilik ara bileşikler üzerinden adsorbe monoenleri verebilir ve bu şekilde desorbe olabilir veya daha da ileri giderek stearik aside hidrojenlenebilirler.

2.7.2. KİNETİK MAKROMODELLER

Bitkisel yağların hidrojenasyon kinetiğini açıklamak için çeşitli makromodeller ileri sürülmüştür. Basit bir makromodel ilkönce Vandenheuvel (52) tarafından ortaya atıldı ve aşağıda görülen şemayı kullanarak bütün reaksiyon kinetiğini açıklamaya çalıştı.



(2.1)

Vandenheuvel, oleatın katalitik yüzeye adsorpsiyonunun biraz zayıf olduğunu var sayarak, oleat (cis + trans + MeO) için deneysel verilere uyan birinci dereceden bir kinetik ifade çıkardı. Ayrıca, oleat ve katalizörün yüksek konsantrasyonlarında sıfırinci dereceden bir kinetiği gözledi.

Cordova ve Harriott (53), Vandenheuvel'in basit reaksiyonunu kullandılar ve bir palladyum katalizörü için deneysel verilere uyan, 0.5 ci dereceden bir kinetik buldular.

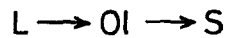
Son zamanlarda, Gut ve arkadaşları (54) aşağıda görülen reaksiyonu modellediler.



(2.2)

Bu araştırmacılar, hidrojen ve yağ asidi molekülleri arasındaki rekabete dayanmayan adsorpsiyon ile her iki (C ve T) izomerin aynı hızda hidrojenlendiğini kabul ettiler.

Boelhouwer ve arkadaşları (55) aşağıda görülen lineer şemaya göre, metil linoleat hidrojenasyonunda tersinmez birinci dereceden olan reaksiyonları göz önünde tuttular. Parametre olarak linoleik ve oleik asid esterlerinin hidrojenasyon hızları oranını kullandılar.



(2.3)

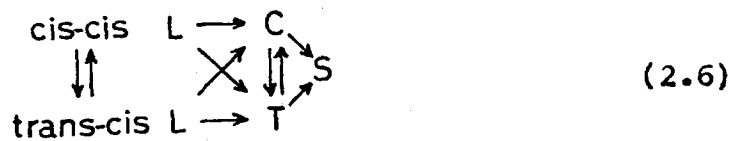
Wisniak (56) ile Eldib ve Albright'ın (57) deney sonuçlarını kullanarak Albright ve Wisniak (58), Boelhouwer ve arkadaşlarının ileri sürdüğü (2.3) nolu şemanın 500 kPa basınçlara kadar uygulanabileceğini gösterdiler, ama daha yüksek basınçlar için aşağıda görüldüğü gibi atlamalı bir reaksiyonun geçerli olabileceğini gösterdiler.



Bu araştırmacılar, iki çiftte bağlı bileşiklerin muhtemelen Boelhouwer ve arkadaşlarına ait (2.3) nolu şemaya göre hidrojenlenebileceğini göz önünde tuttular ve kütle transferi karışıklığından dolayı, (2.4) nolu şemanın gözlenebileceğini ileri sürdüler. Ayrıca, metil oleatın hem cis-, hem de trans- izomerlerini dikkate alarak (2.4) nolu modelin aşağıda olduğu gibi genişletilmesini önerdiler.



Albright (59), aşağıda görüldüğü gibi daha gelişmiş bir modeli ileri sürdü ve bunun da soya fasülyesi, mısır ve yer fıstığı yağlarına uygulanabileceğini gösterdi.



Heertje ve Boerma (60), oldukça saf metil esterlerini ve 14.cü karbonu etiketlenmiş metil oleat ve metil linoleatı kullandıkları deneylerinde, sınırlı bir şekilde uygulanabilen, (2.3) nolu şemanın yerine aşağıdaki şemanın kullanabileceğini önerdiler. Burada \bar{L} ve \bar{Ol} , adsorbe linoleik ve oleik asidleri göstermektedir.

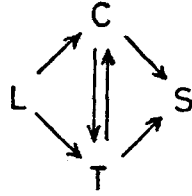


Ayrıca, toplam oluşma hızına göre etiketlenmiş metil stearatın meydana gelme hızını ölçerek, daha realistik bir yüzey reaksiyonu için aşağıdaki şemayı ileri sürdüler.



Burada, metil linoleatın doğrudan doğruya metil stearata dönüşmesinin reaksiyon başlarında etiketlenmiş metil stearatın varlığını açıkladığını ve metil linoleatın, trans-metil oleatın oluşmasına relatif etkisinin cis-metil oleatından 5 misli daha büyük olduğu sonucuna vardılar.

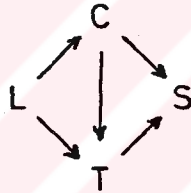
Hashimoto ve arkadaşları (61), (2.4) nolu şemanın yerine (2.9) nolu şemanın pamuk tohumu yağının hidrojenasyonuna uygulanabileceğini gösterdiler. Burada C ve T, cis- ve trans- formları temsil etmektedir.



(2.9)

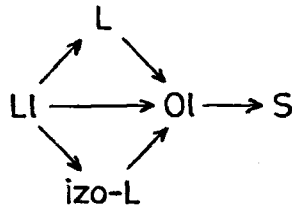
Yukarıdaki şemanın kinetik adımlarının her biri için 0.5 ci dereceden bir kinetiğe sahip olduğunu ve bunların hidrojene göre 1 olan reaksiyon derecesi için metil oleatın cis- ve trans- izomerlerinin hidrojenasyonuna ait olduğunu ileri sürdüler.

Yermakova ve Umbetov (62) aşağıdaki şemaya göre hem kimyasal reaksiyonu, hem de kütle transferini açıklamıştır.



(2.10)

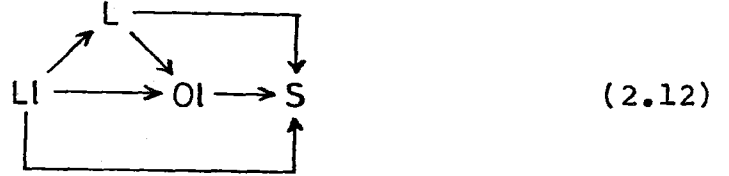
Bailey (63), aşağıda görülen daha karışık bir reaksiyonu ileri sürdü ve burada birinci dereceden tersinmez reaksiyonları dikkate aldı.



(2.11)

Mounts ve Dutton (64), sekiz değişik metal katalizörleri ile metil linolenatın buhar fazlı hidrojenasyonunu incelediler ve (2.11) nolu şemanın deneysel verilerine tama-

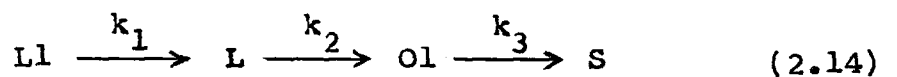
men uymadığını ve yetersiz olduğunu ileri sürdüler. Bunun için aşağıdaki şemayı önerdiler.



Magnusson (65), buhar fazındaki hidrojenasyon çalışmalarında metil linolenatın hidrojenasyonu için aşağıda görülen şemanın uygulanabileceğini gösterdi.

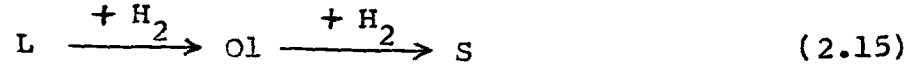


Albright (66), bütün bunlardan daha basit bir reaksiyon modelini ortaya attı. Bir çifte bağ hidrojenlendiği zaman, trien (linolenik asid) çeşitli dienler (izolinoleik asidler) verdiği için ve dienlerin karışımının hidrojenasyon hızlarındaki çok az farktan dolayı, bütün bunlar tek bir terimde toplandı. Üstelik, oleik asidi doğrudan doğruya oluşturması için linolenik aside 2 mol hidrojen katıldığından, atlamalı bir reaksiyon modelinden çıkarıldı ve meydana gelen geometrik ve pozisyonel izomerlerin hemen hemen aynı reaktiviteye sahip olduğundan dolayı, Albright aşağıda görülen reaksiyon modelini ileri sürdü.



2.7.3. BİTKİSEL YAĞLARIN HİDROJENASYON KİNETİĞİ

Sıvı bitkisel yağlarda bulunan birden fazla çifte bağlı asidlerin hidrojenasyonu ardışık bir reaksiyon olup selektiftir. Örneğin, linoleik asid esteri (L) ve oleik asid esteri (Ol) şeklinde gösterilirse,



reaksiyonu yazılabilir. Burada, (L) nin tamamı tükeninceye kadar, stearik asid (S) oluşması hemen hemen durmuş vaziyette-
dir.

Araştırmacıların çoğu, hidrojenasyon sırasında yağ asidi bileşimi değişikliklerini açıklayabilmek için birinci dereceden kinetiği kullandılar (51). Birinci dereceden kinetik:

$$- \frac{dL}{dt} = k_L L \quad (2.16)$$

$$\frac{dOl}{dt} = k_L L - k_{Ol} Ol \quad (2.17)$$

$$- \frac{dL}{dOl} = \frac{k_L L}{k_L L - k_{Ol} Ol} = \frac{sL}{sL - Ol} \quad (2.18)$$

Burada, $s = \frac{k_L}{k_{Ol}}$ olup k_L , linoleik asidin hız sabiti ve k_{Ol} de oleik asidin hız sabitidir.

Böylece sonuçta,

$$\frac{dL}{d\alpha} = \frac{sL}{Ol + sL} \quad (2.19)$$

$$\frac{dOl}{d\alpha} = \frac{Ol - sL}{Ol + sL} \quad (2.20)$$

elde edilir. Burada α , ortalama çifte bağ sayısıdır.

Langmuir kinetiği:

Böyle bir kinetik için aşağıdaki açıklamalar gereklidir.

I. Hidrojen adsorpsiyonu ve substrat adsorpsiyonu rekabet halinde dağılır.

II. Hidrojenle kaplanmış alan çok azdır.

III. Hızın θ_H^2 ile doğru orantılı olduğu kabul edilir ve bu nedenle P_{H_2} ye yaklaşık eşit olur. Burada θ_H , hidrojen ile adsorplanan yüzey kesri ve P_{H_2} de hidrojen basıncıdır.

Langmuir kinetiğine göre,

$$-\frac{dL}{dt} = \frac{k_L K_L L}{1 - K_L L - K_{Ol} Ol} \quad (2.21)$$

$$\frac{dOl}{dt} = \frac{k_L K_L L - k_{Ol} K_{Ol} Ol}{1 - K_L L - K_{Ol} Ol} \quad (2.22)$$

$$\frac{dOl}{dL} = \frac{k_{Ol} K_{Ol} Ol - k_L K_L L}{k_L K_L L} = \frac{Ol - sL}{sL} \quad (2.23)$$

Burada, $s = \frac{k_L K_L}{k_{Ol} K_{Ol}}$ olarak alınmıştır.

Böylece, değişken olarak α 'nın alınması ile bu sistem birinci dereceden kinetiğe benzemiş olur (K_L , linoleik asidin denge sabiti ve K_{O_1} ise oleik asidin denge sabitidir).

Langmuir modeline göre reaksiyon hızı:

DeneySEL hız, hidrojenasyon sırasında hidrojen gazı değişiklikleri (P_H) saptanarak, P_H 'a göre hızın birinci dereceden olduğu kabul edilir.

$$\text{Reaksiyon hızı} = \frac{dH_2}{dt} = - \frac{2dL}{dt} - \frac{dO_1}{dt} = \frac{k_L K_L L + k_{O_1} K_{O_1} O_1}{1 + K_L L + K_{O_1} O_1} P_H \quad (2.24)$$

Burada sabit hidrojen gazı basıncı dikkate alınmayıp

$P_H = \frac{k_L}{k_{O_1}}$ ve $s = \frac{k_L K_L}{k_{O_1} K_{O_1}}$, (2.24) nolu denklemde yerine koyulursa

$$\text{Reaksiyon hızı} = \frac{sL + O_1}{\frac{1}{K_{O_1}} + \frac{s}{P_H} L + O_1} \quad (2.25)$$

olarak yazılabilir.

Doymamış yağ asitlerinin hidrojenasyonu için (2.14) nolu reaksiyon modeline göre birinci dereceden tersinmez kinetik hız denklemleri,

$$\frac{dL}{dt} = - k_1 L \quad (2.26)$$

$$\frac{dL}{dt} = -k_2L + k_1Ll \quad (2.27)$$

$$\frac{dOl}{dt} = -k_3Ol + k_2L \quad (2.28)$$

şeklinde gösterilebilir. Bu differansiyel denklemlerin çözümleri,

$$Ll = Ll_0 e^{-k_1 t} \quad (2.29)$$

$$L = Ll_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + L_0 e^{-k_2 t} \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} Ol &= Ll_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \left(\frac{k_2}{k_3 - k_1} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t}) \\ &\quad - Ll_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \left(\frac{k_2}{k_3 - k_2} \right) e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t} \\ &\quad - L_0 \left(\frac{k_2}{k_3 - k_2} \right) (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}) + Ol_0 e^{-k_3 t} \end{aligned} \quad (2.31)$$

olarak bulunur (67). Burada, Ll_0 , L_0 ve Ol_0 sırası ile linolenik, linoleik ve oleik asidlerin başlangıç konsantrasyonlarıdır. Ll , L ve Ol ise t anındaki linolenik, linoleik ve oleik asid konsantrasyonlarıdır. Yalnız burada mol ve ağırlık

yüzdeleri hemen hemen eşit olduğu için, konsantrasyon olarak ağırlık yüzdeleri kullanılabilir. k_1 , k_2 ve k_3 hız sabitleridir, t ise zamandır.

2.7.4. BİTKİSEL YAĞLARIN HİDROJENASYONUNDA SELEKTİVİTE

Bitkisel yağlarda değişik yağ asidlerinin bulunması, hidrojenasyon sırasında farklı reaksiyonların aynı anda gerçekleşmesine neden olur. Bunlar değişik yağ asidlerinin hidrojenasyonu, cis- trans izomerizasyonları ve çifte bağların do-yurulması reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlardan bazıları uygulanan şartlarda oluşan bir ürünün diğerine kıyasla daha fazla miktarda meydana gelmesi nedeniyle daha hızlı veya daha yavaş gerçekleşirler. Bu reaksiyonların hızları da hidrojenasyon reaksiyonunun selektivitesini belirler.

Reaksiyon hızlarının oranları $SR = k_2/k_3$ (selektivite oranı) ve $L1SR = k_1/k_2$ (linolenik asidin selektivite oranı) dır (67). SR , trigliserid içindeki linoleik asidin oleik aside, oleik asidin stearik aside dönüşmesinden kaç defa daha hızlı olduğunu ifade eder. $L1SR$ ise linolenik asidin linoleik aside, linoleik asidin oleik aside dönüşmesinden kaç defa daha hızlı olduğunu ifade eder.

Pratik bir hidrojenasyon boyunca, SR tamamen sabit değildir, ama eğer sabit olduğu kabul edilirse, kompozisyonel değişikliklerin iyi bir açıklaması olur (25).

$SR = 0$ ise, bütün moleküller stearik aside doğru reaksiyona girerler. Düşük sıcaklık ve yüksek basınçta platin katalizörlerinin kullanılması bu reaksiyonu gerçekleştirir.

$SR = 1$ ise, oleik ve linoleik asidin eşit reaksiyonu vardır.

$SR = 2$ ise, herbir çifte bağın eşit reaksiyonu olup, linoleik asid oleik asidin iki katı kadar olan bir hızla reaksiyona girer.

$SR = 50$ ise, linoleik asid oleik asidden 50 katı daha hızla reaksiyona girer. İyi bir nikel katalizörü bu SR'yi verebilir.

$SR \gg 50$ ise, hiçbir oleik asid hidrojenlenmeden önce bütün linoleik asid reaksiyona girer.

Katalizörlerin ve hidrojenasyon şartlarının değerlendirilmesi için SR ve LLSR çok işe yaradığı halde, hesaplanan değerler sabit değildir. Hesaplama birinciden bir reaksiyona göre yapıldığı için, eğer reaksiyon pseudo birinciden kinetiğe tamamen uymazsa, SR değeri bütün hidrojenasyon boyunca değişebilir. Bazı şartlar altında heterojen katalitik reaksiyonlar başka dereceden kinetiğe sahip olabildiği için, SR bütün reaksiyon boyunca değişebilir (67).

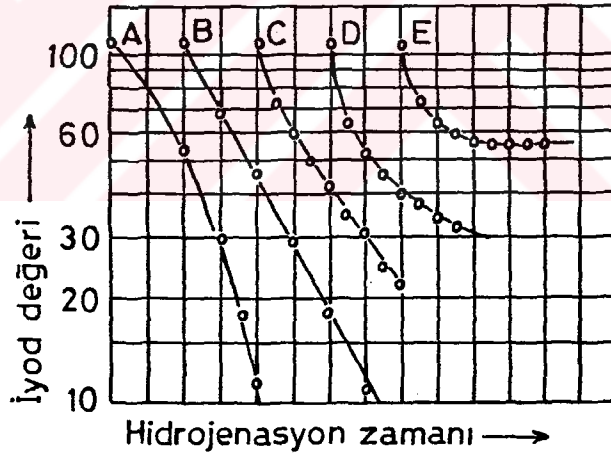
Reaksiyon için düşünülen model, hidrojenasyon sırasında oluşan bütün izomerleri göz önünde tutmaz. Linolenik asid çok aralıklı iki çifte bağlı dien izomerlerini oluşturabilir. Bu izomerler bir monoen gibi hidrojenlenecek, ama bir dien olarak analiz edilecektir (66). Üstelik, belki de sayısız pozisyonel ve geometrik monoen ve dien izomerleri aynı hızla hidrojene olmaz. Bu nedenle, reaksiyon sırasında meydana gelen bütün izomerlerin hidrojenasyonu için bütün hız sabitlerinin

ortalaması olduklarından dolayı, bütün reaksiyon hız sabitleri reaksiyon sırasında değişebilir (67).

2.7.5. REAKSİYON DERECEŚİ VE REAKSİYON HIZLARI

Pek çok şartlar altında, herhangi bir anda hidrojenasyon hızının yağın doymamışlığı ile orantılı olduğu hidrojenasyon, unimoleküler bir reaksiyon karakterine sahip olacaktır. Bununla birlikte, reaksiyon karakteri çeşitli hidrojenasyon şartlarından belirgin olarak etkilenir.

Pamuk tohumu yağının tipik hidrojenasyon eğrileri, yağın iyod değerinin logaritması ile hidrojenasyon zamanına karşı grafiği çizilmiş olan Şekil 2.10'da görölmektedir (67).



Şekil 2.10 Pamuk tohumu yağına ait hidrojenasyon eğrileri.

Burada gerçek bir unimoleküler veya birinci dereceden bir reaksiyon B eğrisinde olduğu gibi, düzgün bir doğru verir. Aşağı yukarı 149°C in altında, normal veya düşük sıcaklıklarda, basınç, karıştırma ve katalizör konsantrasyonunun ortalama şartları altında, çoğu kez B eğrisine benzer eğriler

elde edilir. Sıcaklıktaki bir artış daha sonraki aşamalara nazaran hidrojenasyonun ilk aşamalarını büyük ölçüde hızlandırdığı için, yani oleik asidin stearik aside dönüşmesinden ziyade, linoleik asidin oleik aside dönüşmesini daha çok hızlandırdığı için, daha yüksek sıcaklıklarda hidrojenasyon eğrisinin şekli C eğrisininkine benzer. A eğrisi olması halinde, hidrojenasyon hemen hemen lineer bir hıza yaklaşır.

D eğrisi çok yüksek sıcaklıktaki bir hidrojenasyonun, çok düşük bir katalizör konsantrasyonlu hidrojenasyonun veya reaksiyon sırasında yavaş ilerleyen katalizör zehirlenmesine yol açan şartlar altındaki hidrojenasyonun karakteristiğidir.

E eğrisi reaksiyonların ileri aşamaları sırasında hemen hemen tamamen etkisiz olan, kendi kendine zehirlenmiş bir nikel sülfat katalizörü ile yapılan bir hidrojenasyonu gösterir. Çabuk katalizör zehirlenmesine yol açan şartlar altında da aynı eğriler elde edilir.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. DENEYLERDE KULLANILAN MADDELER

3.1.1. BİTKİSEL YAĞ

Deneylerde kullanılan ayçiçek yağı rafine, vinteri-ze, yemeklik sıvı bir yağ olup piyasadan temin edilmiştir. Bilindiği gibi yağların kimyasal rafinasyonu degumming (sakı-zımsı, yapışkan maddelerin uzaklaştırılması), nötralizasyon, ağartma ve deodorizasyon (koku giderme) işlemlerinden ibaret-tir.

Ayçiçek yağının iyod değeri Wijs metoduna göre (135) bulunmuş ve yüzde yağ asidi bileşimleri Gaz-Likid Kromatogra-fisi analizi sonucunda elde edilmiştir. Sonuçlar aşağıda ve-rilmiştir.

Tablo 3.1 Sıvı ayçiçek yağının yüzde yağ asidi bileşimi.

İ.D.	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
135	3.8	20.0	68.0	0.2

3.1.2. KİMYASAL MADDELER

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, çoğunlukla Merck firmasına aittir. Bu maddeler herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan doğrudan doğruya alınmıştır.

Kullanılan kimyasal maddeler:

Demir (II) klorür: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (% 98, Hopkin and William Ltd.).

Amonyum klorür: NH_4Cl (% 98, Merck).

Potasyum siyanür: KCN (% 98, Merck).

Hidroklorik asid: HCl (% 37, Merck).

Difenil amin: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-NH}$ (% 98, Merck).

İyod triklorür: ICl_3 (% 97, Merck).

Asetik asid: CH_3COOH (% 99, Merck).

Karbon tetra klorür: CCl_4 (% 99, Merck).

Potasyum iyodür: KI (% 98, Merck).

n-heksan: C_6H_{14} (% 98, Merck).

Hidrojen gazı tübü: H_2 (% 99, Habaş).

3.1.3. KATALİZÖRLER

Heterojen hidrojenasyona ait nikel katalizör Harshaw firmasından temin edilmiştir. Bu katalizörün bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

Nikel miktarı: % 22 ± 1 .

Destek olarak kullanılan madde miktarı: % 5.

Kimyasal karakteri: Tamamen sertleştirilmiş hidrojene soya fasülyesi yağı ile korunan metalik nikel ve nikel oksid gibi inert maddeleri içerir.

Gözenekleri: 20-70 nm arasındadır.

Biçimi: Zerrecikler halinde katı.

Rengi: Gri-siyah.

Kokusu: Yok.

Fiziksel durumundaki değişiklik: 55°C da yağ ile karışabiliyor.

Kütlesel yoğunluğu: 0.6-0.8 gr/cm³.

Suda çözünürlüğü: Yok.

pH (gr/lt suda): 7.

Homojen hidrojenasyona ait demir içeren katalizör-ler laboratuvar şartlarında hazırlanmıştır. Bunlar kompleks bileşikler halinde bulunan amonyum ferro klorür, potasyum ferro siyanür ve difenil amino ferro klorür gibi katalizörlerdir. Ayrıca, metalik toz halinde demir alınarak heterojen hidrojenasyon yapılmıştır.

3.2. CİHAZ VE METODLAR

3.2.1. GAZ-LİKİD KROMATOĞRAFİSİ

Gaz-likid kromatografisi, analiz edilecek nümunenin buharlaştırılması, taşıyıcı gaz ile sürüklenerek bir kolondan geçirilirken bileşenlerine ayrılması ve bileşenler kolonu ayrı ayrı terkederken, zamanın bir fonksiyonu olarak dedektör tarafından tespit edilmesi prensibine dayanır. Böylece dedektörden milivolt (mV) olarak gelen voltaj farkı sinyalleri, bir kaydedici ile zamana karşı çizilebildiği gibi, bir integratör yardımı ile bileşenlerin yüzdeleri, yüzde alan şeklinde doğrudan doğruya elde edilebilir.

Bir gaz-likid kromatografisi temel olarak aşağıdaki ünitelerden ibarettir.

I. GAZLAR:

Taşıyıcı gazlar ve dedektör gazları olarak ikiye ayrılırlar. Taşıyıcı gaz olarak azot, helyum ve argon gibi inert gazlar kullanılır. Bunlardan amaca uygunluğu, ucuz ve kolay

bulunması sebebiyle azot gazı tercih edilir. Helyum ve argon ise genellikle gaz analizlerinde kullanılırlar. Taşıyıcı gazlar doğrudan doğruya enjeksiyon blokuna girerler. Dedektör gazları ise sadece dedektöre girerek yanmayı sağlarlar. Bu amaçla hidrojen ve kuru hava kullanılır.

II. ENJEKSİYON BLOKU:

Enjeksiyon bloku hemen kolonun altında olup, içinde enjektör iğnesinin delip geçtiği silikon lastiğinden bir disk vardır. Bu bölümün asıl görevi, enjekte edilen nümunenin burada buharlaştıktan sonra kolona girmesidir. Bu sebeple buharlaşmayı sağlayacak sıcaklığın ayarlanması için bir ısıtma ve kontrol tertibatı vardır. Enjeksiyon için ise 1-10 µl hacimli enjektörler kullanılır.

III. KOLONLAR:

Genel olarak normal dolgulu kolonlar (1/4" veya 1/8" çapında, 1.5-2.0 m boyunda) veya kapiler kolonlar (0.35-0.50 mm çapında ve 12.5-50.0 m arasında değişen boylarda) olmak üzere iki türdür.

Dolgulu kolonlarda kullanılan dolgu maddeleri imalatçı firmalar tarafından piyasaya sürülmekte olan silikat türünden, inert yapıda ve belirli tane büyüklüğünde maddelerdir. Örnek olarak Chromosorb W, Anakron A, Diatomite C verilebilir.

Katı dolgu maddelerine emdirilerek kullanılan sıvı fazlarda ise aranan özellikler, kimyasal inertlikleri ve yüksek sıcaklıkta bozunmamalarıdır. Bunlar da polar ve apolar sıvı fazlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Polar sıvılar polar

maddelerin, apolar sıvılar apolar maddelerin ayrılmasında kullanılır. Genel olarak kullanılan sıvı fazlarda polietilen glikoller, apiezonlar, poliesterler, hidrokarbon fraksiyonları örnek verilebilir.

Kapiler kolonlar ise yüksek ayırma gücüne sahiptirler. Bu kolonlarda dolgu maddesi yoktur ve aktif madde olan sıvı faz, kapiler kolonun iç cidarlarına adsorbe ettirilmiştir.

IV. DEDEKTÖR:

Temel olarak üç tip dedektör vardır:

- a) Termal iletkenlik dedektörü (TCD, thermal conductivity detector).
- b) Alev iyonizasyon dedektörü (FID, flame ionization detector).
- c) Elektron yakalayıcı dedektör (ECD, electron capture detector).

Bunlardan en çok kullanılanı alev iyonizasyon dedektörüdür. Kolondan ayrışarak gelen bileşenler sırası ile dedektöre girer ve dedektöre dışardan giren hidrojen ve kuru hava ile yanarak oluşan gazlar dedektördeki bir yüksek voltaj aralığından geçer. Bu sırada iyonize olarak bir ilâve voltaj farkından oluşan sinyal meydana getirirler. Bu küçük sinyaller bir yükseltici(ampilifikatör)de yükseltilerek kaydedilebilecek seviyeye ulaşır ve nümune içindeki bileşenler sırası ile bu işlemden geçerek ayrı ayrı pikler halinde kaydedilir. Bu işlem kromatograftan aldığı sinyallerle bir integratör tarafından değerlendirilir ve yazıcıda kaydedilir.

Gaz-likid kromatografisinde önemli parametrelerden

birisi de sıcaklık olup, verilen nümuneye göre dedektör, enjeksiyon bloku ve kolon sıcaklığı ayarlanmalıdır. Örnek olarak kolon sıcaklığının arttırılması, alıkonulma zamanını azaltır ve bileşenler kolondan daha çabuk çıkar. Taşıyıcı gaz basıncının arttırılması da alıkonulma zamanını düşürür. Ancak yukarıdaki durumlarda pikler arasındaki ayırım azalabilir. Bu yüzden taşıyıcı gaz basıncının ve sıcaklığının optimum değerleri denenerek bulunur.

3.2.2. KULLANILAN GAZ-LİKİD KROMATOĞRAFİSİNİN ÖZELLİKLERİ VE ÇALIŞMA ŞARTLARI

Yapılan deneylerde yağ asidlerinin analizi için GC 6 AM Model (Shimadzu) kromatografi cihazı ve buna bağlı Chromjet (Spectra-Physics) integratör kullanılmıştır.

Dedektör olarak alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve Chromosorb W AW üzerinde % 10 DEGS (Di Etilen Glikol Süksinat) dolgu maddeli, 6'x 1/8" lik cam kolon kullanılmıştır.

Çalışma şartları:

Enjeksiyon bloku sıcaklığı: 195°C.

Kolon sıcaklığı: 180°C.

Dedektör sıcaklığı: 195°C.

Taşıyıcı gaz (azot) geçiş hızı: 25 ml/dk.

Hidrojen gazı geçiş hızı: 15 ml/dk.

3.2.3. KROMATOĞRAFİK ANALİZ İÇİN NÜMUNE HAZIRLANMASI

Herhangi bir yağ nümunesinin kromatografik analizinden önce, nümune içerisindeki yağ asidleri metil esterlerine dönüştürülerek cihaza enjekte edilir. Bu şekilde nümunenin

kromatografik analizi yapılabilir. Bunun için gerekli olan işlemler sırası ile şunlardır:

Potasyum Metilatın Hazırlanması:

-20°C veya -10°C da bulunan su banyosunda 197 ml metanol soğutulur. İçerisine 3.2 gr metalik potasyum konur ve çözülür. Bundan sonra elde edilen çözelti siyah bant filtre kâğıdından süzülerek, potasyum metilat çözeltisi hazırlanmış olur. Burada dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır ki bunlar, metalik potasyum gliserin içinde muhafaza edilmelidir. Tartma işlemi yapılırken hassas terazide çalışılmalıdır. Metalik potasyum bir pensle tutulup, makasla küçük parçalar halinde kesilmeli ve metanolün içerisine küçük parçalar halinde çok dikkatli bir şekilde atılmalıdır. Aksi halde patlamalar olabilir.

Kurutucu:

% 50 CaCl₂ ve % 50 Na₂SO₄ karıştırılarak hazırlanır.

İşlem:

Santrifüj tübüne 3 damla yağ alınır ve üzerine 0.7 ml potasyum metilat çözeltisi konup, 60°C daki bir sıcak su banyosunda 3 dk ağzı kapalı olarak çalkalanır. Bu esnada çözelti berraklaşır. Soğuk suyun altında tutulduğu zaman ise, berraklık kaybolur ve bulanık bir hale geçer. Böylece numunedeki yağ asidlerinin potasyum metilat sayesinde metil esterlerinin oluştuğu anlaşılır. Bundan sonra tüpteki çözeltiye, spatülün ucuyla iki kere kurutucu ve 0.4 ml heksan konur ve küçük bir bagetle karıştırılır. 5-10 dk santrifüj edilip, üst-

teki fazdan 1 µl nümune alınır ve cihaza verilir.

3.3. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI

3.3.1. DEMİR KATALİZÖRLERİ

Deneylerde dört çeşit demir katalizörü kullanılmıştır. Bunlar amonyum ferro klorür, potasyum ferro siyanür, difenil amino ferro klorür ve metalik demir tozudur. Bu katalizörler demirin kompleks bileşikleri olup (metalik demir tozu hariç), homojen hidrojenasyon amacı ile kullanılmıştır. Önce amonyum ferro klorür katalizörünün ve daha sonra diğerlerinin hazırlanması şöyledir.

a) Amonyum Ferro Klorürün Hazırlanması:

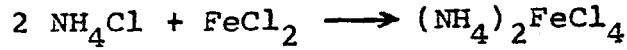
Gerekli maddeler: 4 gr amonyum klorür (NH_4Cl).

7 gr demir (II) klorür ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$).

% 95 lik etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Azot gazı ve dietil eter ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$).

Deneyin reaksiyonu:



Metod:

İki boyunlu bir balonda % 95 lik 15 ml etanolde 7 gr demir (II) klorür ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) yavaş yavaş ısıtılarak çözülür. Bu sırada balonun bir boynundan azot gazı verilir, diğerine de ucuna silikajelli boru takılmış bir geri soğutucu yerleştirilir. Ayrı bir kaptaki 10 ml alkolde 4 gr amonyum klorür çözülür. Demir klorür çözeltisi kaynamaya getirilir. Amonyum klorür çözeltisi yavaşça geri soğutucunun altındaki balona dökülür. Azot gazı tekrar geçirilir, demir klorür ve amon-

yum klorürden ibaret çözelti tam bir saat geri soğutucunun altında kaynatılır. Sıcak çözelti vakumda süzülmeden önce 5 ml dietil eterle üç kere yıkanır ve kuvvetli bir vakum ile emiş yapılarak kurutulur. Vakum desikatöründe muhafaza edilir. Demire göre % 80 lik bir verimle 6.5 gr amonyum ferro klorür elde edilir ve havayla fazla temas ettirilmeden hemen kullanılır.

b) Potasyum Ferro Siyanürün Hazırlanması:

Gerekli maddeler: 14 gr potasyum siyanür (KCN).

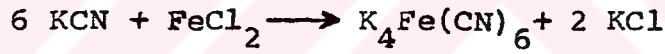
7 gr demir (II) klorür ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$).

% 95 lik etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Dietil eter ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$).

Azot gazı.

Deneyin reaksiyonu:



Metod:

İki boyunlu bir balonda % 95 lik 15 ml etanolde 7 gr demir (II) klorür ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) yavaş yavaş ısıtılarak çözülür. Bu sırada balonun bir boynundan azot gazı verilir, diğerine de ucuna silikajelli boru takılmış bir geri soğutucu yerleştirilir. Ayrı bir kaptaki 30 ml alkolde 14 gr potasyum siyanür çözülür. Demir klorür çözeltisi kaynamaya getirilir. Potasyum siyanür çözeltisi yavaşça geri soğutucunun altındaki balona dökülür. Azot gazı tekrar geçirilir, demir klorür ve potasyum siyanürden ibaret çözelti tam bir saat geri soğutucunun altında kaynatılır. Çözelti soğutulur ve süzüntü klorür

reaksiyonu göstermeyinceye kadar saf suyla yıkanır. Vakumda kurutulur ve vakum desikatöründe saklanır. Demire göre % 75 lik bir verimle 9.5 gr. potasyum ferro siyanür elde edilir ve havayla fazla temas ettirilmeden hemen kullanılır.

c) Difenil Amino Ferro Klorürün Hazırlanması:

Gerekli maddeler: 15 gr difenil amin ((C₆H₅)₂NH).

18 gr demir (II) klorür (FeCl₂ . 4 H₂O).

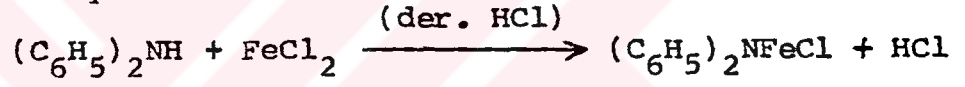
% 37 lik hidro klorik asid (HCl).

% 95 lik etanol (C₂H₅OH).

% 99 luk asetik asid (CH₃COOH).

Azot gazı.

Deneyin reaksiyonu:



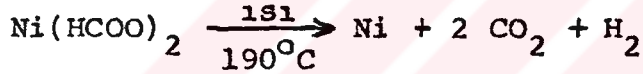
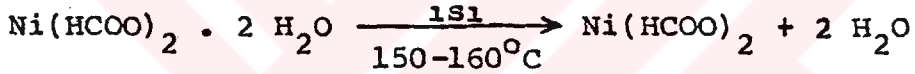
Metod:

İki boyunlu bir balonda % 95 lik 30 ml etanolde 18 gr demir (II) klorür (FeCl₂ . 4 H₂O) yavaş yavaş ısıtılarak çözülür. Bu sırada balonun bir boynundan azot gazı verilir, diğerine de ucuna silikajelli boru takılmış bir geri soğutucu yerleştirilir. Aynı bir kaptaki 40 ml alkolde 15 gr difenil amin çözülür. Demir klorür çözeltisi kaynamaya getirilir. Difenil amin çözeltisi yavaşça geri soğutucunun altındaki balona dökülür. Aynı zamanda 5 ml derişik hidro klorik asid eklenir. Azot gazı tekrar geçirilir, bütün çözelti tam bir saat geri soğutucunun altında kaynatılır. Çözelti soğutulur ve süzüntü klorür reaksiyonu göstermeyinceye kadar bol su ve biraz asetik asid ile yıkanır. Elde edilen katalizör 100°C da kurutu-

lur ve bir desikatörde saklanır. Demire göre % 70 lik bir verimle 16 gr difenil amino ferro klorür elde edilir ve havayla fazla temas ettirilmeden derhal kullanılır.

3.3.2. NİKEL KATALİZÖRÜ

Deneylerde kullanılan nikel katalizörü Harshaw firmasına ait olup, aşağıdaki metoda göre hazırlanmıştır (69). Nikel formatın pirolizi ile elde edilen katalizörün hazırlanması aşağıda görülen reaksiyonlara göre yapılır.



Bu metoda yağ indirgenme metodu (wet reduced method) denir. Çünkü, nikel format ve yağdan ibaret bir karışım içerisinde gerçekleştirilir. Bu nedenle, indirgenme sıvı bir fazda olacaktır. Reaksiyonlarda görüldüğü gibi, ilk reaksiyonda 2 mol kristal suyu olan nikel format elde edilir. Bu bileşik vakumda 150-160°C da kristal suyunu kaybeder. Kuru nikel format 190°C da bozunur ve yalnız nikel elde edilir. Bozunma sırasındaki yan ürünler ya bir vakumla, ya da taşıyıcı bir gaz olarak hidrojen ile ortamdan uzaklaştırılır. Elde edilen metalik nikel 250°C ye kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta, 1 ya da 2 saat tutularak aktif bir katalizör elde edilir. Elde edilen

katalizör, bu durumda piroforik (havayla temas edince tutuşabilir) olduğu için hidrojene soya fasülyesi yağı içerisinde muhafaza edilir. Bu metoda göre hazırlanan katalizör % 22 oranında nikel içermektedir.

3.4. İYOD DEĞERİNİN TAYİNİ

Bütün yağ numunelerinin iyod değeri Wijs metoduna göre bulunmuştur (68). İyod değeri doymamışlığın bir ölçüsü olup, 100 gr yağ numunesi tarafından absorbe edilen iyod gram miktarı olarak tarif edilir. Wijs metoduna göre, bir yağın iyod değerini şöyle tayin etmek mümkündür.

0.2-1.0 gr arasında tartılan bir yağ numunesi, 50 ml karbon tetraklorürde çözülür. Bir büretten tam 25 ml iyod monoklorür çözeltisi ilâve edilir. Kısa bir süre çalkalanır ve 1-2 saat karanlıkta bekletilir. Bu süre sonunda, 20 ml % 10 luk potasyum iyodür çözeltisi ve 150 ml saf su ilâve edilir. 0.1 N sodyum tiyosülfat ile titre edilir. İndikatör olarak nişasta çözeltisi kullanılır. Aynı şartlarda, bir de şahit deneme (yağ numunesi olmadan) yapılarak aşağıdaki formülle göre iyod değeri hesaplanır.

$$i.D. = \frac{1.269(b-a)}{e}$$

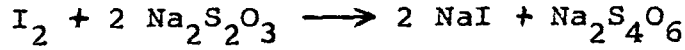
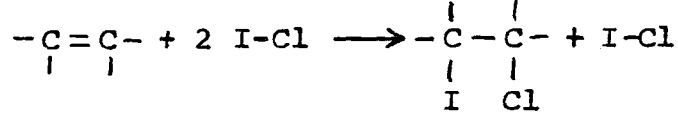
Burada, i.D.: İyod değeri,

b: Şahit için harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi (ml).

a: Nümune için harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi (ml).

e: Nümunenin ağırlığını (gr) gösterir.

Bu tayin sırasında meydana gelen reaksiyonlar:



İyod değeri tayininde kullanılan iyod monoklorür çözeltilisinin hazırlanması:

9 gr iyod triklorür, toplam 1000 ml olan 700 ml asetik asid ve 300 ml karbon tetraklorür karışımında çözülür. Bu çözeltiliden bir büretle 5 ml lik bir kısım erlenmayere aktarılır. Bunun üzerine 5 ml % 10 luk potasyum iyodür çözeltilisi ve 300 ml saf su ilâve edilir. Nişasta çözeltilisi kullanılarak 0.1 N ayarlı tiyosülfat çözeltilisi ile titre edilir. Sonra esas çözeltiliye 10 gr ince toz halindeki iyod ilâve edilir ve çözününceye kadar çalkalanır. Bu çözeltiliden alınan 5 ml lik bir kısım aynı şekilde tiyosülfat ile titre edilir.

Birinci titrasyon için harcanan tiyosülfat miktarı (ml), ikincininkinden en az 11/2 misli kadar olmalıdır. Çözeltili süzülür ve ya buzlu asetik asid, ya da buzlu asetik asid-karbon tetra klorür karışımı ile 0.2 N konsantrasyona kadar seyreltilir. Renkli ve ağzı sıkıca kapalı olan bir şişede muhafaza edilir. Bu şekilde hazırlanan iyod monoklorür çözel-

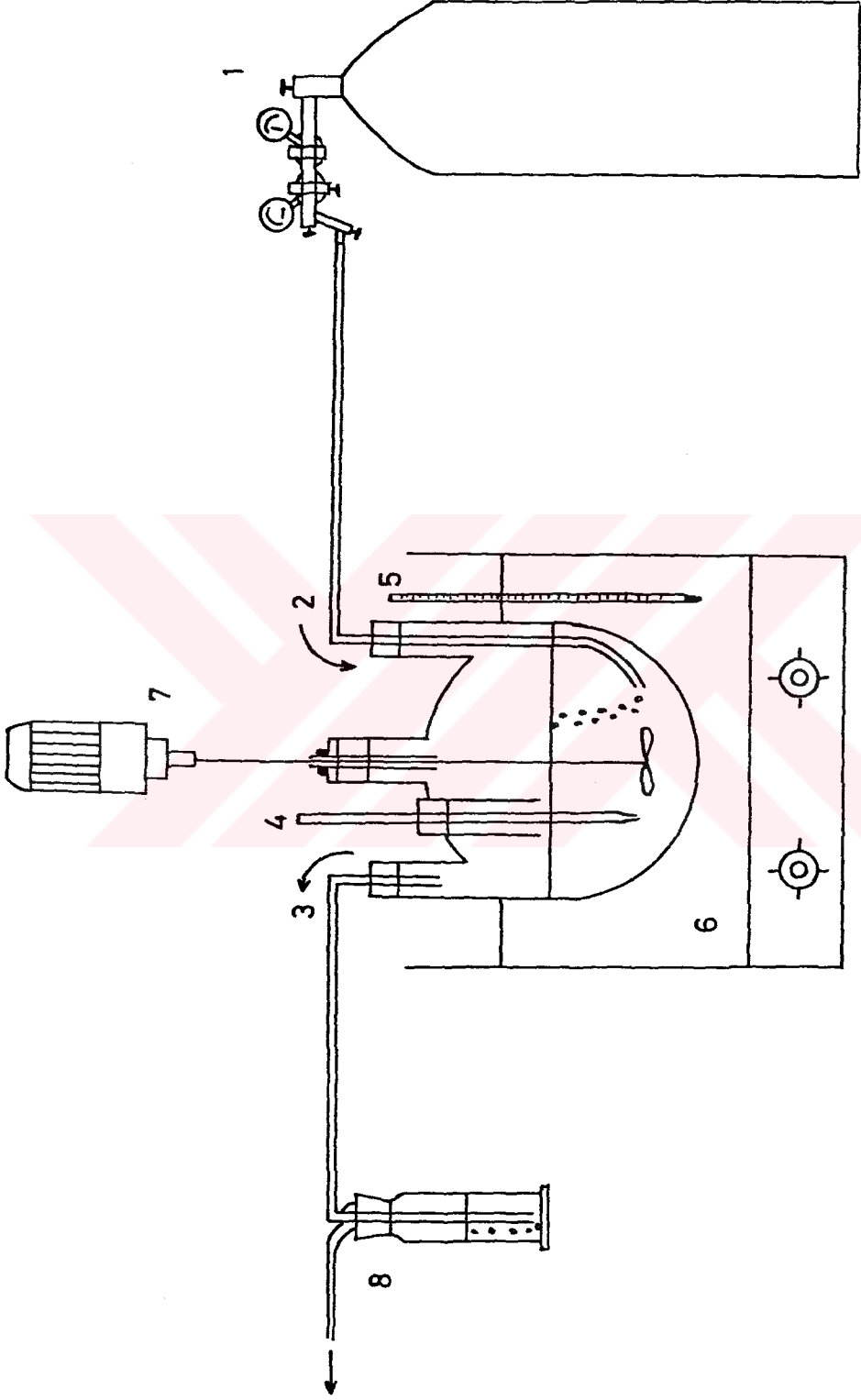
tisi, iyod değeri tayininde kullanılır.

3.5. HİDROJENASYON METODU

Ayçiçek yağının değişik katalizör ve sıcaklıklarda-ki herbir hidrojenasyonu Şekil 3.1'de görölen düzeneğe göre yapılmıştır.

Burada reaktör olarak 1 lt lik yuvarlak dipli, dört paralel boyunlu cam bir balon kullanılmıştır. Balonun ortadaki boynu diğer üç yan boyundan daha geniştir. Bu ortadaki boyundan mekanik karıştırıcının mili geçirilmiştir. Yalnız bu sırada karıştırıcı pervanesinin, balonun içerisine koyulan yağ nümunesinin iğine daldırılacak Şekilde yerleştirilmesine dikkat edilmiştir. Daha dar olan diğer üç boyundan birincisine gaz giriş borusu takılır. Bu boru balondaki reaksiyon karışımının dibine kadar girmeli ve balonun dibi yuvarlak olduğu için borunun ucu biraz eğik olmalıdır ki, gelen gaz alttan karbarcıklar çıkartarak karışımın hem daha etkili bir Şekilde hidrojenlenmesini sağlasın, hem de karıştırma işlemini daha düzenli bir hale getirsin.

İkinci boyuna, artık gazın çıkmasını sağlayan bir gaz çıkış borusu takılır. Bu çıkış borusu da bir gaz yıkama Őişesine benzer bir Őiřeye bağlanmıştır. Çünkü, reaksiyonun geręekleřmesiyle sabit basınçta gelen gazın basıncında azalma olacağından, hidrojenasyonun kontrol altında tutulmasında büyük faydası vardır. Yine bu Őiředen çıkan artık gaz dışarı atmosfere atılmıştır. Diğer üçüncü boyun ise hem nümune almak için, hem de bir termometre koyularak balonun içindeki sıcak-



Şekil 3.1 Hidrojenasyon düzeneği: 1. Hidrojen tüpü, 2. Gaz giriş borusu, 3. Gaz çıkış borusu, 4. Nümunne çekme pipeti, 5. Termometre, 6. Termostatlı yağ banyosu, 7. Mekanik karıştırıcı ve 8. Su kabından ibarettir.

lığı kontrol etmek için kullanılmıştır. Isıtma işlemi termostatlı bir yağ banyosu ile yapılmıştır. Deneyler sırasında sıcaklık istenilen derecede tutulabilmektedir. Karıştırma hızı 450 dev./dk olarak uygulanmıştır. Herbir hidrojenasyon için sabit bir hidrojen gazı basıncı (0.5 kg/cm^2) verilmiştir. Reaktör olarak kullanılan balonun içi atmosferik ortam olup, değişik sıcaklıklarda, değişik katalizör ve katalizör konsantrasyonlarında ayçiçek yağının hidrojenasyonu gerçekleştirilmiştir.

Hidrojenasyon işlemine başlamadan önce düzenek boş iken, borularda ve balondaki yabancı gazları uzaklaştırmak için hidrojen gazı verilmiştir. 500 gr ayçiçek yağı balona koyulup, hafif hafif karıştırılarak ısıtılır. Bu sırada yağın içerisindeki yabancı gazların uzaklaştırılması için 15 dk hidrojen gazı verilmiştir.

Yağın sıcaklığı 100°C a gelince, gerekli miktarda katalizör ilâvesi yapılır ve bu sıcaklıkta katalizörün yağa iyice karışmasını sağlamak için mekanik karıştırıcısının çalıştırılmasına devam edilir. Yarım saat kadar bir müddet sonunda, katalizör ve yağ karışımının sıcaklığı istenilen dereceye çıkarılmıştır. Yine bu esnada hafif hafif hidrojen gazı verilir ve istenilen sıcaklığa gelince 0.5 kg/cm^2 basınçta sabit bir şekilde gaz gönderilmiştir.

Hidrojenasyonlar 180°C da % 0.1 demir içeren amonyum ferro klorür, potasyum ferro siyanür, demir tozu, % 0.1 ve % 0.2 oranlarında demir içeren difenil amino ferro klorür ve 140, 160, 180, 200, 220 ve 240°C larda % 0.05 ve % 0.1 nikel

içeren katalizörler ile yapılmıştır. Hidrojenasyonların sonunda, katalizörler sıcak filtrasyon sayesinde yağdan geri alınabilmiştir. Bunun için siyah band filtrasyon kâğıdı kullanılmıştır.



BÖLÜM IV

DENEY SONUÇLARI

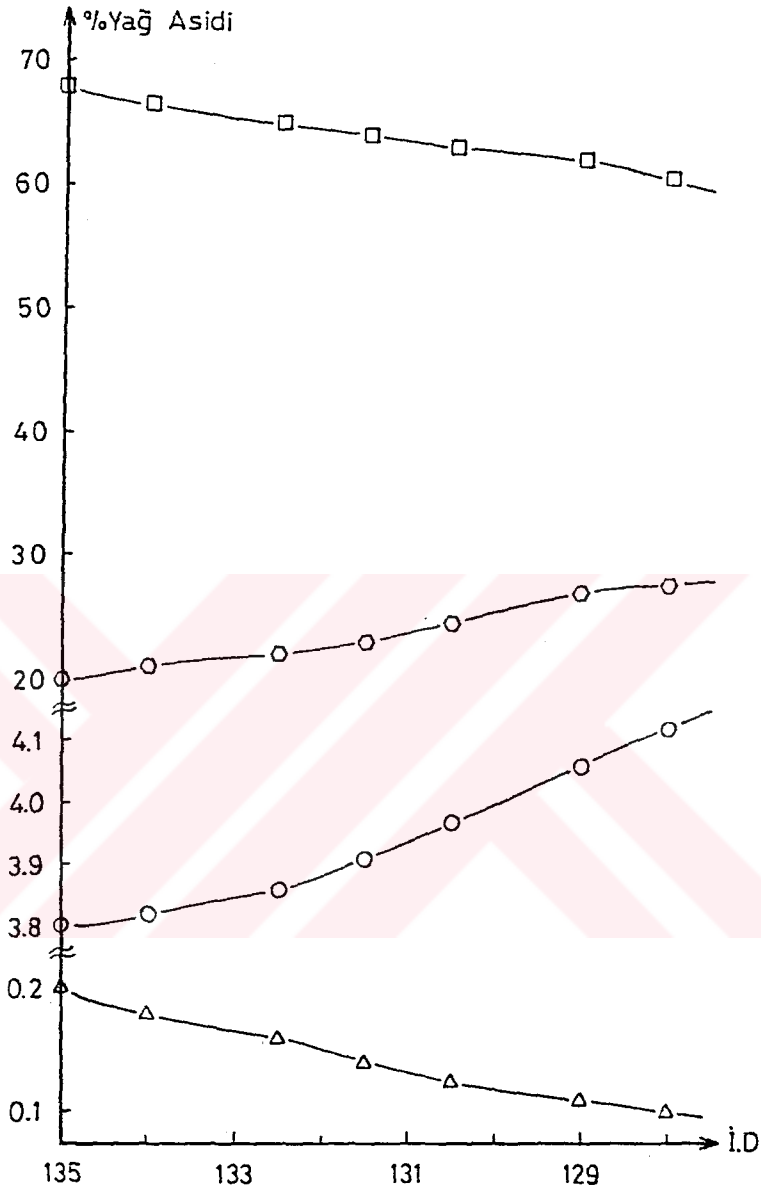
4.1. HİDROJENASYON SONUÇLARI İLE İLGİLİ KONSANTRASYON GRAFİKLERİ

4.1.1. DEMİR KATALİZÖRLERİ İLE YAPILAN HİDROJENASYONLAR

Yağa göre % 0.1 demir içeren amonyum ferro klorür, potasyum ferro siyanür ve metalik toz halindeki demir katalizörleriyle, % 0.1 ve 0.2 demir içeren difenil amino ferro klorür ile 180°C daki hidrojenasyonlara ait sonuçlar sırası ile Tablo 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'te verilmiştir. Bu sonuçlar ile ilgili yüzde yağ asitleri değişimi ve iyod değeri azalmaları da sırası ile Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'te görülmektedir.

Tablo 4.1 Yağa göre % 0.1 demir içeren amonyum ferro klorürle katalizlenen hidrojenasyonda % yağ asitleri ve İ.D. nin zamanla değişimi.

Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	134.0	3.82	21.00	66.50	0.177
40	132.5	3.86	22.00	65.00	0.158
60	131.5	3.91	23.00	64.00	0.140
80	130.5	3.98	24.50	63.00	0.124
100	129.0	4.06	26.88	61.82	0.110
120	128.0	4.12	27.31	60.56	0.098



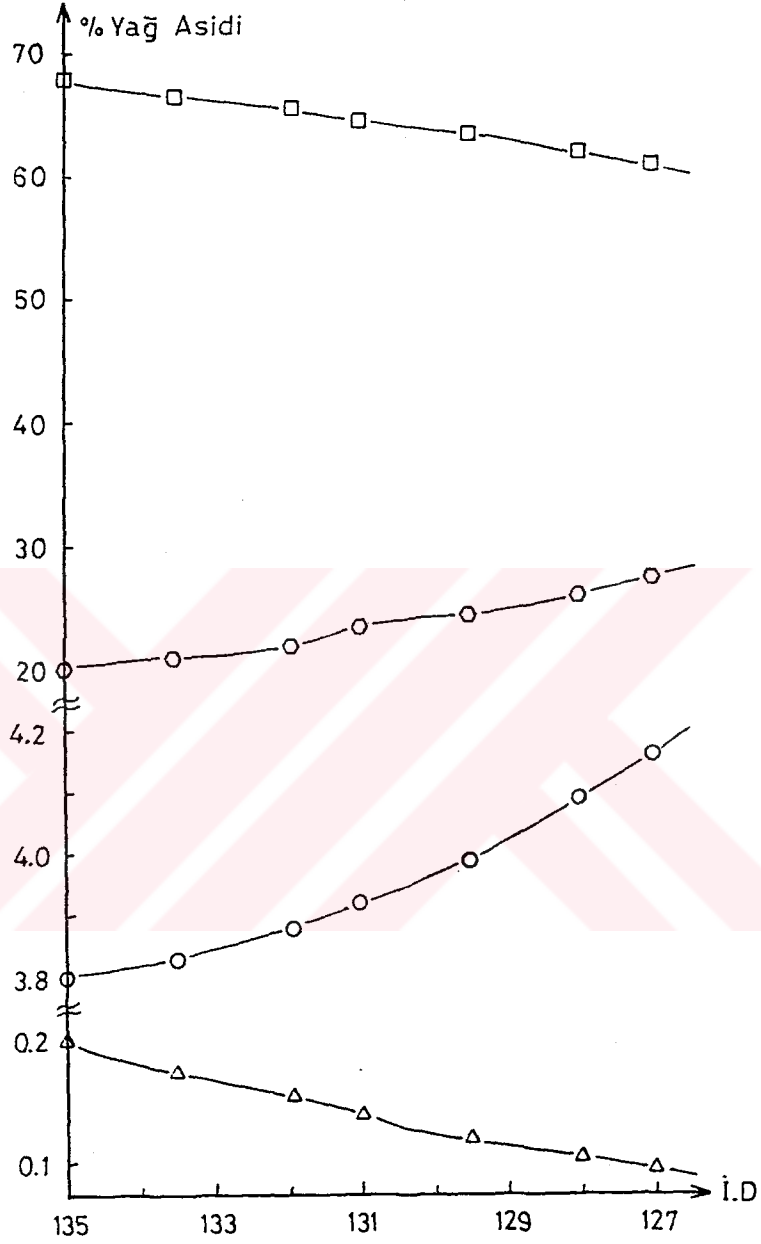
Şekil 4.1 Yağa göre % 0.1 demir içeren amonyum ferro klorürle katalizlenen hidrojenasyonda % yağ asidleri ve İ.D. nin zamanla değişimi (□ linoleik, ○ oleik, ○ stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).

Tablo 4.2 Yağa göre % 0.1 demir içeren potasyum ferro siyanürle katalizlenen hidrojenasyonda % yağ asitleri ve İ.D. nin zamanla değişimi.

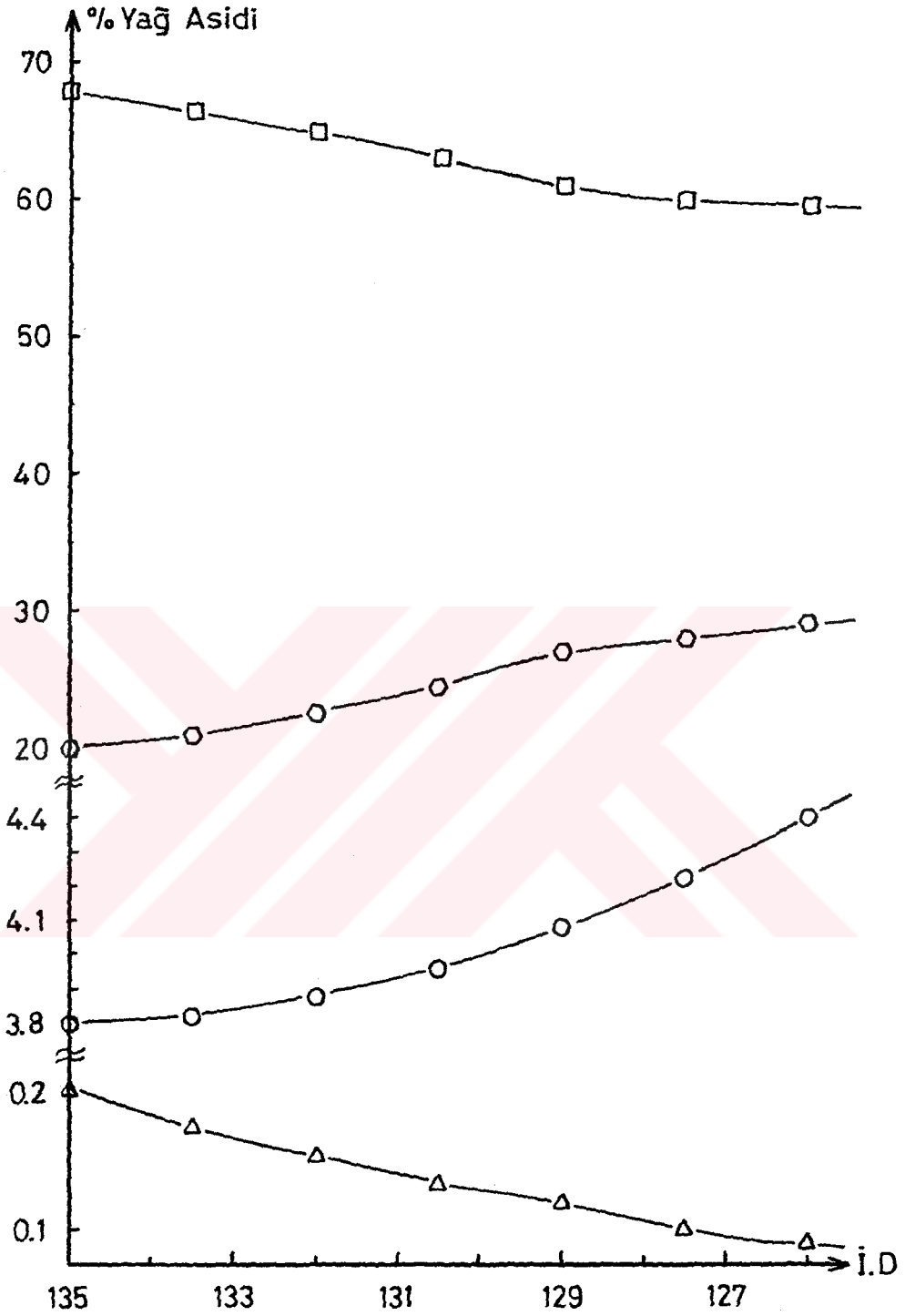
<u>Zaman</u> <u>(dk)</u>	<u>İyod</u> <u>Değeri</u>	<u>Stearik</u> <u>(C18:0)</u>	<u>Oleik</u> <u>(C18:1)</u>	<u>Linoleik</u> <u>(C18:2)</u>	<u>Linolenik</u> <u>(C18:3)</u>
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	133.5	3.83	21.00	66.50	0.176
40	132.0	3.88	22.00	65.50	0.156
60	131.0	3.92	23.50	64.50	0.137
80	129.5	3.99	24.50	63.50	0.120
100	128.0	4.09	26.00	62.00	0.106
120	127.0	4.16	27.50	60.94	0.094

Tablo 4.3 Yağa göre % 0.1 demir içeren metalik toz halindeki demirle katalizlenen hidrojenasyonda % yağ asitleri ve İ.D. nin zamanla değişimi.

<u>Zaman</u> <u>(dk)</u>	<u>İyod</u> <u>Değeri</u>	<u>Stearik</u> <u>(C18:0)</u>	<u>Oleik</u> <u>(C18:1)</u>	<u>Linoleik</u> <u>(C18:2)</u>	<u>Linolenik</u> <u>(C18:3)</u>
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	133.5	3.82	21.00	66.50	0.175
40	132.0	3.88	22.50	65.00	0.153
60	130.5	3.96	24.50	63.00	0.133
80	129.0	4.08	27.27	60.75	0.117
100	127.5	4.23	27.97	60.29	0.101
120	126.0	4.41	28.63	59.43	0.089



Şekil 4.2 Yağa göre % 0.1 demir içeren potasyum ferro siyanür ile katalizlenen hidrojenasyonda % yağ asidleri ve İ.D. nin zamanla değişimi (□ linoleik, O oleik, O stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).



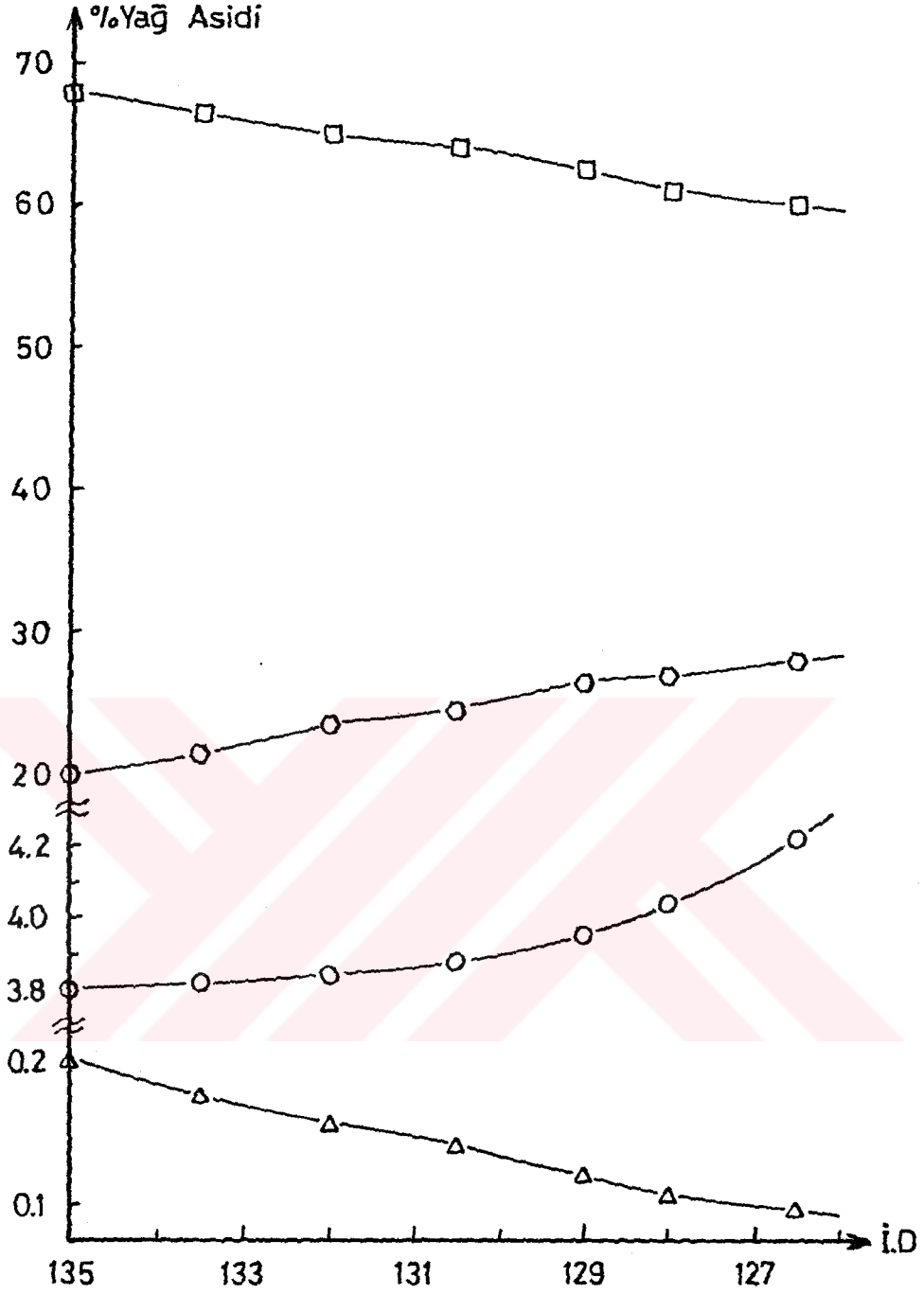
Şekil 4.3 Yağa göre % 0.1 demir içeren metalik toz halindeki dimerle katalizlenen hidrojenasyonda % yağ asitleri ve i.D. nin zamanla değişimi (□ linoleik, ○ oleik, ○ stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).

Tablo 4.4 Yağa göre % 0.1 demir içeren difenil amino ferro klorürle katalizlenen hidrojenasyonda % yağ asidleri ve İ.D. nin zamanla değişimi.

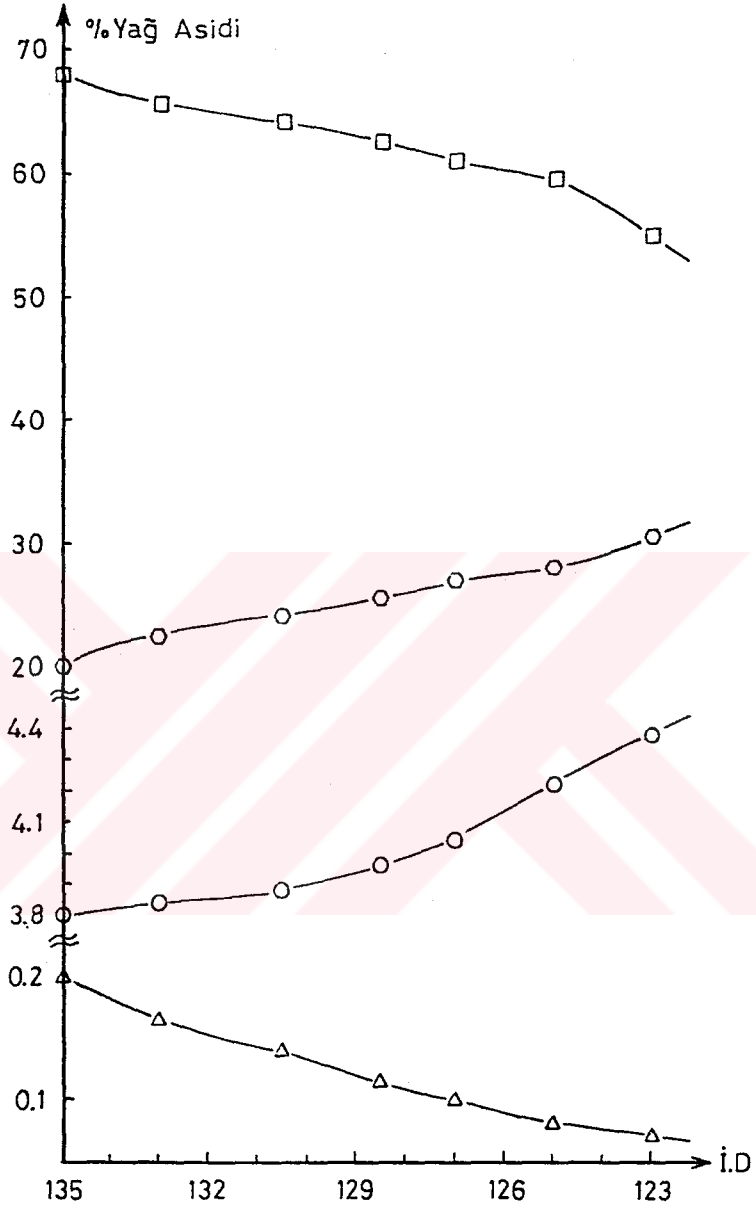
Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	133.5	3.82	21.50	66.50	0.176
40	132.0	3.84	23.50	65.00	0.156
60	130.5	3.88	24.00	64.00	0.137
80	129.0	3.95	26.61	62.44	0.120
100	128.0	4.03	27.04	61.29	0.106
120	126.5	4.22	27.57	60.11	0.094

Tablo 4.5 Yağa göre % 0.2 demir içeren difenil amino ferro klorürle katalizlenen hidrojenasyonda % yağ asidleri ve İ.D. nin zamanla değişimi.

Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	133.0	3.84	22.50	65.50	0.166
40	130.5	3.88	24.00	64.00	0.138
60	128.5	3.96	25.50	62.50	0.116
80	127.0	4.04	26.81	60.92	0.097
100	125.0	4.23	27.88	59.61	0.080
120	123.0	4.38	30.53	54.82	0.067



Şekil 4.4 Yağa göre % 0.1 demir içeren difenil amino ferro klorür ile katalizlenen hidrojenasyona ait yüzde yağ asidleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, O oleik, O stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).



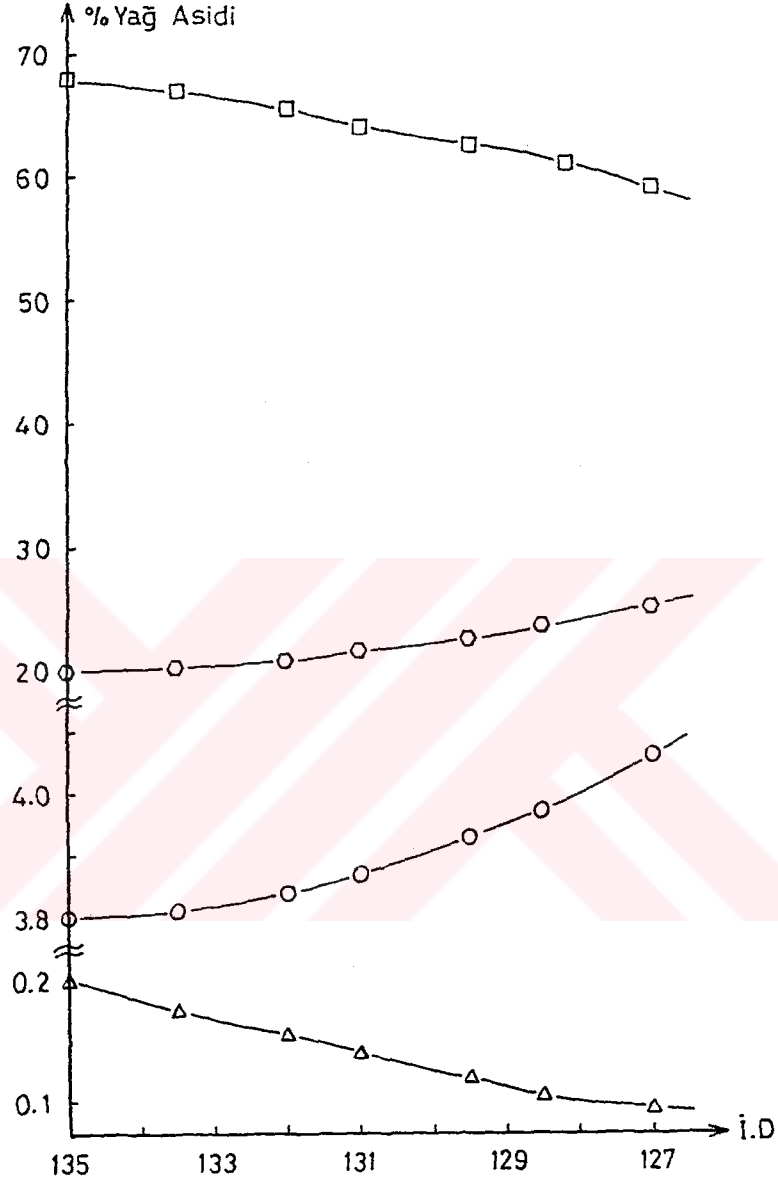
Şekil 4.5 Yağa göre % 0.2 demir içeren difenil amino ferro klorür ile katalizlenen hidrojenasyona ait yüzde yağ asitleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, O oleik, O stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).

4.1.2. NİKEL KATALİZÖRLERİ İLE YAPILAN HİDROJENASYONLAR

Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörler ile yapılan, 140, 160, 180, 200, 220 ve 240°C lardaki hidrojenasyonlara ait sonuçlar, sırası ile Tablo 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17'de verilmiştir. Bu sonuçlar ile ilgili yüzde yağ asitleri değişimi ve iyod değeri azalmaları da sırası ile Şekil 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17'de görülmektedir.

Tablo 4.6 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 140°C daki hidrojenasyonda % yağ asitleri ve i.D. nin zamanla değişimi.

Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	133.5	3.81	20.03	67.00	0.176
40	132.0	3.84	20.08	65.50	0.156
60	131.0	3.87	21.50	64.00	0.137
80	129.5	3.93	22.50	62.50	0.120
100	128.5	3.97	23.50	61.00	0.106
120	127.0	4.06	25.00	59.00	0.094



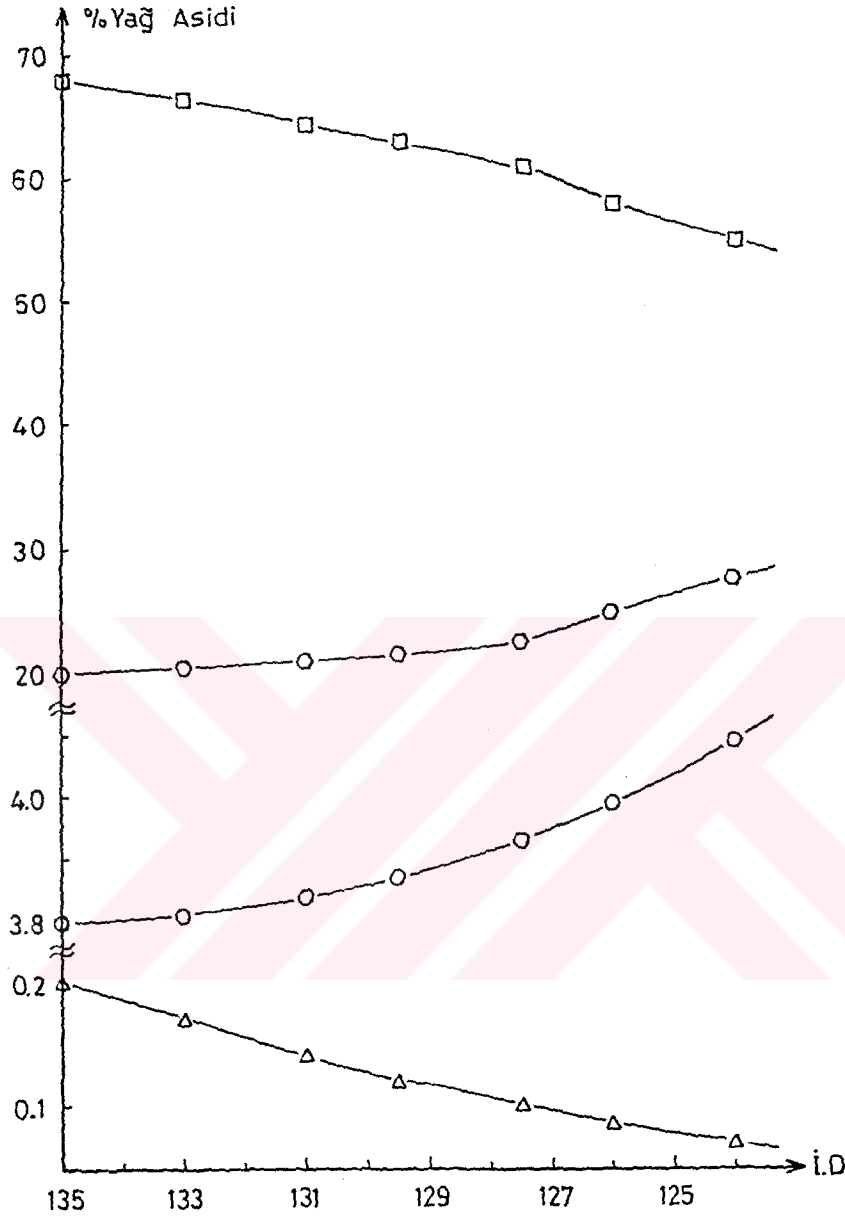
Şekil 4.6 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizör ile yapılan 140°C daki hidrojenasyona ait yüzde yağ asidleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, ○ oleik, ○ stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).

Tablo 4.7 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 160°C daki hidrojenasyonda % yağ asitleri ve İ.D. nin zamanla değişimi.

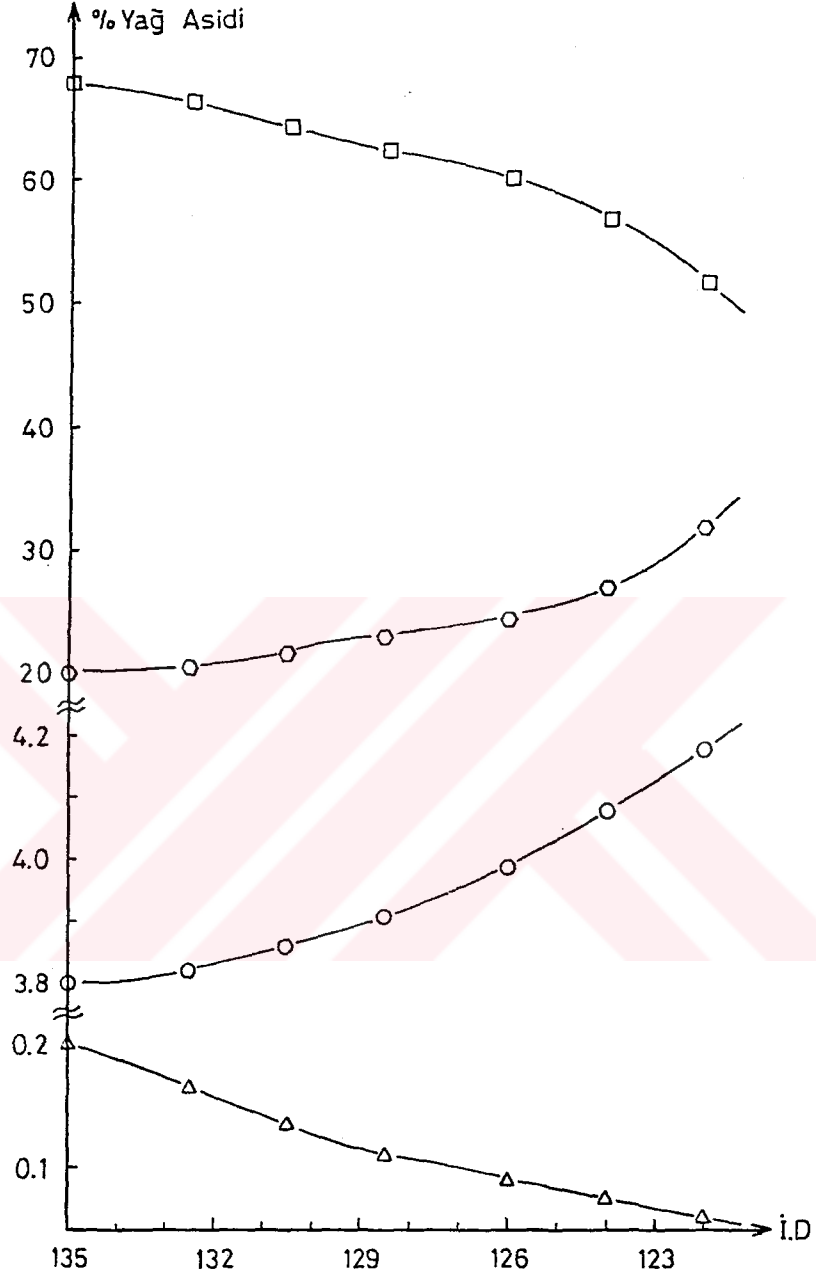
Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	133.0	3.81	20.50	66.50	0.169
40	131.0	3.83	21.00	64.50	0.142
60	129.5	3.86	21.50	63.00	0.120
80	127.5	3.91	22.50	61.00	0.101
100	126.0	3.98	25.00	58.00	0.085
120	124.0	4.09	27.50	55.00	0.072

Tablo 4.8 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 180°C daki hidrojenasyonda % yağ asitleri ve İ.D. nin zamanla değişimi.

Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	132.5	3.82	20.50	66.50	0.164
40	130.5	3.86	21.50	64.50	0.135
60	128.5	3.91	23.00	62.50	0.111
80	126.0	3.99	24.50	60.50	0.091
100	124.0	4.08	27.00	57.00	0.075
120	122.0	4.18	32.00	52.00	0.062



Şekil 4.7 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizör ile yapılan 160°C daki hidrojenasyona ait yüzde yağ asidleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, ○ oleik, ○ stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).



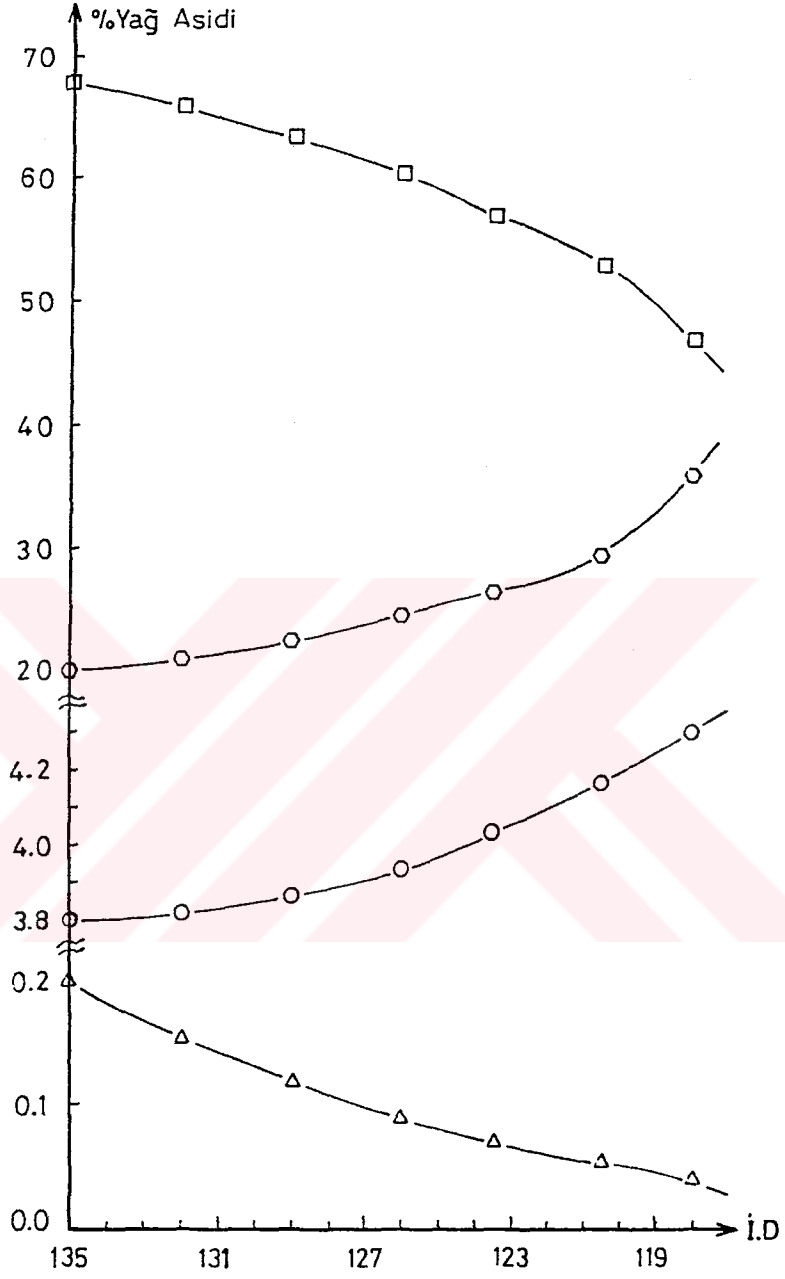
Şekil 4.8 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizör ile yapılan 180°C daki hidrojenasyona ait yüzde yağ asidleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, ○ oleik, ○ stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).

Tablo 4.9 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 200°C daki hidrojenasyonda % yağ asitleri ve İ.D. nin zamanla değişimi.

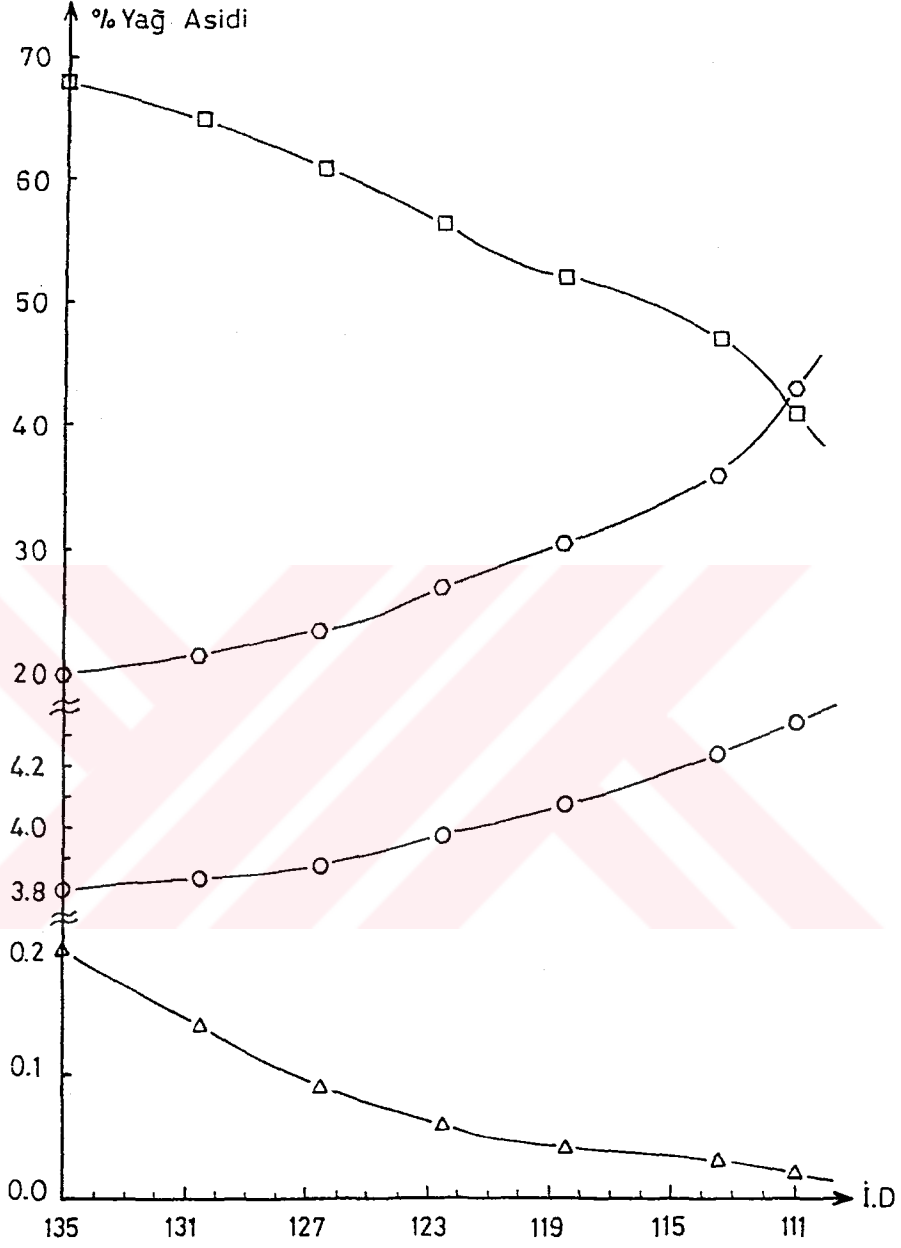
Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	132.0	3.82	21.00	66.00	0.154
40	129.0	3.87	22.50	63.50	0.118
60	126.0	3.93	24.50	60.50	0.090
80	123.5	4.03	26.50	57.00	0.070
100	120.5	4.17	29.50	53.00	0.053
120	118.0	4.29	36.00	47.00	0.041

Tablo 4.10 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 220°C daki hidrojenasyonda % yağ asitleri ve İ.D. nin zamanla değişimi.

Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	130.5	3.84	21.50	65.00	0.136
40	126.5	3.88	23.50	61.00	0.092
60	122.5	3.98	27.00	56.50	0.063
80	118.5	4.08	30.50	52.00	0.043
100	113.5	4.24	36.00	47.00	0.029
120	111.0	4.36	42.61	40.90	0.020



Şekil 4.9 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizör ile yapılan 200°C daki hidrojenasyona ait yüzde yağ asidleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, ○ oleik, ○ stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).



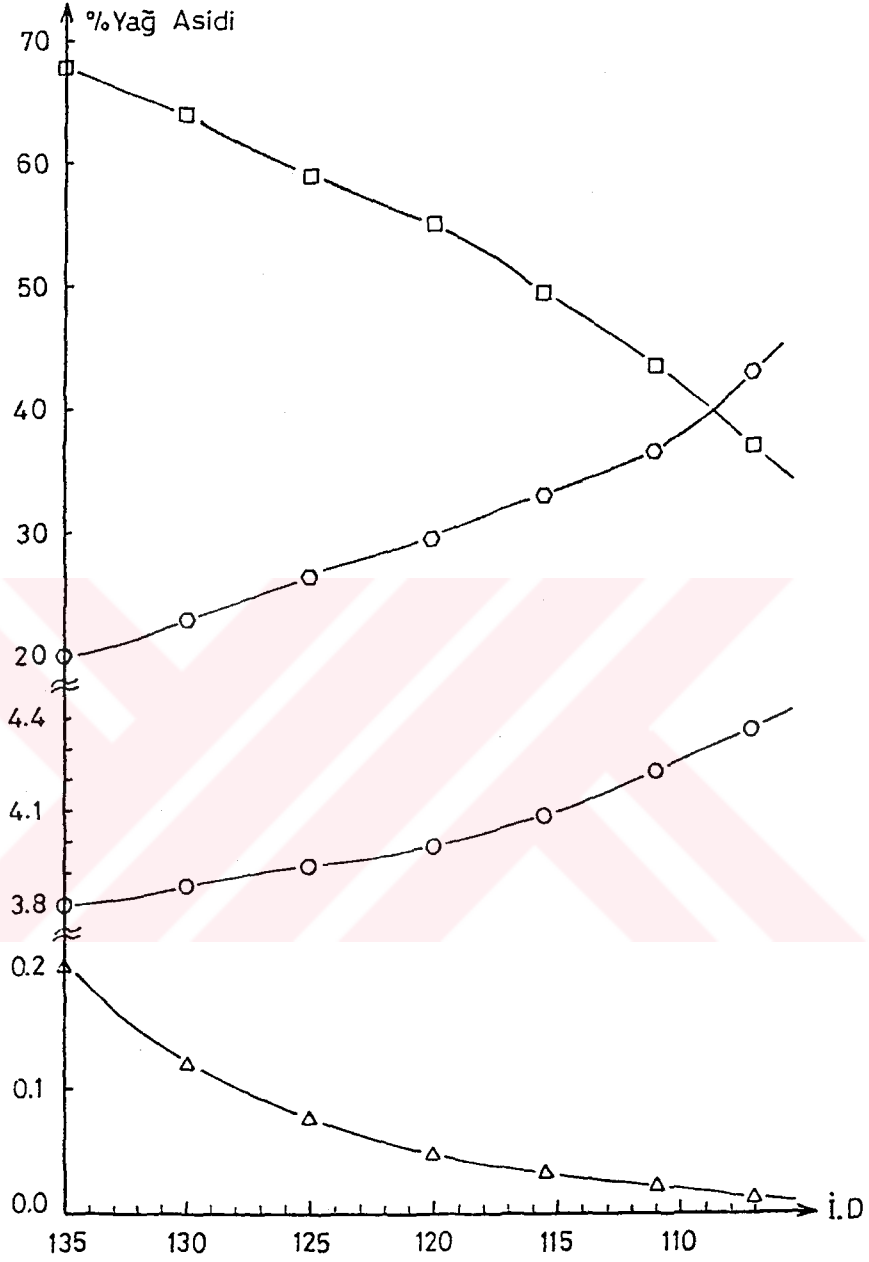
Şekil 4.10 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 220°C daki hidrojenasyona ait yüzde yağ asidleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, O oleik, O stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).

Tablo 4.11 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 240°C daki hidrojenasyonda % yağ asidleri ve İ.D. nin zamanla değişimi.

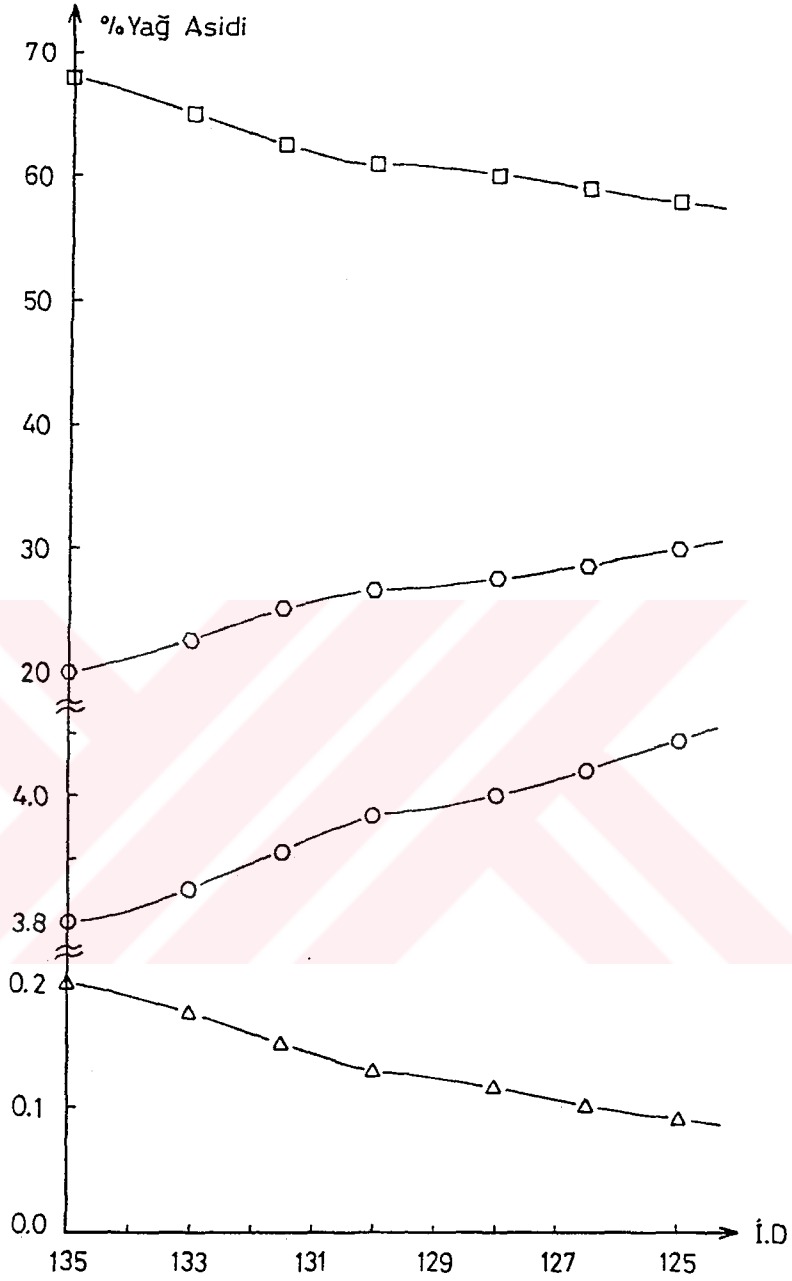
Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	130.0	3.86	23.00	64.00	0.121
40	125.0	3.93	26.50	59.00	0.073
60	120.0	3.98	29.50	55.00	0.044
80	115.5	4.08	33.00	49.50	0.027
100	111.0	4.23	36.50	43.50	0.017
120	107.0	4.36	42.91	47.30	0.010

Tablo 4.12 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 140°C daki hidrojenasyonda % yağ asidleri ve İ.D. nin zamanla değişimi.

Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	133.0	3.85	22.50	65.00	0.174
40	131.5	3.91	25.00	62.50	0.151
60	130.0	3.97	26.60	61.30	0.131
80	128.0	4.00	27.30	60.20	0.114
100	126.5	4.04	28.50	59.00	0.099
120	125.0	4.09	29.70	57.90	0.087



Şekil 4.11 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 240°C daki hidrojenasyona ait yüzde yağ asidleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, O oleik, O stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).



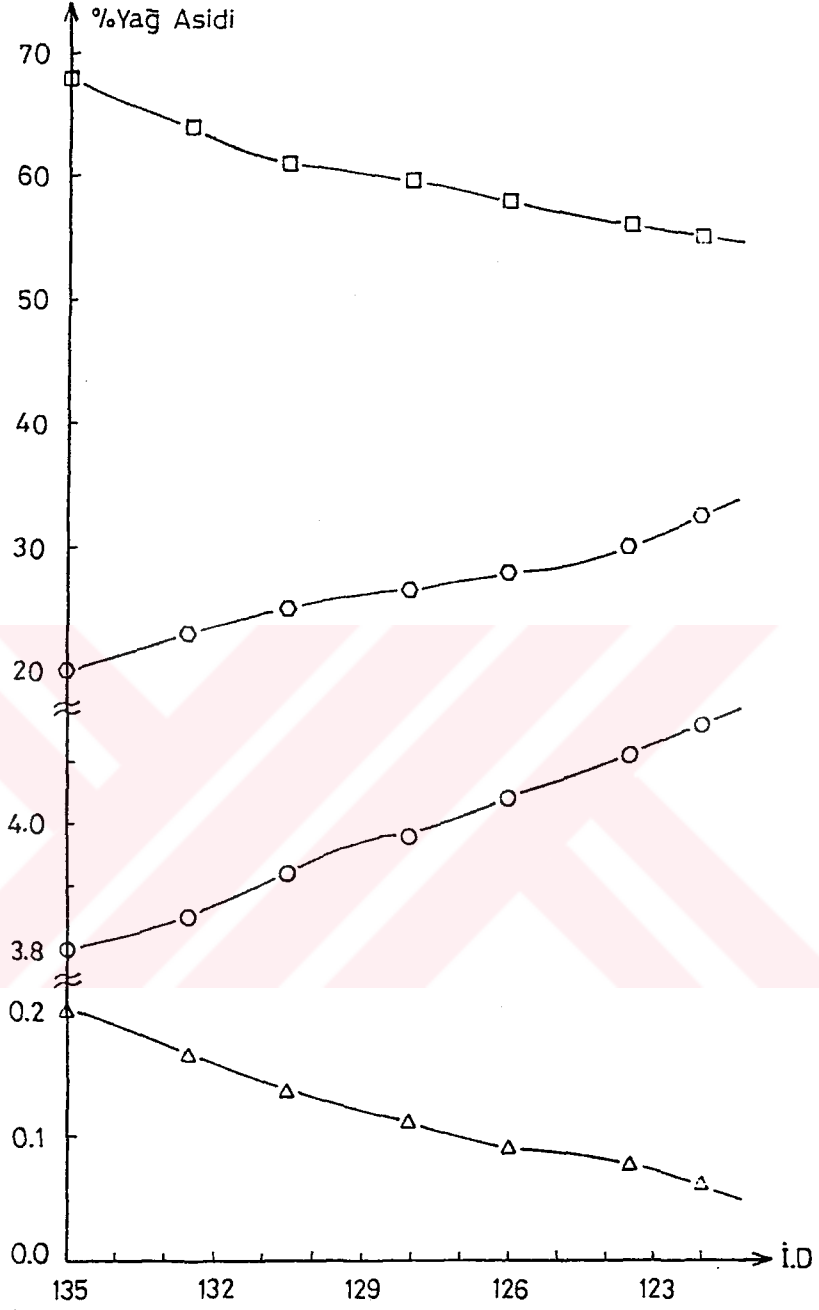
Şekil 4.12 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 140°C daki hidrojenasyona ait yüzde yağ asidleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, O oleik, O stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).

Tablo 4.13 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 160°C daki hidrojenasyonda % yağ asidleri ve İ.D. nin zamanla değişimi.

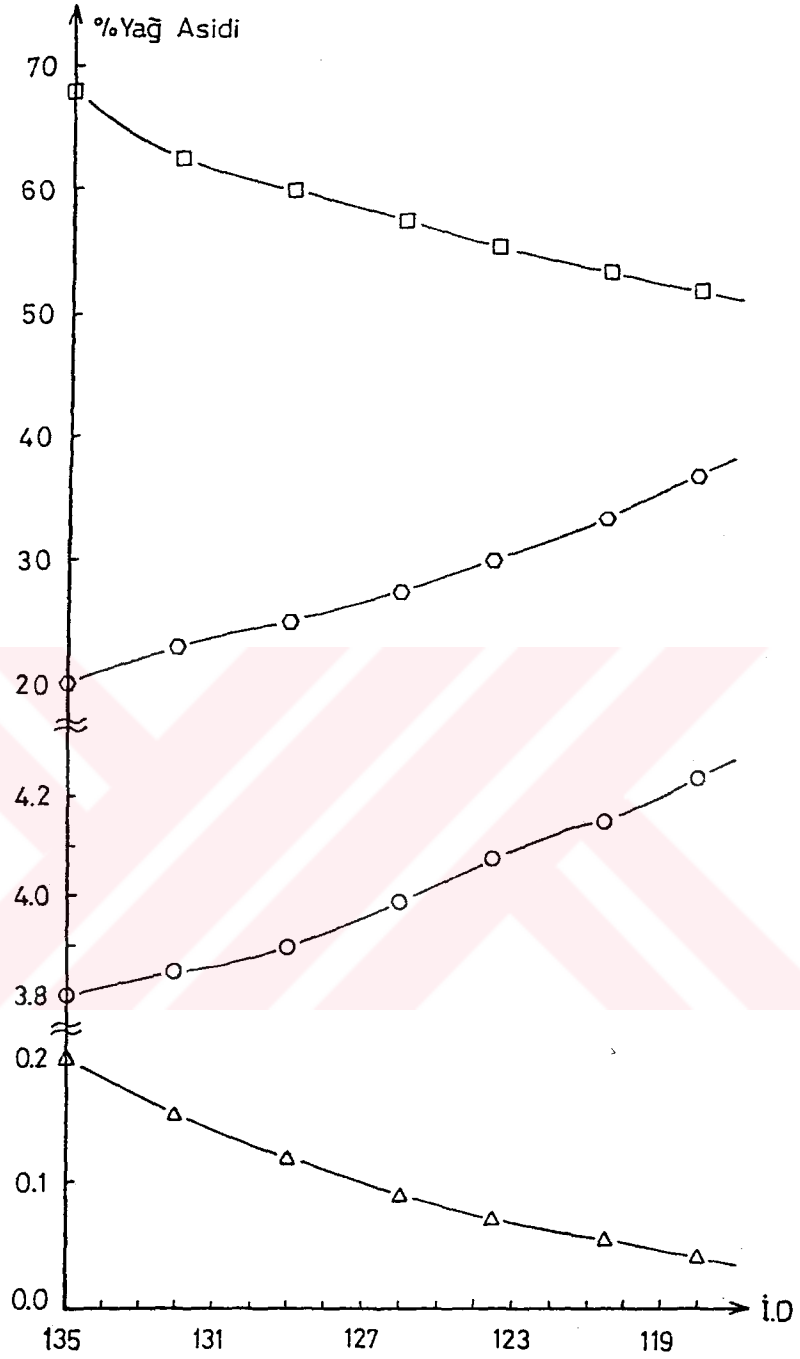
Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	132.5	3.85	23.00	64.00	0.165
40	130.5	3.92	25.00	61.00	0.135
60	128.0	3.98	26.50	59.50	0.111
80	126.0	4.04	28.00	58.00	0.091
100	123.5	4.11	30.00	56.00	0.075
120	122.0	4.17	32.30	54.80	0.062

Tablo 4.14 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 180°C daki hidrojenasyonda % yağ asidleri ve İ.D. nin zamanla değişimi.

Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	132.0	3.85	23.00	62.50	0.154
40	129.0	3.90	25.00	60.00	0.118
60	126.0	3.99	27.50	57.50	0.090
80	123.5	4.07	30.00	55.50	0.070
100	120.5	4.15	33.50	53.50	0.053
120	118.0	4.24	37.00	51.90	0.041



Şekil 4.13 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 160°C daki hidrojenasyona ait yüzde yağ asidleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, O oleik, O stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).



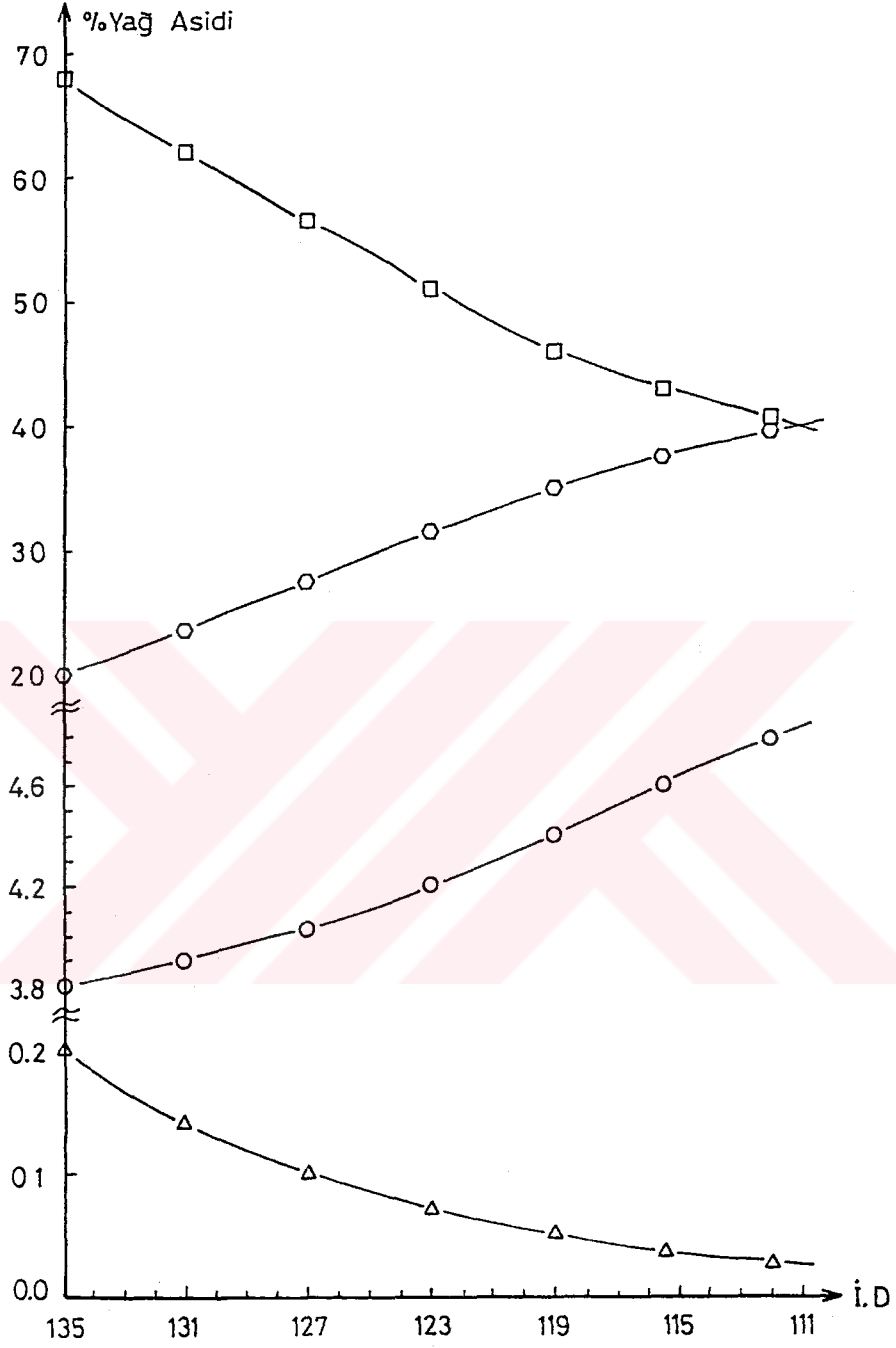
Şekil 4.14 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 180°C daki hidrojenasyona ait yüzde yağ asidleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, O oleik, O stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).

Tablo 4.15 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 200°C daki hidrojenasyonda % yağ asidleri ve i.D. nin zamanla değişimi.

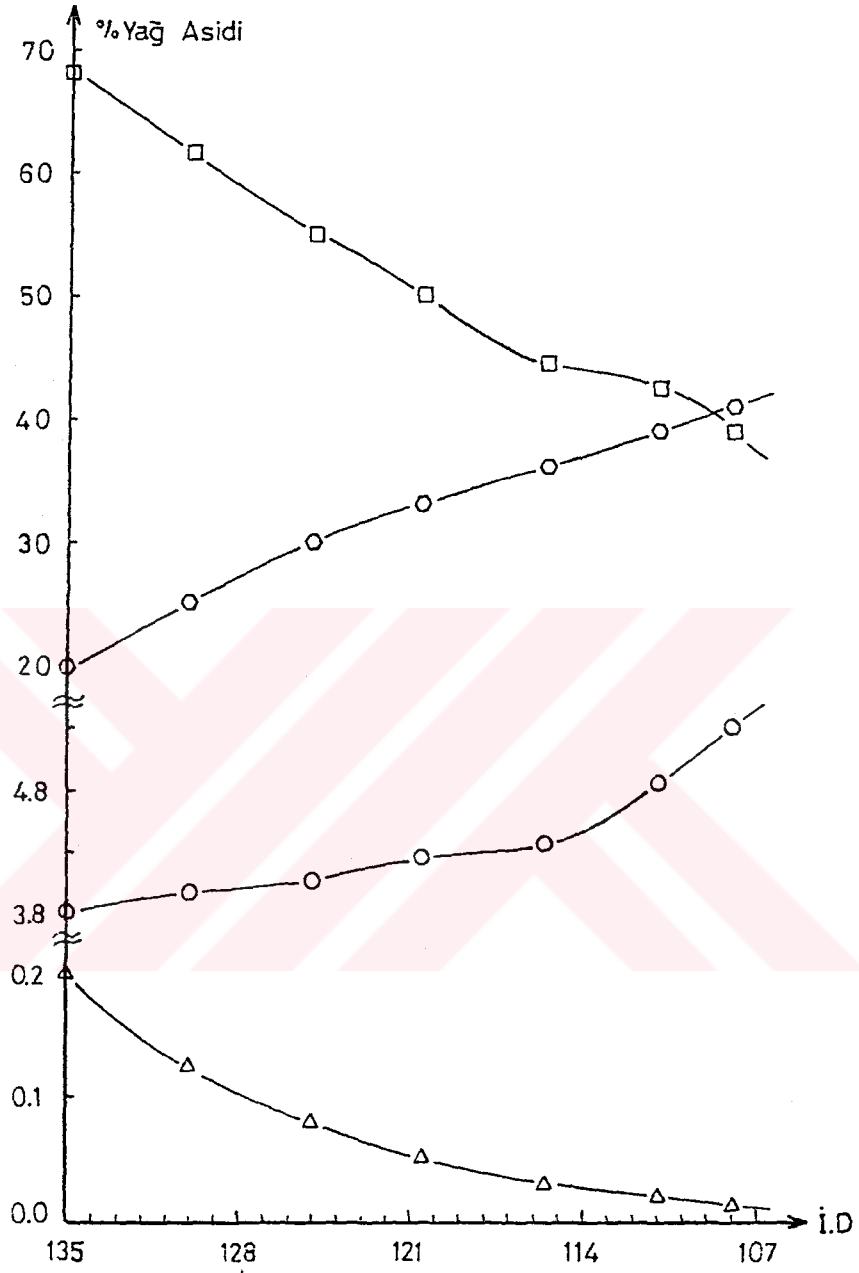
Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	131.0	3.90	23.50	62.00	0.140
40	127.0	4.03	27.50	56.50	0.099
60	123.0	4.20	31.50	51.00	0.069
80	119.0	4.40	35.00	46.00	0.049
100	115.5	4.60	37.50	43.00	0.034
120	112.0	4.74	39.50	40.60	0.024

Tablo 4.16 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 220°C daki hidrojenasyonda % yağ asidleri ve i.D. nin zamanla değişimi.

Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	130.0	3.95	25.00	61.50	0.125
40	125.0	4.05	30.00	55.00	0.078
60	120.5	4.27	33.19	49.71	0.049
80	115.5	4.34	35.91	44.49	0.030
100	111.0	4.85	39.00	42.50	0.019
120	108.0	5.27	40.66	39.03	0.012



Şekil 4.15 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 200°C daki hidrojenasyona ait yüzde yağ asidleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, O oleik, O stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).

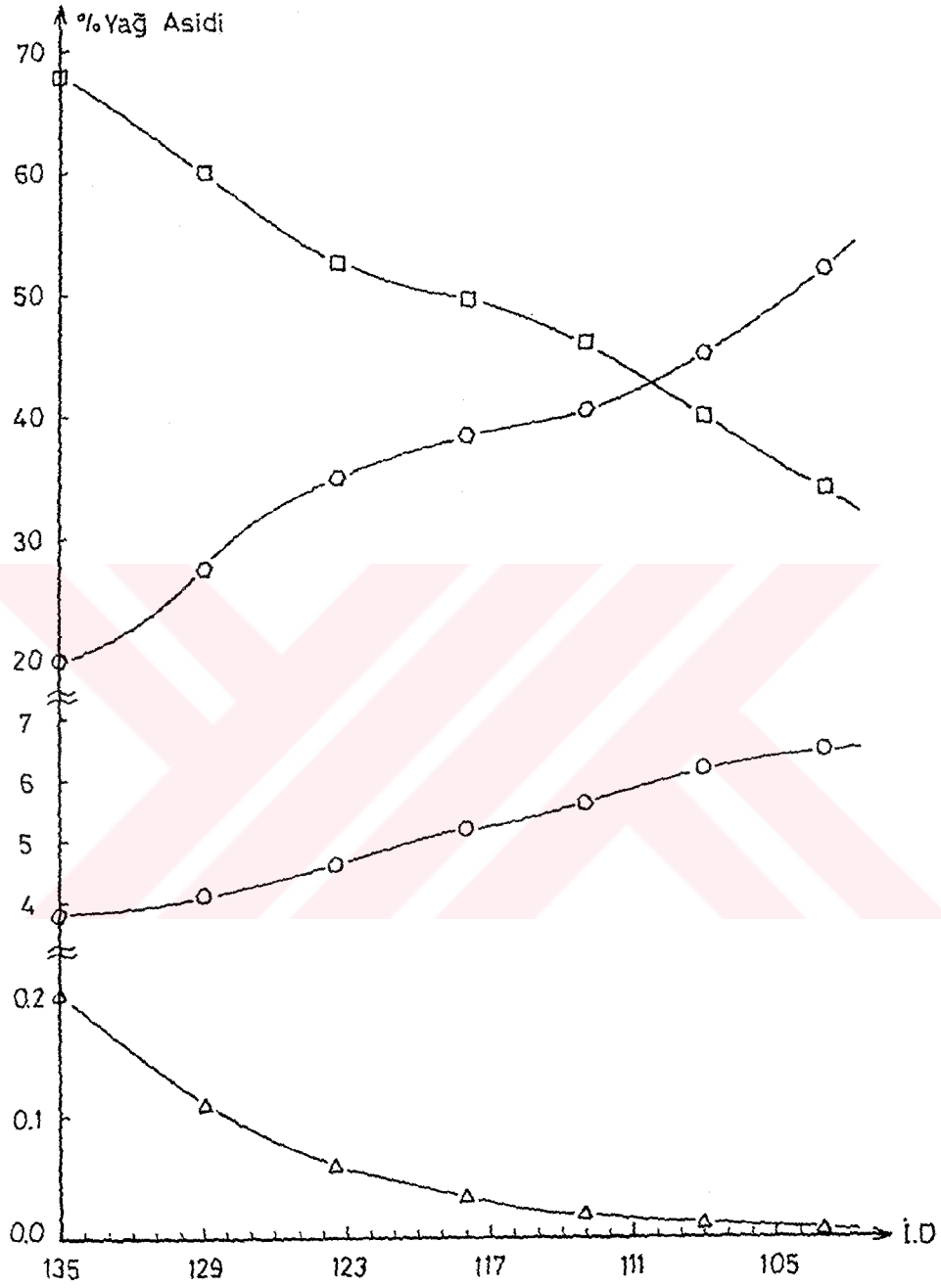


Şekil 4.16 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 220°C daki hidrojenasyona ait yüzde yağ asidleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, O oleik, O stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).

Tablo 4.17 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 240°C daki hidrojenasyonda % yağ asitleri ve i.D. nin zamanla değişimi.

Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
20	129.0	4.10	27.50	60.00	0.111
40	123.5	4.60	35.00	52.70	0.062
60	118.0	5.20	38.50	49.50	0.034
80	113.0	5.60	40.50	46.20	0.019
100	108.0	6.20	45.00	40.00	0.010
120	103.0	6.50	52.10	33.80	0.006

Ayrıca, bütün bu çalışmalardan başka otoklavda yapılan 180°C da, 2 atmosfer hidrojen basıncında ve 450 dev/dk olan bir karıştırma hızında, % 0.02 nikel katalizörü ile gerçekleştirilen ayçiçek yağının hidrojenasyonuna ait sonuçlar Tablo 4.18'de verilmiştir. Bu sonuçlar ile ilgili yüzde yağ asitleri değişimi ve iyod değeri azalması da Şekil 4.18'de görülmektedir.



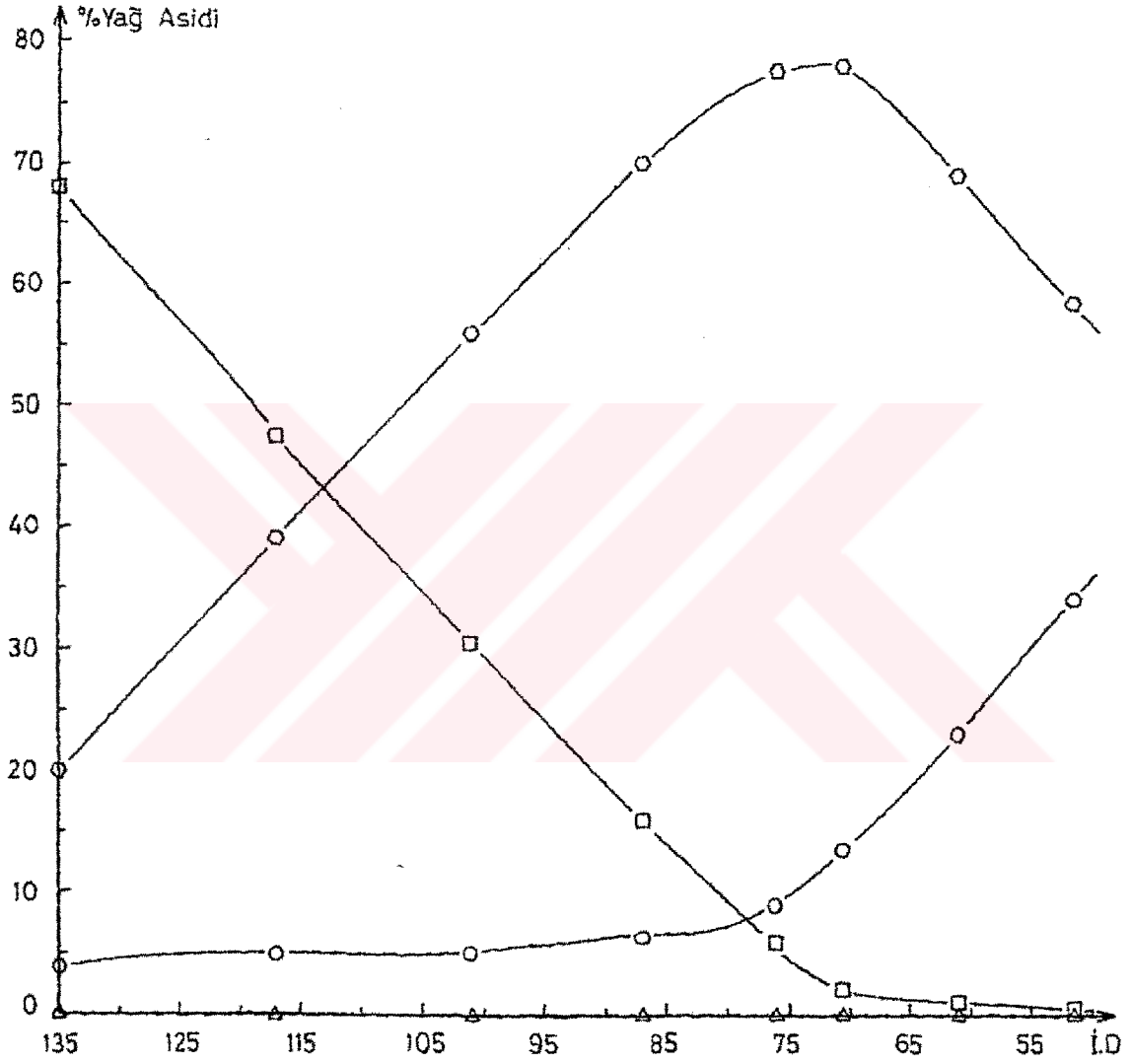
Şekil 4.17 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 240°C daki hidrojenasyona ait yüzde yağ asidleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, O oleik, O stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).

Tablo 4.18 Yağa göre % 0.02 nikel içeren katalizörle yapılan 180°C daki hidrojenasyonda % yağ asidleri ve i.D. nin zamanla değişimi.

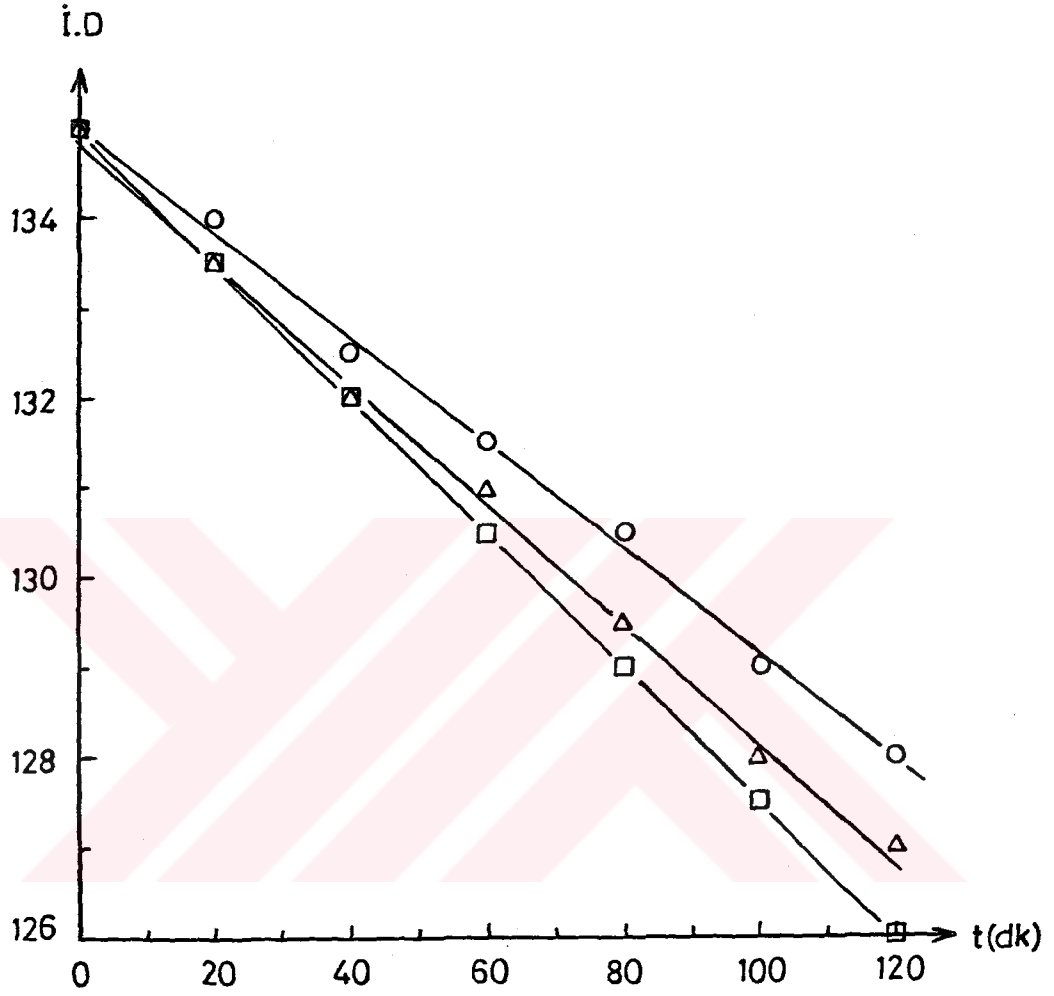
Zaman (dk)	İyod Değeri	Stearik (C18:0)	Oleik (C18:1)	Linoleik (C18:2)	Linolenik (C18:3)
0	135.0	3.80	20.00	68.00	0.200
5	117.0	4.90	38.80	47.30	7.045x10 ⁻²
10	101.0	5.20	55.80	30.50	2.481x10 ⁻³
15	87.0	6.40	70.10	15.90	8.739x10 ⁻³
20	76.0	8.80	77.40	6.10	3.078x10 ⁻³
25	70.5	13.40	77.80	1.80	1.084x10 ⁻³
35	61.0	22.80	68.90	1.20	1.345x10 ⁻⁴
45	51.5	34.00	58.40	0.30	1.669x10 ⁻⁵

4.2. HİDROJENASYON GİDİŞİ

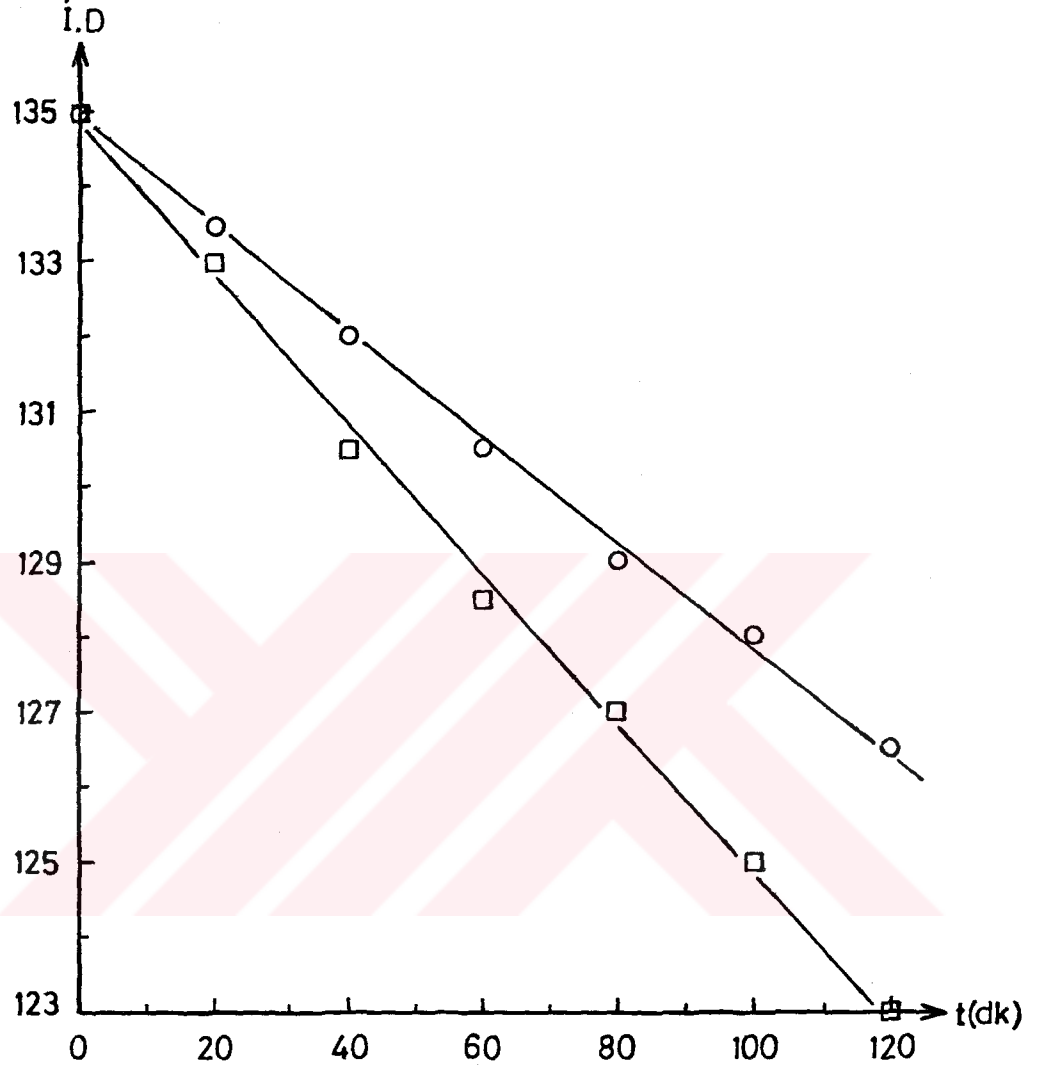
Yapılan bütün deneylerin hidrojenasyon gidişi, iyod değerinin zamana karşı çizilen grafiklerle incelenmiştir. Yağa göre % 0.1 demir içeren amonyum ferro klorür, potasyum ferro siyanür ve metalik toz halindeki demir katalizörü ile yapılan deneylerin hidrojenasyon gidişi Şekil 4.19'da, yağa göre % 0.1 ve 0.2 demir içeren difenil amino ferro klorür ile yapılan deneylerin Şekil 4.20'de, yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 140, 160, 180, 200, 220 ve 240°C daki deneylerin Şekil 4.21'de, yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 140, 160, 180, 200, 220 ve 240°C daki deneylerin Şekil 4.22'de, yağa göre % 0.02 nikel içeren katalizörle yapılan 180°C daki hidrojenasyonun Şekil 4.23'de görülmektedir.



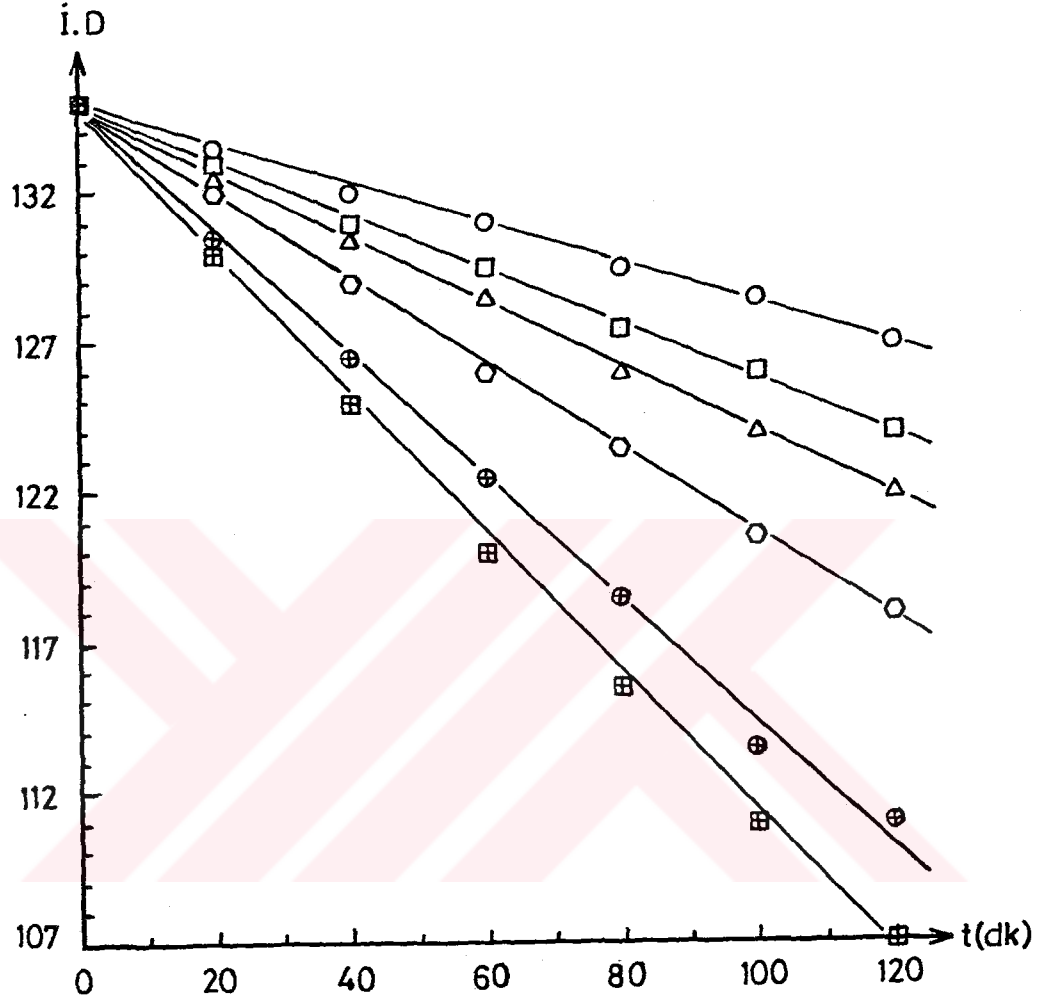
Şekil 4.18 Yağa göre % 0.02 nikel içeren katalizörle yapılan 180°C'deki hidrojenasyona ait yüzde yağ asitleri değişimi ve iyod değeri azalması (□ linoleik, ○ oleik, ○ stearik ve Δ linolenik asidi göstermektedir).



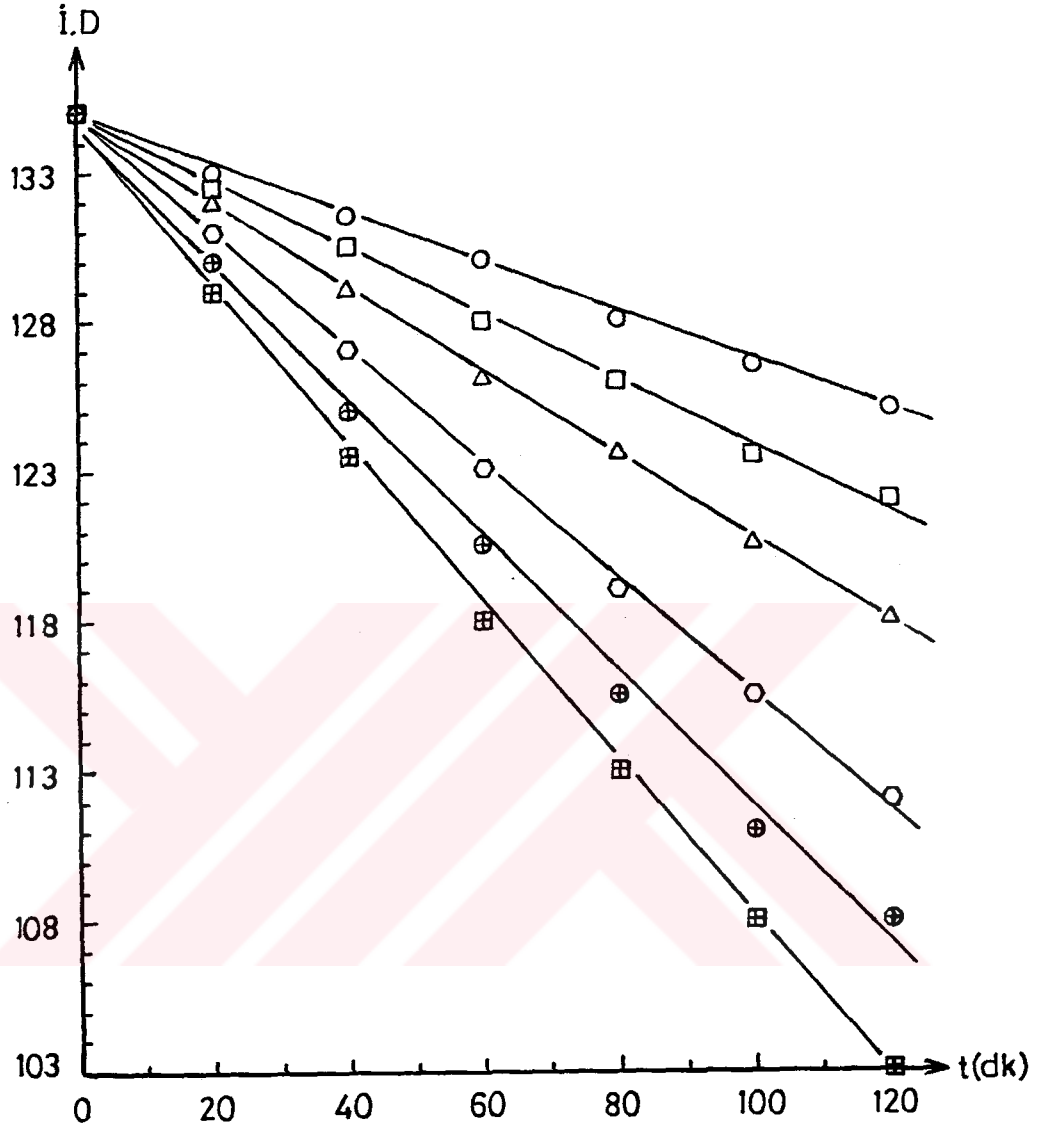
Şekil 4.19 Yağa göre % 0.1 demir içeren amonyum ferro klorür (O), potasyum ferro siyanür (Δ) ve metalik toz halindeki demir katalizörüyle (□) yapılan deneylerin hidrojenasyon gidişi.



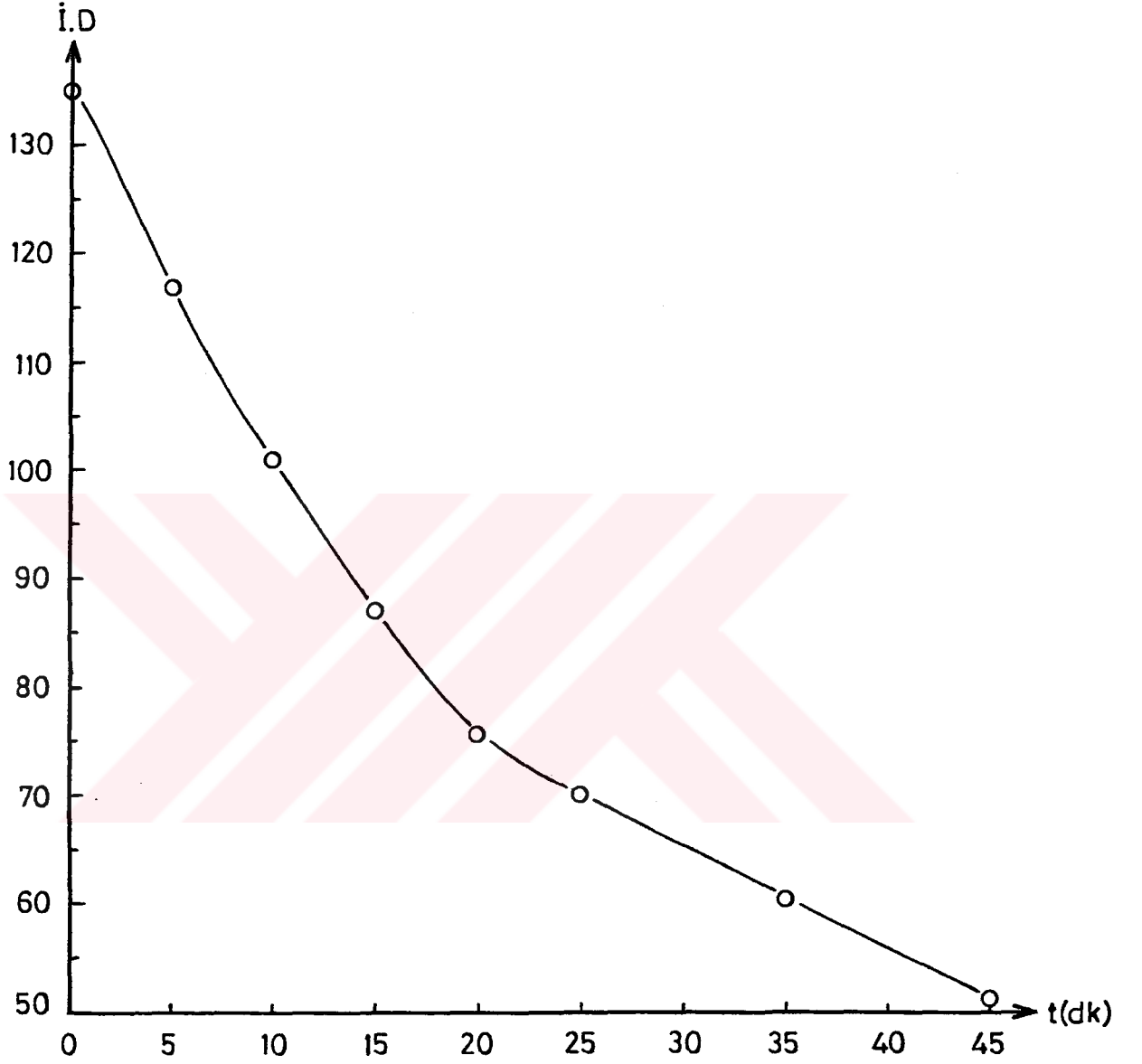
Şekil 4.20 Yağa göre % 0.1 (○) ve 0.2 (□) demir içeren difenil amino ferro klorür katalizörüyle yapılan deneylerin hidrojenasyon gidişi.



Şekil 4.21 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizör ile yapılan 140°C (○), 160°C (□), 180°C (△), 200°C (○), 220°C (⊕) ve 240°C (⊞) daki deneylerin hidrojenasyon gidişi.



Şekil 4.22 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizör ile yapılan 140°C (o), 160°C (□), 180°C (Δ), 200°C (o), 220°C (⊕) ve 240°C (⊞) daki deneylerin hidrojenasyon gidişi.



Şekil 4.23 Yağa göre % 0.02 nikel içeren katalizör ile yapılan 180°C daki deneyin hidrojenasyon gidişi.

4.3. REAKSİYON HIZ SABİTLERİ

4.3.1. İYOD DEĞERİNE GÖRE HİDROJENASYON HIZ SABİTLERİ

Yapılan bütün hidrojenasyon deneylerine ait reaksiyon hız sabitlerinin bulunması için, birinci dereceden tersinmez reaksiyon kinetiğine göre, iyod değerinin logaritması ile zamana karşı olan grafikler çizilmiştir. Elde edilen bu grafikler, herbir hidrojenasyonun indüksiyon periyodunu göstermektedir (70).

Hidrojenasyon reaksiyonlarına ait reaksiyon hızı, iyod değerine göre şöyle ifade edilebilir:

$$\text{Reaksiyon hızı} = - \frac{d(\dot{i}.D.)}{dt} = k(\dot{i}.D.) \quad (4.1)$$

$$- \int \frac{d(\dot{i}.D.)}{(\dot{i}.D.)} = k \int dt \quad (4.2)$$

$$- \ln \frac{(\dot{i}.D.)_t}{(\dot{i}.D.)_0} = k t \quad (4.3)$$

$$\ln (\dot{i}.D.)_t = \ln (\dot{i}.D.)_0 - k t \quad (4.4)$$

Buna göre herbir hidrojenasyonun $\ln (\dot{i}.D.)_t$ ile t (zaman, dk) grafiğinin çizilebilmesi için gerekli değerler tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 4.19 Yağa göre % 0.1 demir içeren amonyum ferro klorürle katalizlenen hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	134.0	4.8978
40	132.5	4.8866
60	131.5	4.8790
80	130.5	4.8714
100	129.0	4.8598
120	128.0	4.8520

Tablo 4.20 Yağa göre % 0.1 demir içeren potasyum ferro siyanürle katalizlenen hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	133.5	4.8941
40	132.0	4.8828
60	131.0	4.8752
80	129.5	4.8637
100	128.0	4.8520
120	127.0	4.8442

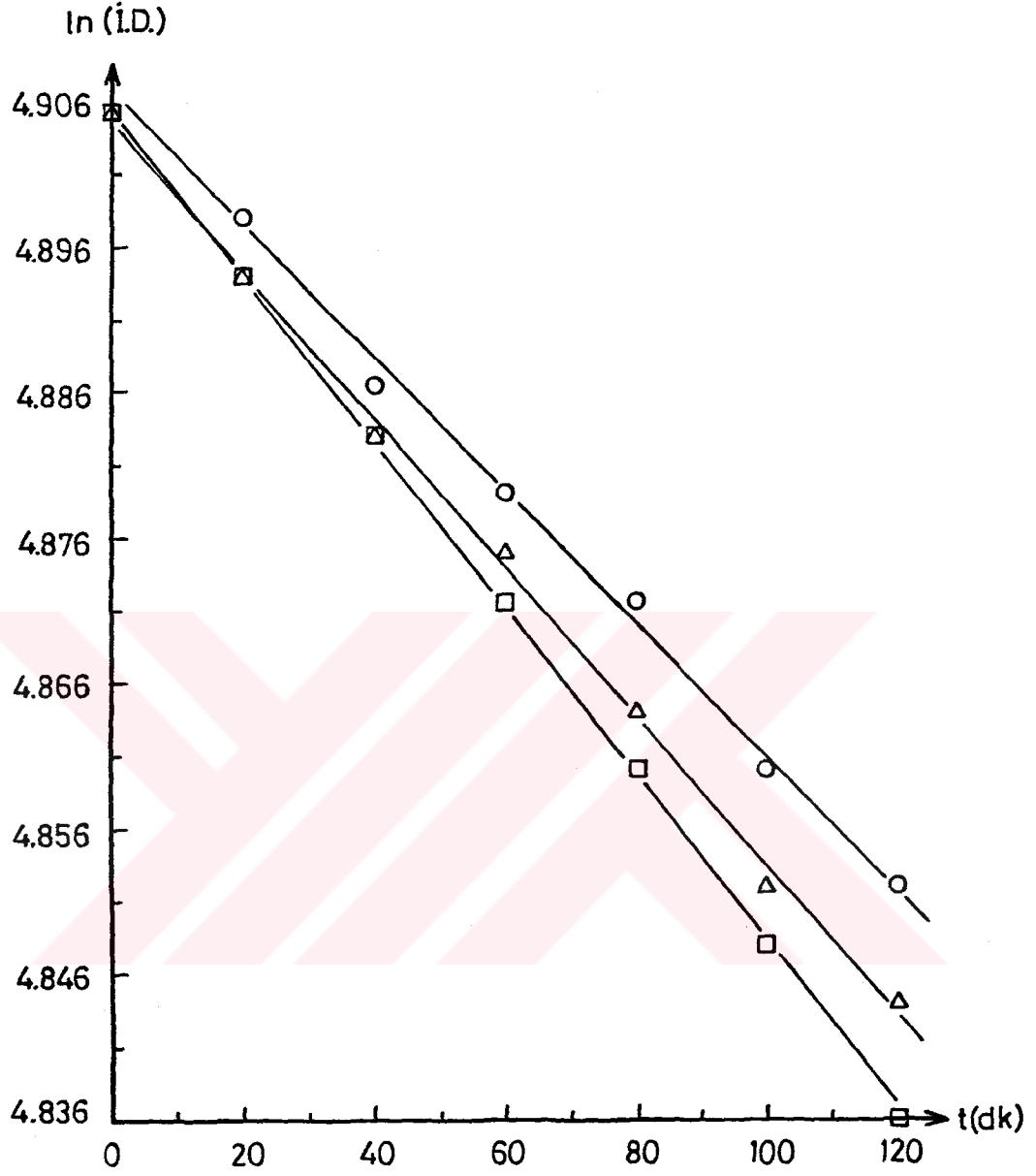
Tablo 4.21 Yağa göre % 0.1 demir içeren metalik toz halinde-
ki demirle katalizlenen hidrojenasyona ait değer-
ler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	133.5	4.8941
40	132.0	4.8828
60	130.5	4.8714
80	129.0	4.8598
100	127.5	4.8481
120	126.0	4.8363

Tablo 4.19, 4.20 ve 4.21'deki değerlere ait ln (İ.D.)
ile t (dk) grafiği Şekil 4.24'te görülmektedir.

Tablo 4.22 Yağa göre % 0.1 demir içeren difenil amino ferro
klorürle katalizlenen hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	133.5	4.8941
40	132.0	4.8828
60	130.5	4.8714
80	129.0	4.8598
100	128.0	4.8520
120	126.5	4.8402



Şekil 4.24 Yağa göre % 0.1 demir içeren amonyum ferro klorür (O), potasyum ferro siyanür (Δ) ve metalik toz halindeki demir (\square) ile katalizlenen hidrojenasyonlara ait iyod değerinin logaritması ile zamana karşı çizilen grafiği.

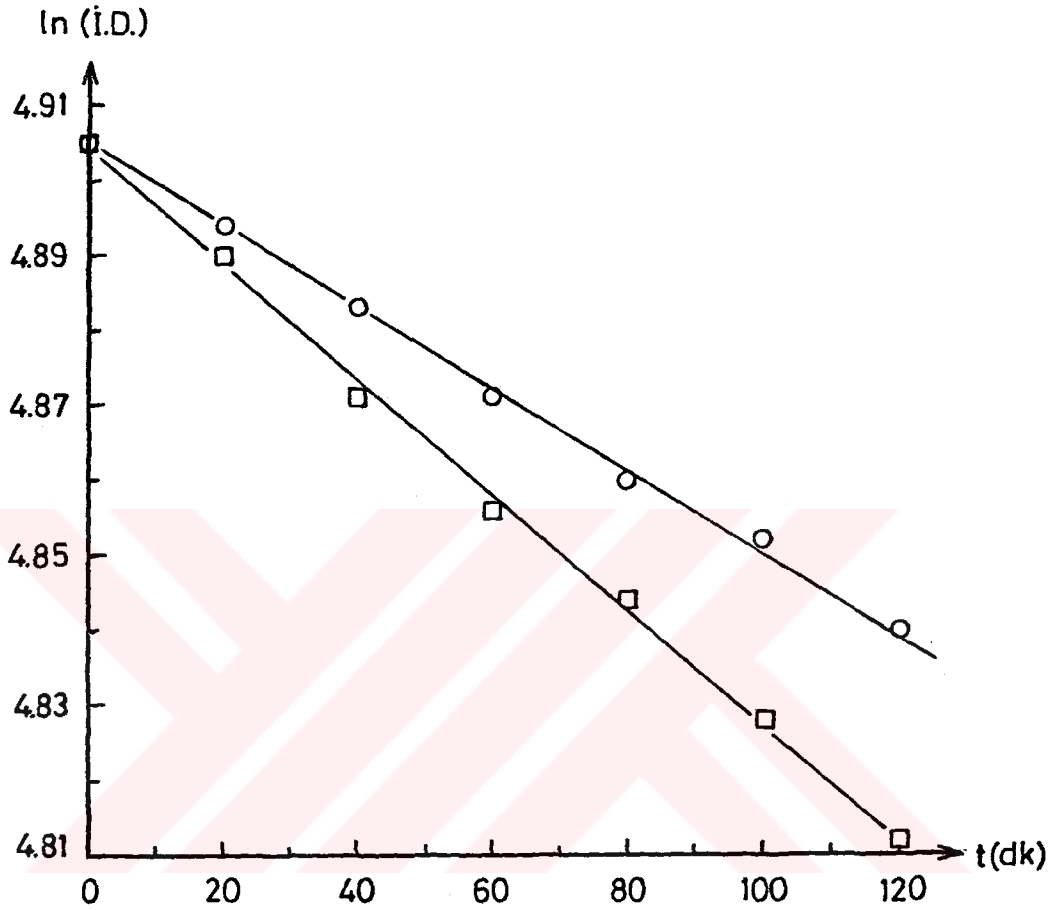
Tablo 4.23 Yağa göre % 0.2 demir içeren difenil amino ferro klorürle katalizlenen hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>i.D.</u>	<u>ln (i.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	133.0	4.8903
40	130.5	4.8714
60	128.5	4.8559
80	127.0	4.8442
100	125.0	4.8283
120	123.0	4.8122

Tablo 4.22 ve 4.23'teki değerlere ait ln (i.D.) ile t (dk) grafiği Şekil 4.25'te görülmektedir.

Tablo 4.24 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 140°C daki hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>i.D.</u>	<u>ln (i.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	133.5	4.8941
40	132.0	4.8828
60	131.0	4.8752
80	129.5	4.8637
100	128.5	4.8559
120	127.0	4.8442



Şekil 4.25 Yağa göre % 0.1 (○) ve 0.2 (□) demir içeren difenil amino ferro klorürle katalizlenen hidrojenasyonlara ait iyod değerinin logaritması ile zamana karşı çizilen grafiği.

Tablo 4.25 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan
160°C daki hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	133.0	4.8903
40	131.0	4.8752
60	129.5	4.8636
80	127.5	4.8481
100	126.0	4.8363
120	124.0	4.8203

Tablo 4.26 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan
180°C daki hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	132.5	4.8867
40	130.5	4.8714
60	128.5	4.8559
80	126.0	4.8363
100	124.0	4.8203
120	122.0	4.8040

Tablo 4.27 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan
200°C daki hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	132.0	4.8828
40	129.0	4.8598
60	126.0	4.8363
80	123.5	4.8162
100	120.5	4.7917
120	118.0	4.7707

Tablo 4.28 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan
220°C daki hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	130.5	4.8714
40	126.5	4.8412
60	122.5	4.8081
80	118.5	4.7749
100	113.5	4.7318
120	111.0	4.7095

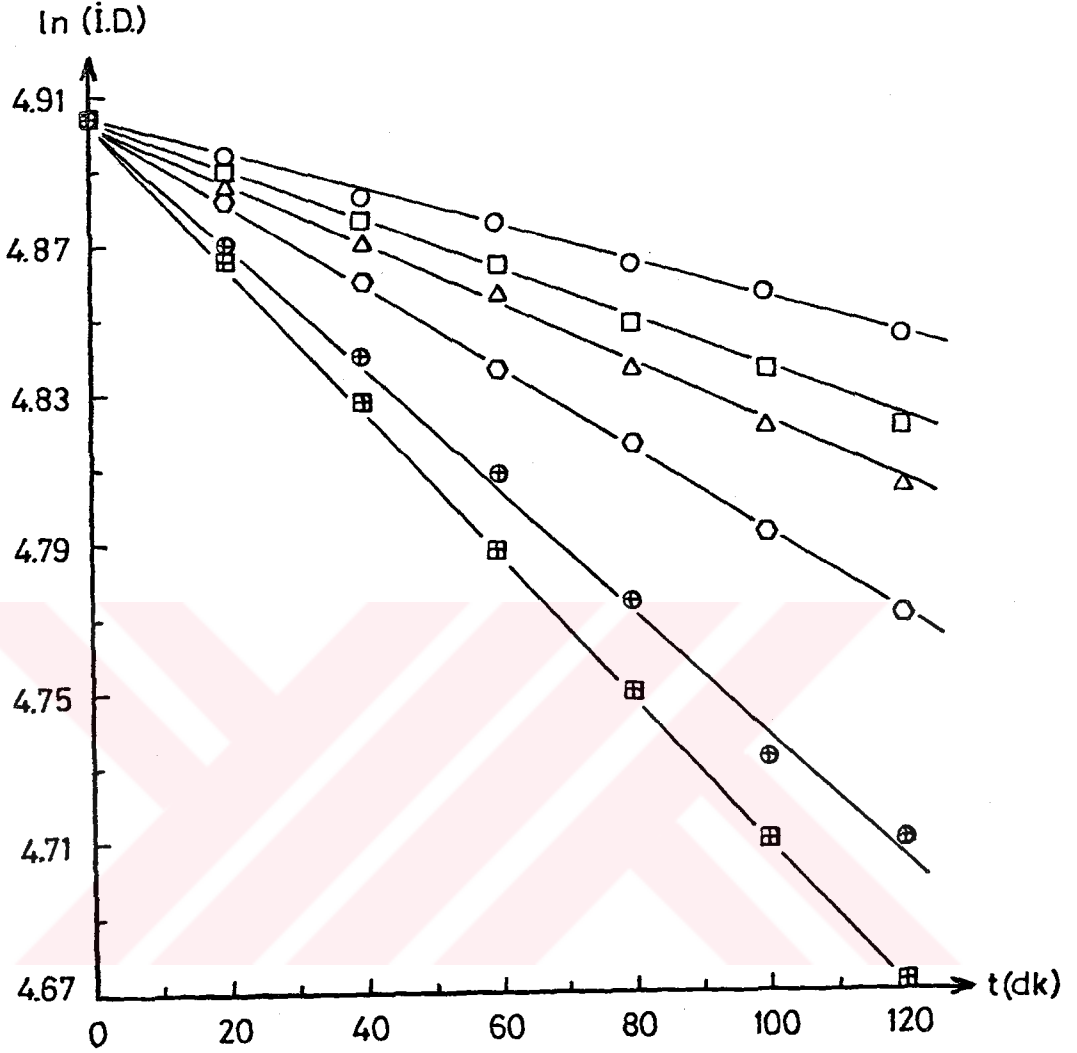
Tablo 4.29 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan
240°C daki hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	130.0	4.8675
40	125.0	4.8283
60	120.0	4.7875
80	115.5	4.7493
100	111.0	4.7095
120	107.0	4.6728

Tablo 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28 ve 4.29'daki değerlere ait ln (İ.D.) ile t (dk) grafiği Şekil 4.26'da görülmektedir.

Tablo 4.30 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan
140°C daki hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	133.0	4.8904
40	131.5	4.8790
60	130.0	4.8675
80	128.0	4.8520
100	126.5	4.8402
120	125.0	4.8283



Şekil 4.26 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 140°C (o), 160°C (□), 180°C (Δ), 200°C (o), 220°C (⊕) ve 240°C (⊞) daki hidrojenasyonlara ait iyod değerinin logaritması ile zamana karşı çizilen grafiği.

Tablo 4.31 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan
160°C daki hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	132.5	4.8866
40	130.5	4.8714
60	128.0	4.8520
80	126.0	4.8363
100	123.5	4.8162
120	122.0	4.8040

Tablo 4.32 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan
180°C daki hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	132.0	4.8828
40	129.0	4.8598
60	126.0	4.8363
80	123.5	4.8162
100	120.5	4.7916
120	118.0	4.7707

Tablo 4.33 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan
200°C daki hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	131.0	4.8752
40	127.0	4.8441
60	123.0	4.8122
80	119.0	4.7791
100	115.5	4.7493
120	112.0	4.7185

Tablo 4.34 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan
220°C daki hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	130.0	4.8675
40	125.0	4.8283
60	120.5	4.7916
80	115.5	4.7493
100	111.0	4.7095
120	108.0	4.6821

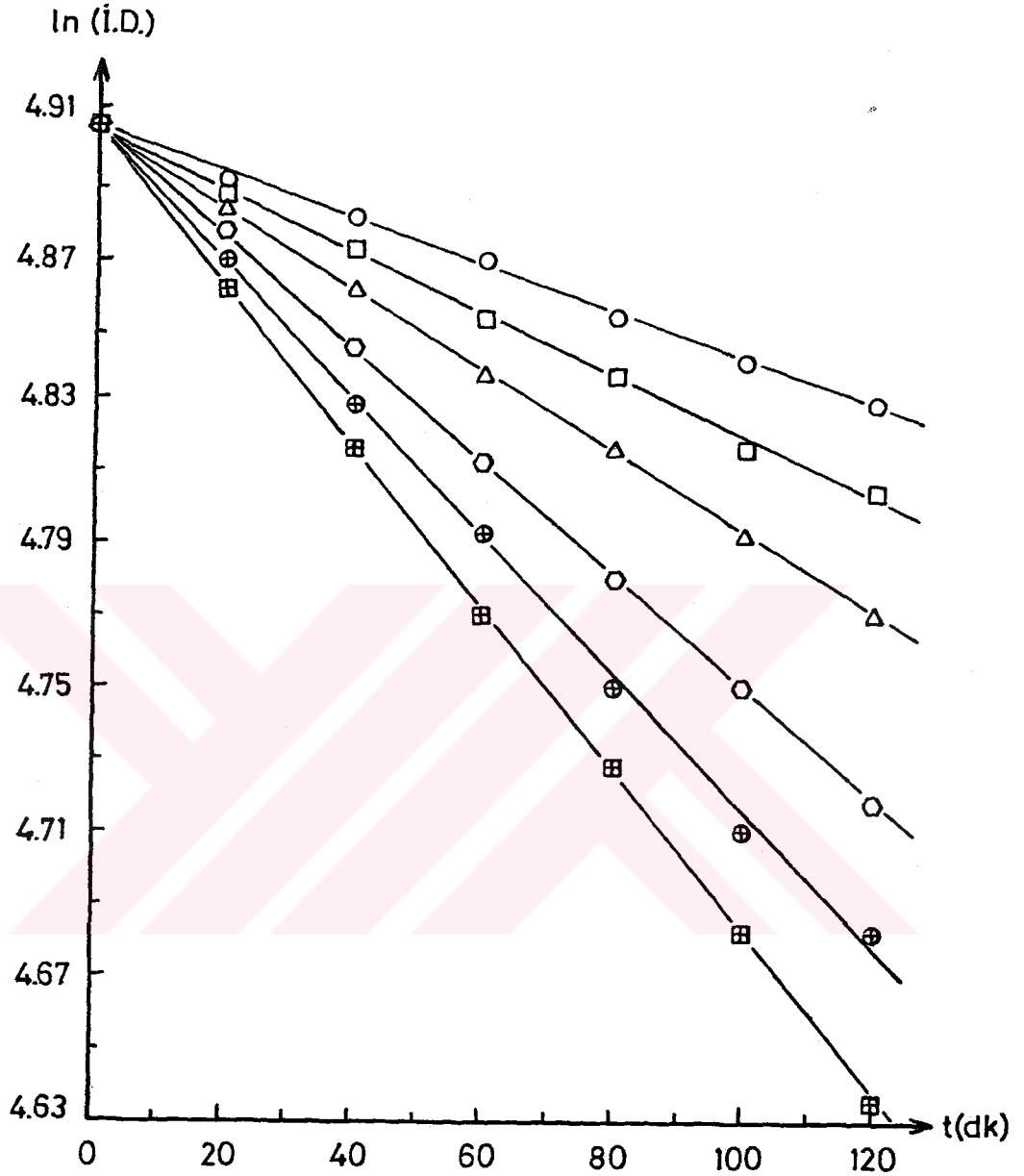
Tablo 4.35 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan
240°C daki hidrojenasyona ait değerler.

<u>t (dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
20	129.0	4.8598
40	123.5	4.8162
60	118.0	4.7707
80	113.0	4.7273
100	108.0	4.6821
120	103.0	4.6347

Tablo 4.30, 4.31, 4.32, 4.33, 4.34 ve 4.35'teki değerlere ait ln (İ.D.) ile t (dk) grafiği Şekil 4.27'de görülmektedir.

Tablo 4.36 Yağa göre % 0.02 nikel içeren katalizörle yapılan
180°C daki hidrojenasyona ait değerler.

<u>t(dk)</u>	<u>İ.D.</u>	<u>ln (İ.D.)</u>
0	135.0	4.9053
5	117.0	4.7622
10	101.0	4.6151
15	87.0	4.4659
20	76.0	4.3307
25	70.5	4.2556
35	61.0	4.1109
45	51.5	3.9416



Şekil 4.27 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 140°C (o), 160°C (□), 180°C (Δ), 200°C (o), 220°C (⊕) ve 240°C (⊕) daki hidrojenasyonlara ait iyod değerinin logaritması ile zamana karşı çizilen grafiği.

Tablo 4.36'daki değerlere ait \ln (İ.D.) ile $t(\text{dk})$ grafiği Şekil 4.28'de görülmektedir.

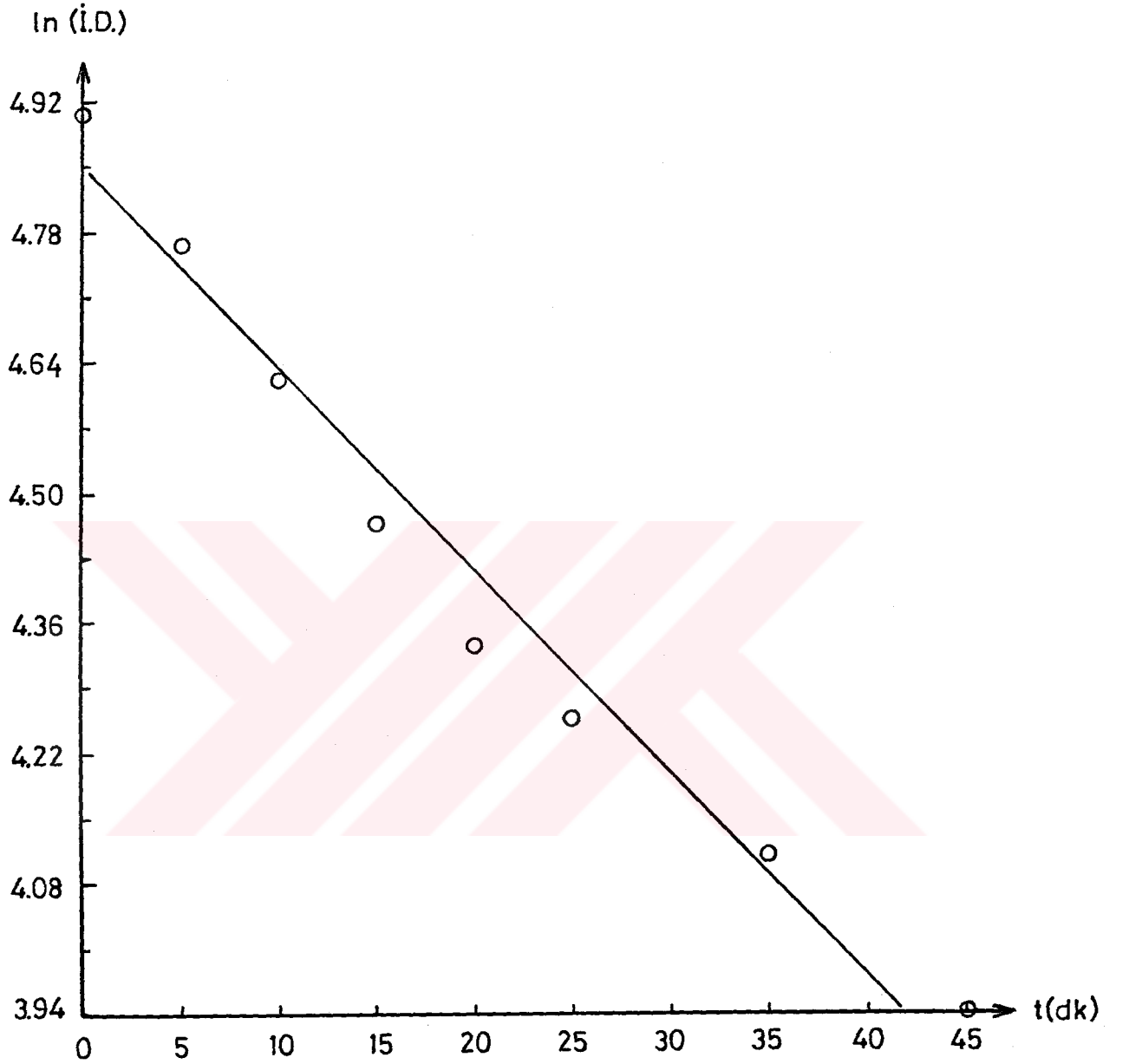
(4.4) nolu denkleme göre \ln (İ.D.) ile $t(\text{dk})$ arasında çizilen grafiklerin eğimi $(-k)$ yı vermektedir. Bu Şekilde bulunan $k(\text{dk}^{-1})$ hız sabitleri Tablo 4.37'de gösterilmiştir.

4.3.2. YAğ ASİDLERİNİN HIZ SABİTLERİ

Hidrojenasyon sırasında herbir yağ asidinin hız sabiti, Bölüm 2.7.3. te gösterilen (2.29), (2.30) ve (2.31) nolu denklemlerden faydalanılarak bulunmuştur. Herbir $t(\text{dk})$ anındaki gerekli konsantrasyon (yüzde yağ asidi) değerleri yerine koyularak, bilgisayar sayesinde k_1 , k_2 ve k_3 değerleri hesaplanmıştır. Yapılan hidrojenasyonlara ait olmak üzere k_1 , k_2 ve k_3 değerleri tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 4.38 Amonyum ferro klorürle katalizlenen hidrojenasyona ait yağ asidlerinin hız sabitleri.

<u>$t(\text{dk})$</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	5.9446	1.1319	1.2739
40	"	1.1439	1.2397
60	"	1.0256	0.8204
80	"	0.9691	0.3228
100	"	0.9663	0.1161
120	"	0.9793	0.0829



Şekil 4.28 Yağa göre % 0.02 nikel içeren katalizörle yapılan 180°C daki hidrojenasyona ait iyod değerinin logaritması ile zamana karşı çizilen grafiği.

Tablo 4.37 Reaksiyon hız sabitleri.

<u>Katalizör</u>	<u>% Metal</u>	<u>t(°C)</u>	<u>k(dk⁻¹)x10⁻²</u>
(NH ₄) ₂ FeCl ₄	0.1 Fe	180	0.0463
K ₄ Fe(CN) ₆	"	"	0.0506
Fe (metalik)	"	"	0.0569
(C ₆ H ₅) ₂ NFeCl	"	"	0.0550
"	0.2 Fe	"	0.0775
Ressan 22	0.05 Ni	140	0.0500
"	"	160	0.0700
"	"	180	0.0850
"	"	200	0.1130
"	"	220	0.1750
"	"	240	0.1950
"	0.1 Ni	140	0.0638
"	"	160	0.0875
"	"	180	0.1110
"	"	200	0.1560
"	"	220	0.1970
"	"	240	0.2250
"	0.02 Ni	180	2.1800

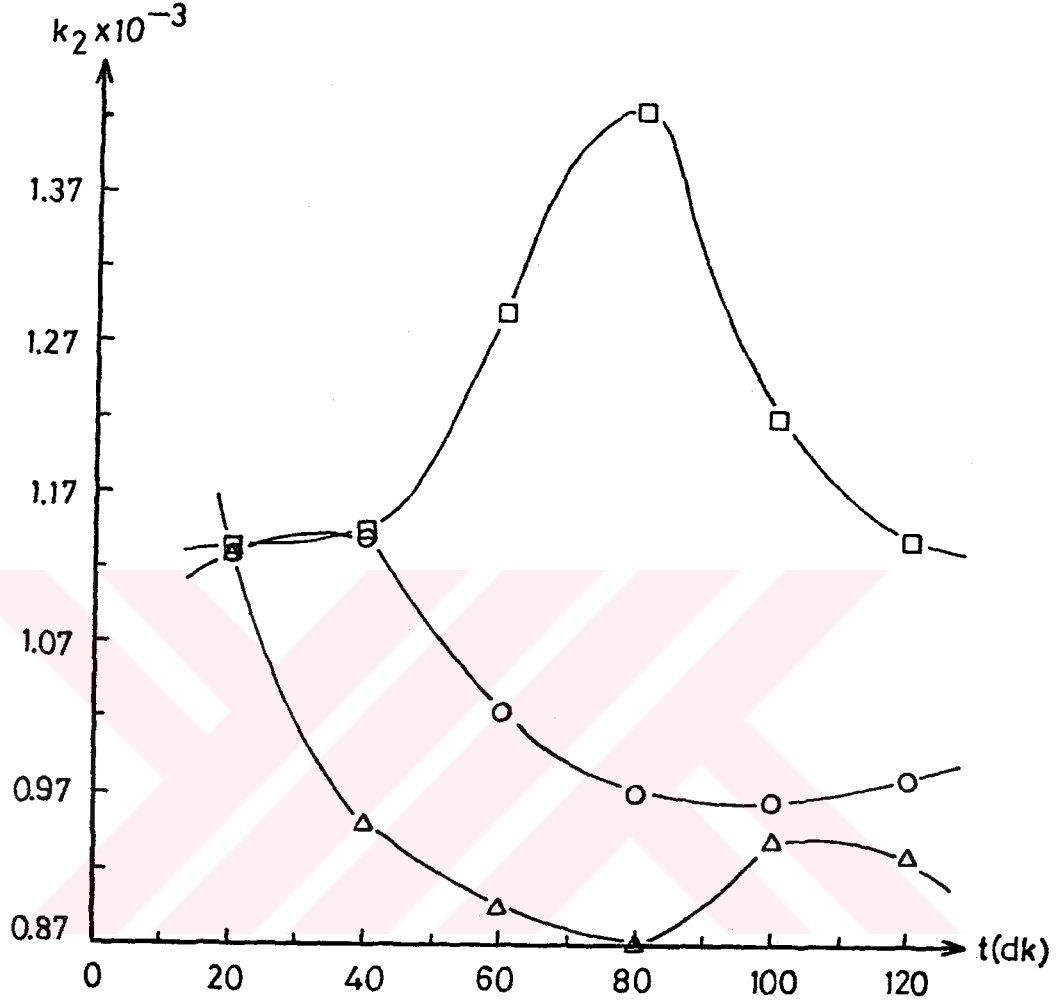
Tablo 4.39 Potasyum ferro siyanürle katalizlenen hidrojenasyona ait yağ asidlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	6.2919	1.1329	1.2769
40	"	0.9531	0.6478
60	"	0.8965	0.0482
80	"	0.8709	0.0444
100	"	0.9381	0.0405
120	"	0.9270	0.0176

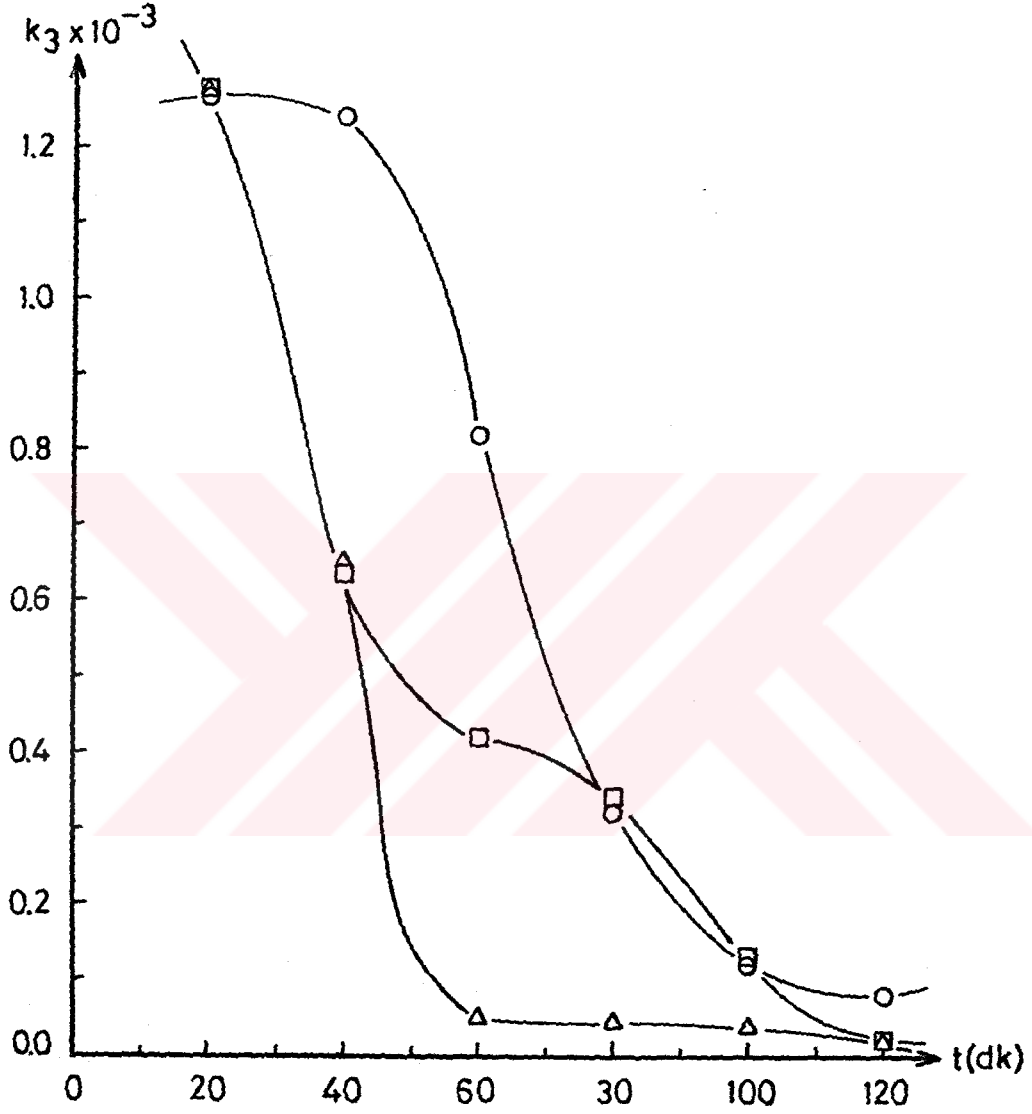
Tablo 4.40 Metalik toz halindeki demirle katalizlenen hidrojenasyona ait yağ asidlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	6.7473	1.1341	1.2808
40	"	1.1458	0.6434
60	"	1.2898	0.4236
80	"	1.4260	0.0340
100	"	1.2188	0.1297
120	"	1.1373	0.0195

Tablo 4.38, 4.39 ve 4.40'taki değerlere ait k_2 ve k_3 hız sabitlerinin zamanla değişimi Şekil 4.29 ve 4.30'da görülmektedir.



Şekil 4.29 Amonyum ferro klorür (O), potasyum ferro siyanür (Δ) ve metalik toz halindeki demirle (\square) katalizlenen hidrojenasyonlara ait k_2 hız sabitlerinin zamanla değişimi.



Şekil 4.30 Amonyum ferro klorür (O), potasyum ferro siyanür (Δ) ve metalik toz halindeki demirle (□) katalizlenen hidrojenasyonlara ait k_3 hız sabitlerinin zamanla değişimi.

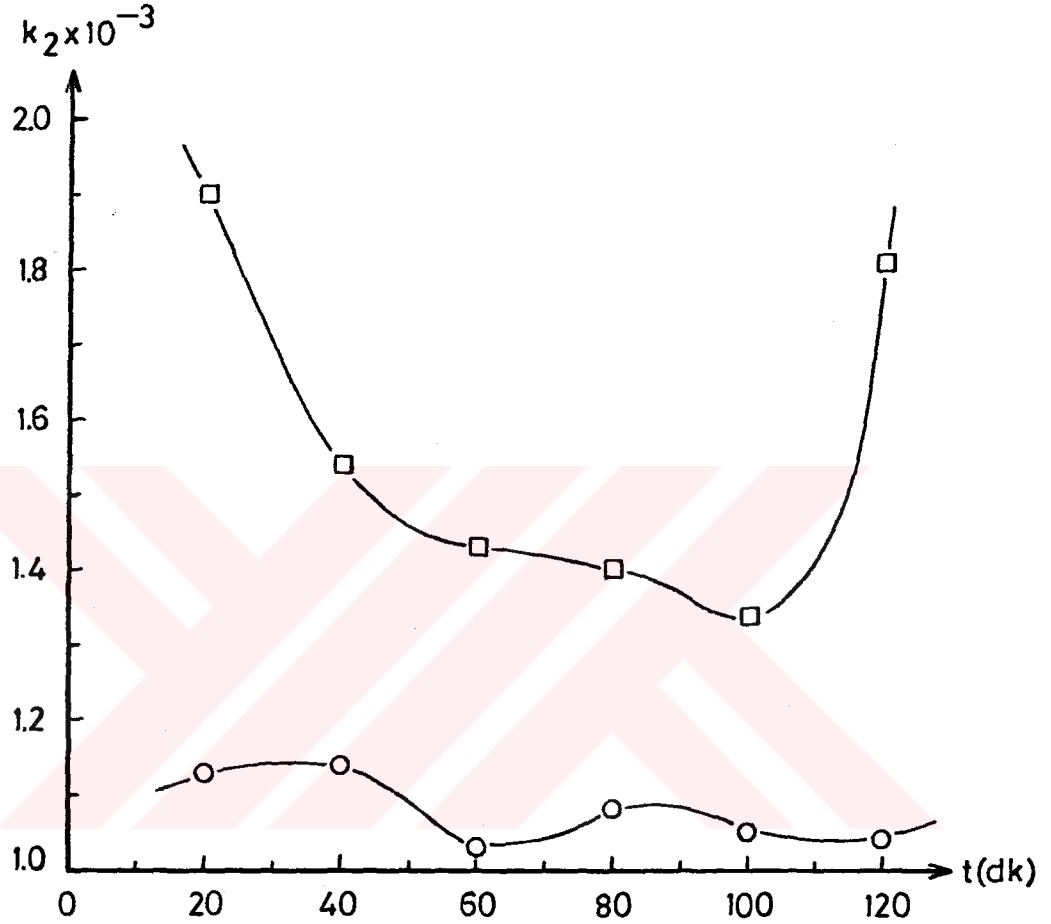
Tablo 4.41 Yağa göre % 0.1 demir içeren difenil amino ferro klorürle katalizlenen hidrojenasyona ait yağ asid- lerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1})10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1})\times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1})\times 10^{-3}$</u>
20	6.2919	1.1329	0.0570
40	"	1.1447	0.0517
60	"	1.0263	0.0458
80	"	1.0819	0.0779
100	"	1.0541	0.1323
120	"	1.0428	0.1506

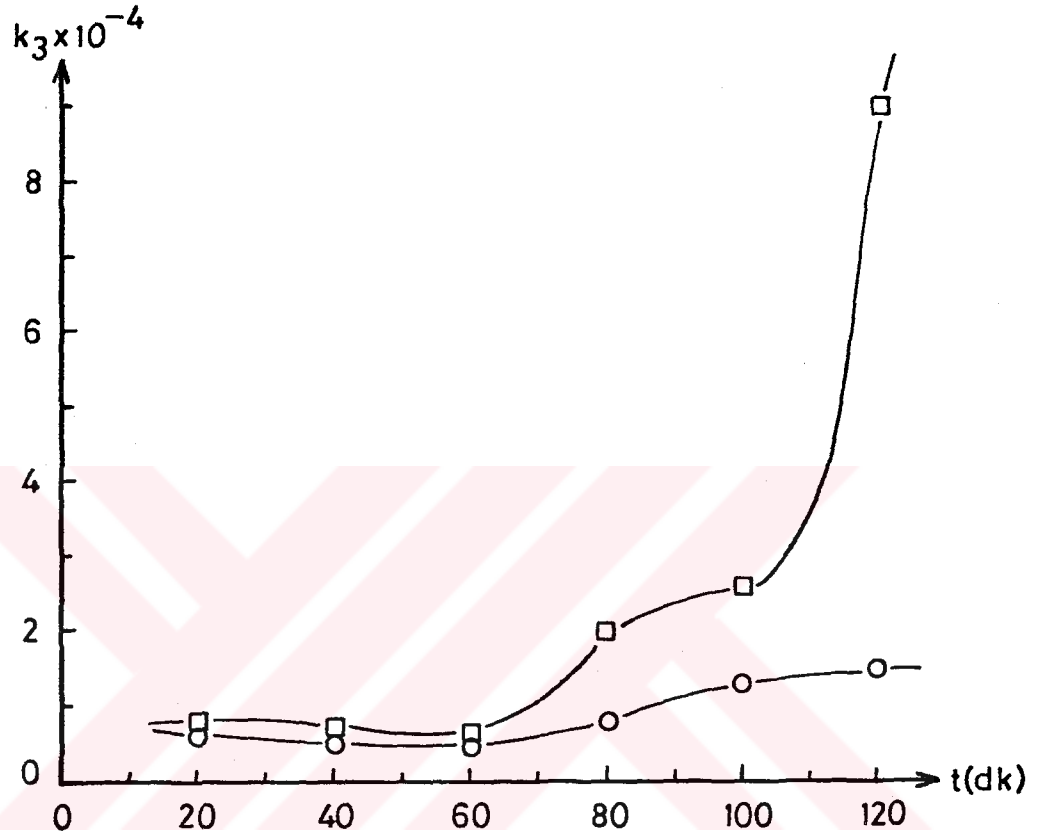
Tablo 4.42 Yağa göre % 0.2 demir içeren difenil amino ferro klorürle katalizlenen hidrojenasyona ait yağ asid- lerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1})\times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1})\times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1})\times 10^{-3}$</u>
20	9.1135	1.8978	0.0784
40	"	1.5387	0.0694
60	"	1.4272	0.0616
80	"	1.3943	0.2015
100	"	1.3356	0.2643
120	"	1.8101	0.8982

Tablo 4.41 ve 4.42'deki değerlere ait k_2 ve k_3 hız sabitlerinin zamanla değişimi Şekil 4.31 ve 4.32'de görülmektedir.



Şekil 4.31 Yağa göre % 0.1 (○) ve 0.2 (□) demir içeren difenil amino ferro klorürle katalizlenen hidrojenasyonlara ait k_2 hız sabitlerinin zamanla değişimi.



Şekil 4.32 Yağa göre % 0.1 (○) ve 0.2 (□) demir içeren difenil amino ferro klorürle katalizlenen hidrojenasyonlara ait k_3 hız sabitlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.43 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 140°C daki hidrojenasyona ait yağ asidlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	6.2919	0.7583	2.4949
40	"	0.9531	3.0798
60	"	1.0263	2.0549
80	"	1.0694	1.8054
100	"	1.1008	1.6437
120	"	1.1976	1.5101

Tablo 4.44 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 160°C daki hidrojenasyona ait yağ asidlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	8.5137	1.1386	2.5458
40	"	1.3428	3.1152
60	"	1.2932	2.8681
80	"	1.3769	2.6914
100	"	1.6087	2.2504
120	"	1.7853	1.9439

Tablo 4.45 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 180°C daki hidrojenasyona ait yağ asidlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	9.7598	1.1417	2.5561
40	"	1.3454	2.4838
60	"	1.4283	2.0003
80	"	1.4818	1.7365
100	"	1.7843	1.7356
120	"	2.2544	1.2936

Tablo 4.46 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 200°C daki hidrojenasyona ait yağ asidlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	13.2062	1.5273	2.5511
40	"	1.7428	2.4442
60	"	1.9759	2.3160
80	"	2.2315	2.4609
100	"	2.5159	2.2371
120	"	3.1005	1.4883

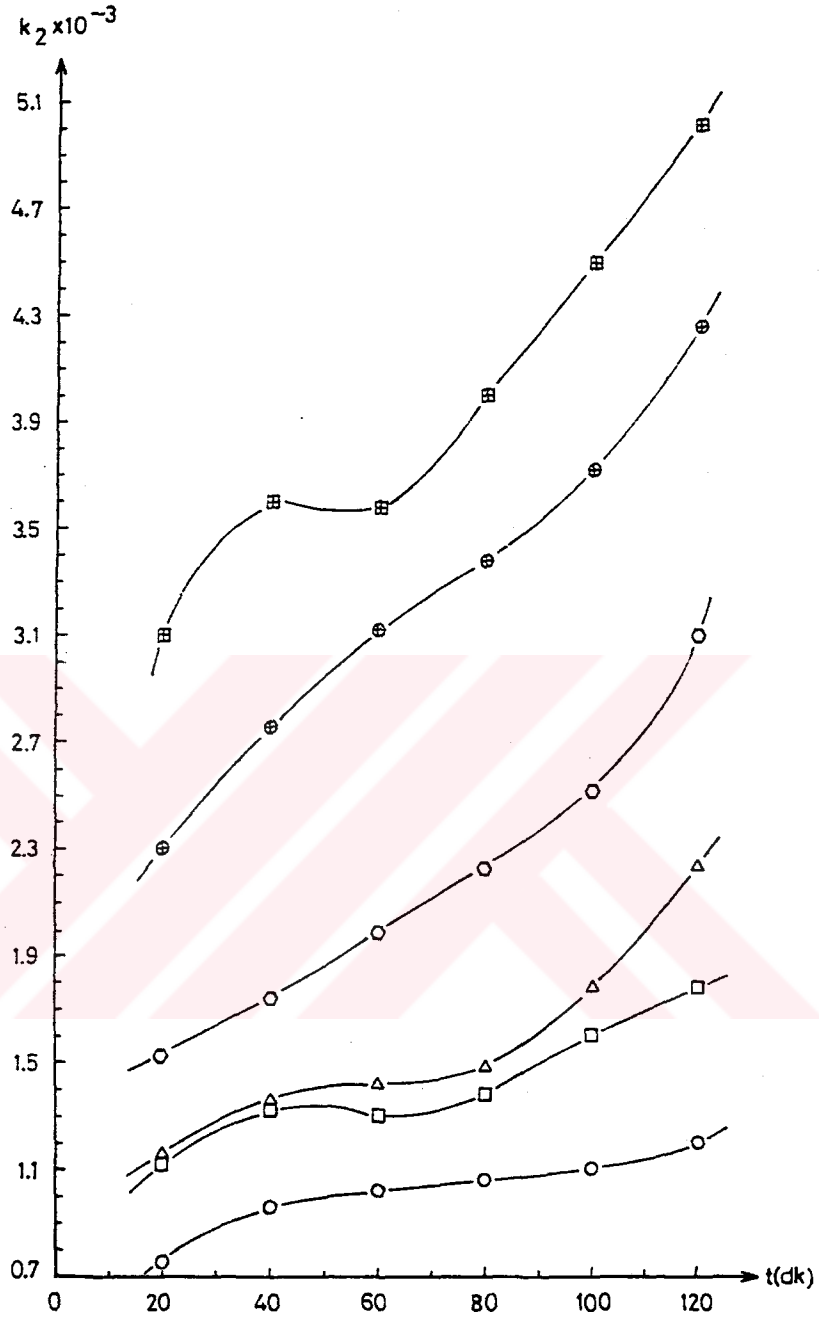
Tablo 4.47 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 220°C daki hidrojenasyona ait yağ asitlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	19.1882	2.3039	3.7642
40	"	2.7572	4.1249
60	"	3.1239	3.2480
80	"	3.3853	2.7406
100	"	3.7223	1.7899
120	"	4.2707	1.1893

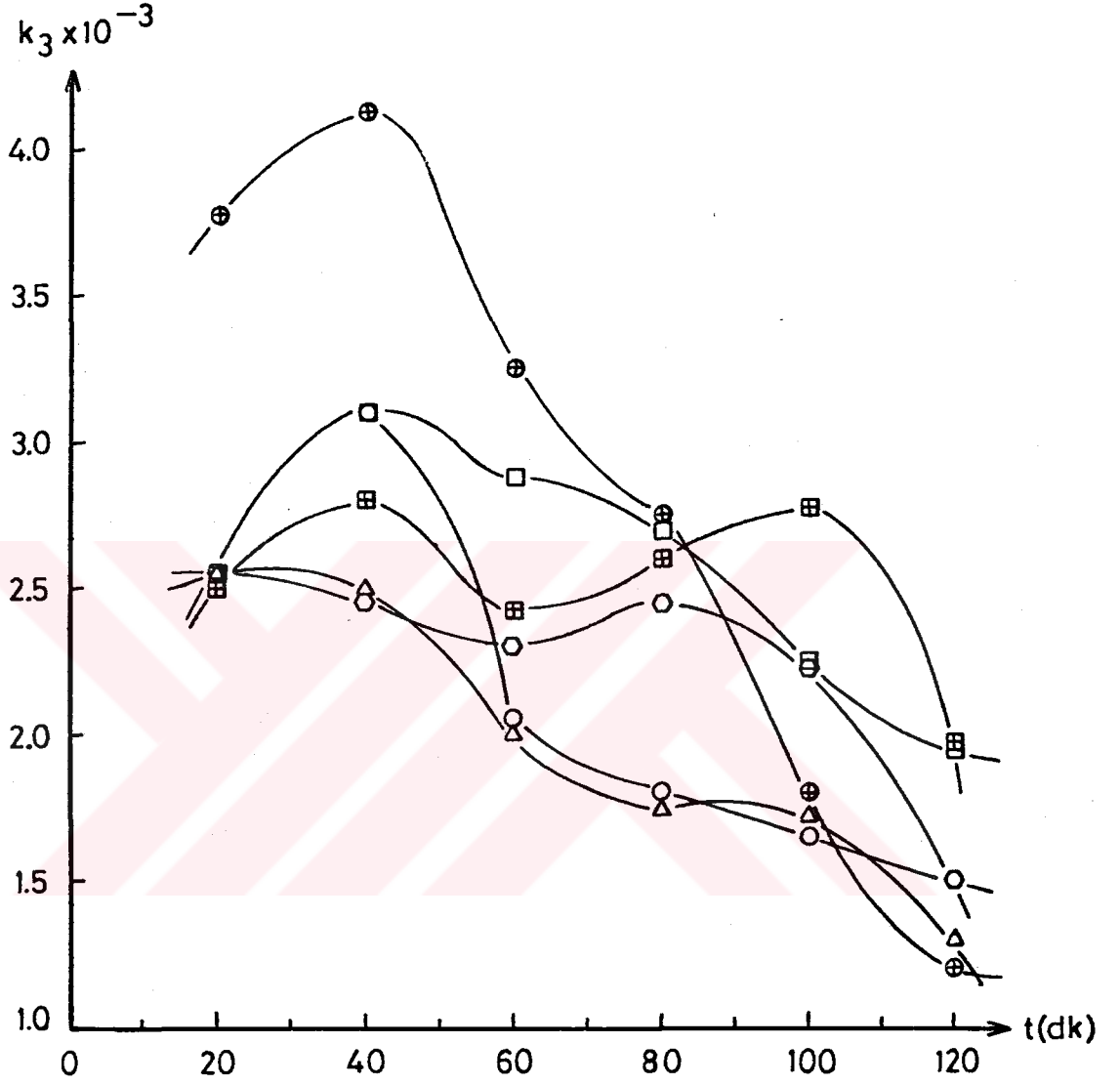
Tablo 4.48 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 240°C daki hidrojenasyona ait yağ asitlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	24.9644	3.0907	2.5045
40	"	3.5986	2.8037
60	"	3.5776	2.4274
80	"	4.0047	2.6053
100	"	4.4987	2.7700
120	"	5.0315	1.9772

Tablo 4.43, 4.44, 4.45, 4.46, 4.47 ve 4.48'deki değerlere ait k_2 ve k_3 hız sabitlerinin zamanla değişimi Şekil 4.33 ve 4.34'te görülmektedir.



Şekil 4.33 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 140°C (○), 160°C (□), 180°C (△), 200°C (○), 220°C (⊙) ve 240°C (⊠) daki hidrojenasyonlara ait k_2 hız sabitlerinin zamanla değişimi.



Şekil 4.34 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan 140°C (o), 160°C (□), 180°C (Δ), 200°C (o), 22°C (o) ve 240°C (□) daki hidrojenasyonlara ait k_3 hız sabitlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.49 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 140°C daki hidrojenasyona ait yağ asidlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	6.9367	2.2755	1.2365
40	"	2.1271	0.6081
60	"	1.7376	0.1272
80	"	1.5374	0.3007
100	"	1.4354	0.2462
120	"	1.3425	0.1374

Tablo 4.50 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 160°C daki hidrojenasyona ait yağ asidlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	9.7598	3.0581	2.4044
40	"	2.7409	2.2837
60	"	2.2486	1.4880
80	"	2.0097	1.0894
100	"	1.9615	0.8409
120	"	1.8112	0.3212

Tablo 4.51 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 180°C daki hidrojenasyona ait yağ asidlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	13.2062	4.2526	5.9031
40	"	3.1611	3.4032
60	"	2.8243	2.1612
80	"	2.5652	1.2996
100	"	2.4220	4.2326
120	"	2.2779	5.4976

Tablo 4.52 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 200°C daki hidrojenasyona ait yağ asidlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	17.6688	4.6644	5.8622
40	"	4.6722	4.2659
60	"	4.8309	3.5596
80	"	4.9184	3.1332
100	"	4.6121	2.5488
120	"	4.3268	2.1255

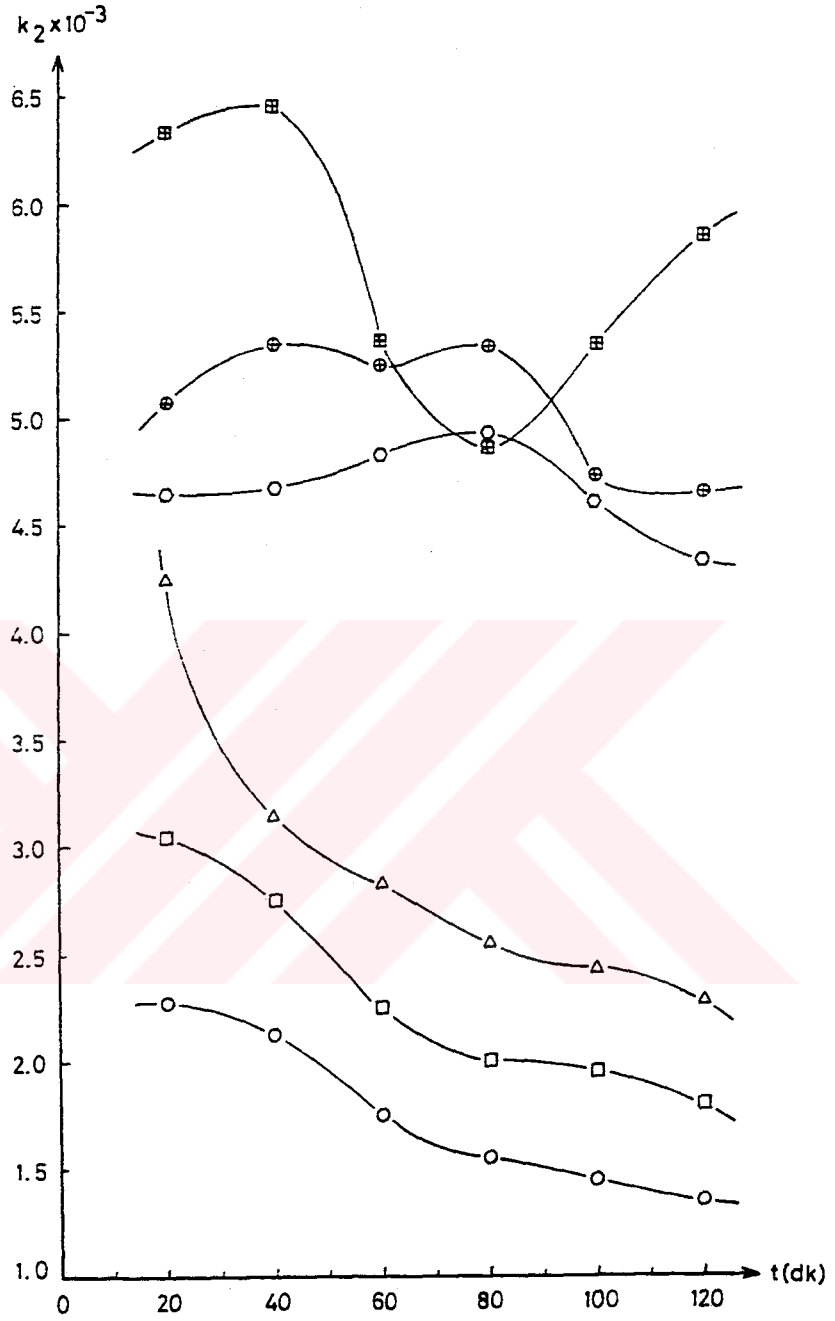
Tablo 4.53 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 220°C daki hidrojenasyona ait yağ asidlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	23.4451	5.0812	3.4867
40	"	5.3534	3.0805
60	"	5.2629	3.2068
80	"	5.3403	3.3325
100	"	4.7312	2.1661
120	"	4.6538	2.2046

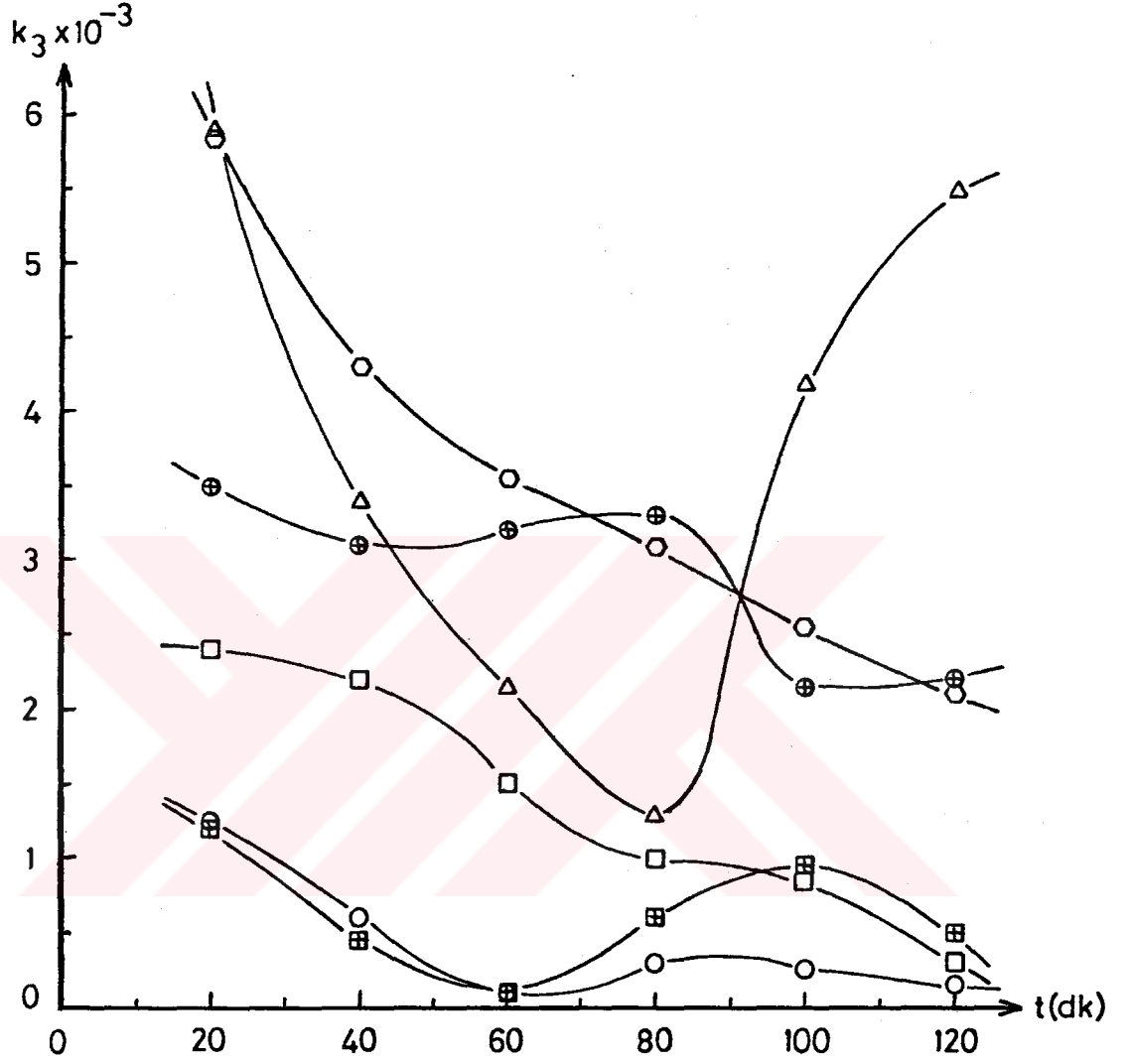
Tablo 4.54 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 240°C daki hidrojenasyona ait yağ asidlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-3}$</u>
20	29.2213	6.3271	1.2338
40	"	6.4472	0.4416
60	"	5.3379	0.0926
80	"	4.8753	0.6183
100	"	5.3389	0.9398
120	"	5.8433	0.4861

Tablo 4.49, 4.50, 4.51, 4.52, 4.53 ve 4.54'deki değerlere ait k_2 ve k_3 hız sabitlerinin zamanla değişimi Şekil 4.37 ve 4.38'de görülmektedir.



Şekil 4.35 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 140°C (o), 160°C (□), 180°C (Δ), 200°C (o), 220°C (⊕) ve 240°C (⊞) daki hidrojenasyonlara ait k_2 hız sabitlerinin zamanla değişimi.

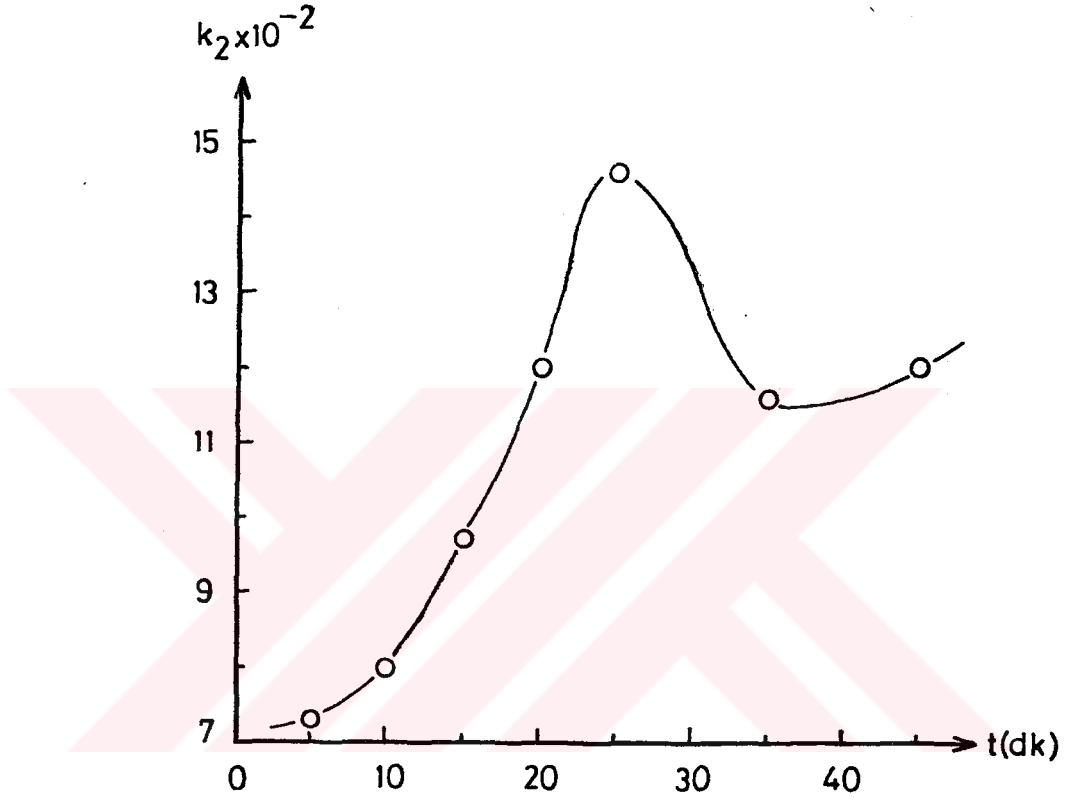


Şekil 4.36 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan 140°C (○), 160°C (□), 180°C (Δ), 200°C (○), 220°C (⊕) ve 240°C (⊗) daki hidrojenasyonlara ait k_3 hız sabitlerinin zamanla değişimi.

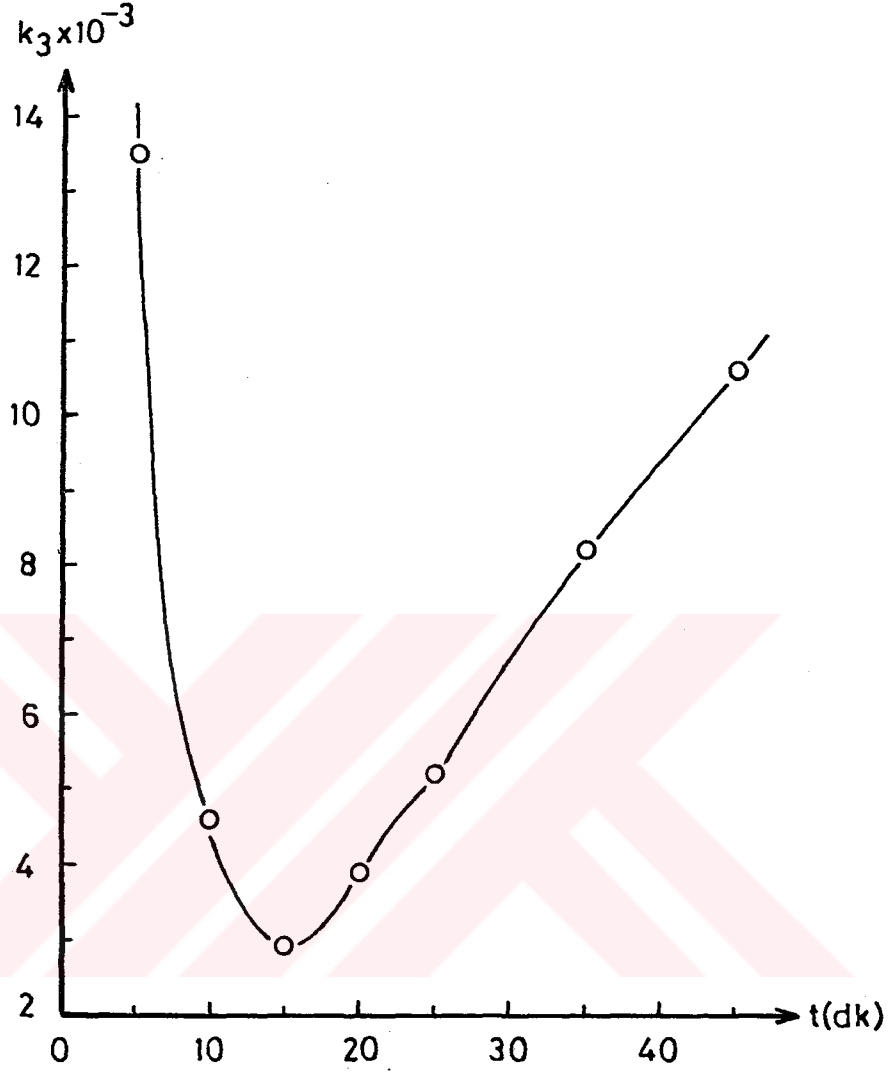
Tablo 4.55 Yağa göre % 0.02 nikel içeren katalizörle yapılan 180°C daki hidrojenasyona ait yağ asitlerinin hız sabitleri.

<u>t(dk)</u>	<u>$k_1(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-2}$</u>	<u>$k_2(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-2}$</u>	<u>$k_3(\text{dk}^{-1}) \times 10^{-2}$</u>
5	20.8679	7.3045	1.3470
10	"	8.0523	0.4627
15	"	9.7177	0.2845
20	"	12.0849	0.3885
25	"	14.5529	0.8159
35	"	11.5529	0.8159
45	"	12.0673	1.0643

Yukarıda görülen tablodaki değerlere ait k_2 ve k_3 hız sabitlerinin zamanla değişimi Şekil 4.37 ve 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.37 Yağa göre % 0.02 nikel içeren katalizörle yapılan 180°C daki hidrojenasyona ait k_2 hız sabitlerinin zamanla değişimi.



Şekil 4.38 Yağa göre % 0.02 nikel içeren katalizörle yapılan 180°C daki hidrojenasyona ait k_3 hız sabitlerinin zamanla değişimi.

4.3.3. SELEKTİVİTE ORANLARI

Yapılan herbir hidrojenasyonda kullanılan katalizörlere ait selektivite oranları Tablo 4.56, 4.57, 4.58, 4.59, 4.60 ve 4.61'de görülmektedir.

Tablo 4.56 L1 SR selektivite oranları.

Katalizör	Yağa göre % metal	t(°C)	t(dk)					
			20	40	60	80	100	120
(NH ₄) ₂ FeCl ₄	0.1 Fe	180	5.25	5.20	5.80	6.13	6.15	6.07
K ₄ Fe(CN) ₆	"	"	5.55	6.60	7.02	7.23	6.71	6.79
Fe (metalik)	"	"	5.95	5.89	5.23	4.73	5.54	5.93
(C ₆ H ₅) ₂ NFeCl	"	"	5.55	5.50	6.13	5.82	5.97	6.03
"	0.2 Fe	"	4.80	5.92	6.39	6.54	6.82	5.04
Ressan 22	0.05 Ni	140	8.30	6.60	6.13	5.88	5.72	5.25
"	"	160	7.48	6.34	6.58	6.18	5.29	4.77
"	"	180	8.55	7.25	6.38	6.59	5.47	4.33
"	"	200	8.65	7.58	6.68	5.92	5.25	4.26
"	"	220	8.33	6.96	6.14	5.67	5.16	4.49
"	"	240	8.08	6.94	6.98	6.23	5.55	4.96

Tablo 4.57 L1 SR selektivite oranları.

Katalizör	Yağa göre % metal	t(°C)	t(dk)					
			20	40	60	80	100	120
Ressan 22	0.1 Ni	140	3.05	3.26	3.99	4.51	4.83	5.17
"	"	160	3.19	3.56	4.34	4.86	4.98	5.39
"	"	180	3.11	4.18	4.68	5.15	5.45	5.80
"	"	200	3.79	3.78	3.66	3.59	3.83	4.08
"	"	220	4.61	4.38	4.46	4.39	4.96	5.04
"	"	240	4.62	4.53	5.47	5.99	5.47	5.00

Tablo 4.58 L1 SR selektivite oranları.

Katalizör	Yağa göre % metal	t(°C)	t(dk)						
			5	10	15	20	25	35	45
Ressan 22	0.02 Ni	180	2.86	2.59	2.15	1.73	1.43	1.81	1.73

Tablo 4.59 SR selektivite oranları.

Katalizör	Yağa göre % metal	t(°C)	t (dk)					
			20	40	60	80	100	120
(NH ₄) ₂ FeCl ₄	0.1 Fe	180	0.89	0.92	1.25	3.00	8.32	11.82
K ₄ Fe(CN) ₆	"	"	0.89	1.47	18.62	19.62	23.15	52.69
Fe (metalik)	"	"	0.89	1.78	3.05	41.97	9.40	58.46
(C ₆ H ₅) ₂ NFeCl	"	"	19.88	22.13	22.41	13.89	7.97	6.92
"	0.2 Fe	"	24.21	22.18	23.16	6.92	5.05	2.02
Ressan 22	0.05 Ni	140	0.30	0.31	0.50	0.59	0.67	0.79
"	"	160	0.45	0.43	0.45	0.51	0.72	0.92
"	"	180	0.45	0.54	0.72	0.85	1.03	1.74
"	"	200	0.60	0.71	0.85	0.93	1.13	2.08
"	"	220	0.61	0.67	0.96	1.24	2.08	3.59
"	"	240	1.23	1.28	1.47	1.54	1.62	2.55

Tablo 4.60 SR selektivite oranları.

Katalizör	Yağa göre		t (dk)					
	% metal	t (dk)	20	40	60	80	100	120
Ressan 22	0.1 Ni	140	1.84	3.50	13.66	5.11	5.83	9.77
"	"	160	1.27	1.20	1.51	1.85	2.33	5.64
"	"	180	0.72	0.93	1.31	1.97	0.57	0.41
"	"	200	0.80	1.10	1.36	1.57	1.81	2.04
"	"	220	1.46	1.74	1.64	1.60	2.18	2.11
"	"	240	5.13	14.60	57.65	7.89	5.68	12.02

Tablo 4.61 SR selektivite oranları.

Katalizör	Yağa göre		t (dk)						
	% metal	t(°C)	5	10	15	20	25	35	45
Ressan 22	0.02 Ni	180	5.42	17.40	34.16	31.11	27.99	14.16	11.34

4.3.4. REAKSİYON DERECESESİ

Ayçiçek yağının hidrojenasyon reaksiyonunun derecesi differansiyel metoduna göre bulunmuştur. Bunun için reaksiyon hızı (71),

$$-\frac{d(i.D.)}{dt} = k (i.D.)^n \quad (4.5)$$

olduğuna göre,

$$\ln \left[-\frac{d(i.D.)}{dt} \right] = \ln k - n \ln (i.D.) \quad (4.6)$$

yazılabilir. Burada, n: reaksiyon derecesidir.

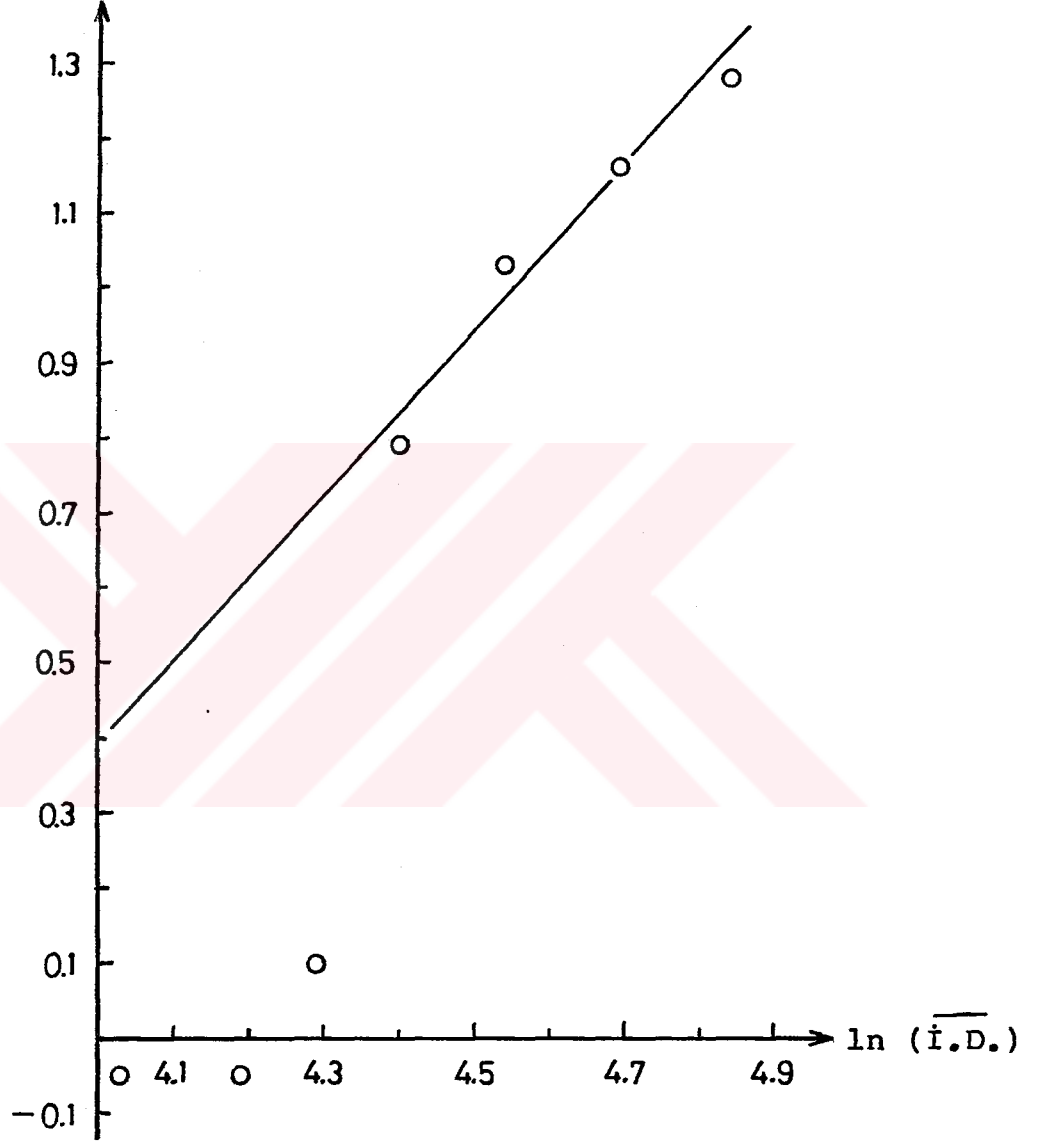
Reaksiyon derecesi, yağa göre % 0.02 nikel içeren katalizörle 180°C da yapılan hidrojenasyona göre bulunmuştur. Bunun için gerekli değerler Tablo 4.62'de verilmiştir. Bu değerlere göre çizilen grafik Şekil 4.39'da görülmektedir.

Burada çizilen grafiğin eğimi, reaksiyon derecesi (n) e karşılık gelmektedir. Buna göre reaksiyon derecesi 1.11 olarak bulunmuştur. Bu da reaksiyonun yaklaşık birinci dereceden bir kinetiğe sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.62 Yağa göre % 0.02 nikel içeren katalizörle, 180°C da yapılan hidrojenasyonu ait değerler.

$t(\text{dk})$	$i.D.$	$\left[- \frac{d(i.D.)}{dt} \right]$	$(i.D.)$	$\ln \left[- \frac{d(i.D.)}{dt} \right]$	$\ln (i.D.)$
0	135.0	3.60	126.00	1.2809	4.8363
5	117.0	3.20	109.00	1.1632	4.6914
10	101.0	2.80	94.00	1.0296	4.5433
15	87.0	2.20	81.50	0.7885	4.4006
20	76.0	1.10	73.25	0.0953	4.2939
25	70.5	0.95	65.75	- 0.0513	4.1859
35	61.0	0.95	56.25	- 0.0513	4.0298
45	51.5				

$$\ln \left(- \frac{d(\bar{i}.D.)}{dt} \right)$$



Şekil 4.39 Yağa göre % 0.02 nikel içeren katalizörle 180°C da yapılan hidrojenasyonun differansiyel metoduna göre reaksiyon derecesinin bulunması.

4.3.5. AKTİVASYON ENERJİLERİ

Değişik sıcaklıklarda yapılan hidrojenasyonlara ait aktivasyon enerjileri Arrhenius bağıntısından yararlanılarak bulunmuştur.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (4.7)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4.8)$$

$$-\ln k = -\ln A + \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4.9)$$

Bunun için hız sabitlerinin logaritması, mutlak sıcaklığın tersine karşı grafiğe geçirildiğinde, düzgün bir doğru elde edilmiştir (72,73). Grafiğin eğimi ($-E_a/R$)ye karşılık geldiği için buradan aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Yalnız burada ($\ln k$) değerleri negatif olduğu için (4.9) nolu denkleme göre, ($-\ln k$) ile ($1/T$) grafiği çizilerek eğimin (E_a/R) yi vermesiyle de aktivasyon enerjisi bulunmuştur.

Önce yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonun ve daha sonra % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bunlar için gerekli olan ($\ln k$) ve ($1/T$) değerleri Tablo 4.63 ve 4.64'te görülmektedir.

Tablo 4.63 Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonlara ait değerler.

<u>t(°C)</u>	<u>T(°K)</u>	<u>$\frac{1}{T} \times 10^{-3} (^{\circ}\text{K}^{-1})$</u>	<u>$k \times 10^{-3} (\text{dk}^{-1})$</u>	<u>- ln k</u>
140	413	2.42	0.500	7.601
160	433	2.31	0.700	7.264
180	453	2.21	0.850	7.070
200	473	2.11	1.125	6.790
220	493	2.03	1.750	6.348
240	513	1.95	1.950	6.240

Tablo 4.64 Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonlara ait değerler.

<u>t(°C)</u>	<u>T(°K)</u>	<u>$\frac{1}{T} \times 10^{-3} (^{\circ}\text{K}^{-1})$</u>	<u>$k \times 10^{-3} (\text{dk}^{-1})$</u>	<u>- ln k</u>
140	413	2.42	0.638	7.357
160	433	2.31	0.875	7.041
180	453	2.21	1.113	6.801
200	473	2.11	1.563	6.461
220	493	2.03	1.969	6.230
240	513	1.95	2.250	6.097

Tablo 4.63 ve 4.64'teki değerlere göre çizilen $(-\ln k)$ ile $(1/T)$ grafiği Şekil 4.40'da verilmiştir. Bu grafik sayesinde, yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonun aktivasyon enerjisi 5.765 k cal/mol ve % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonunki ise 5.368 k cal/mol olarak bulunmuştur.

4.3.6. AKTİVASYON ENTALPİLERİ

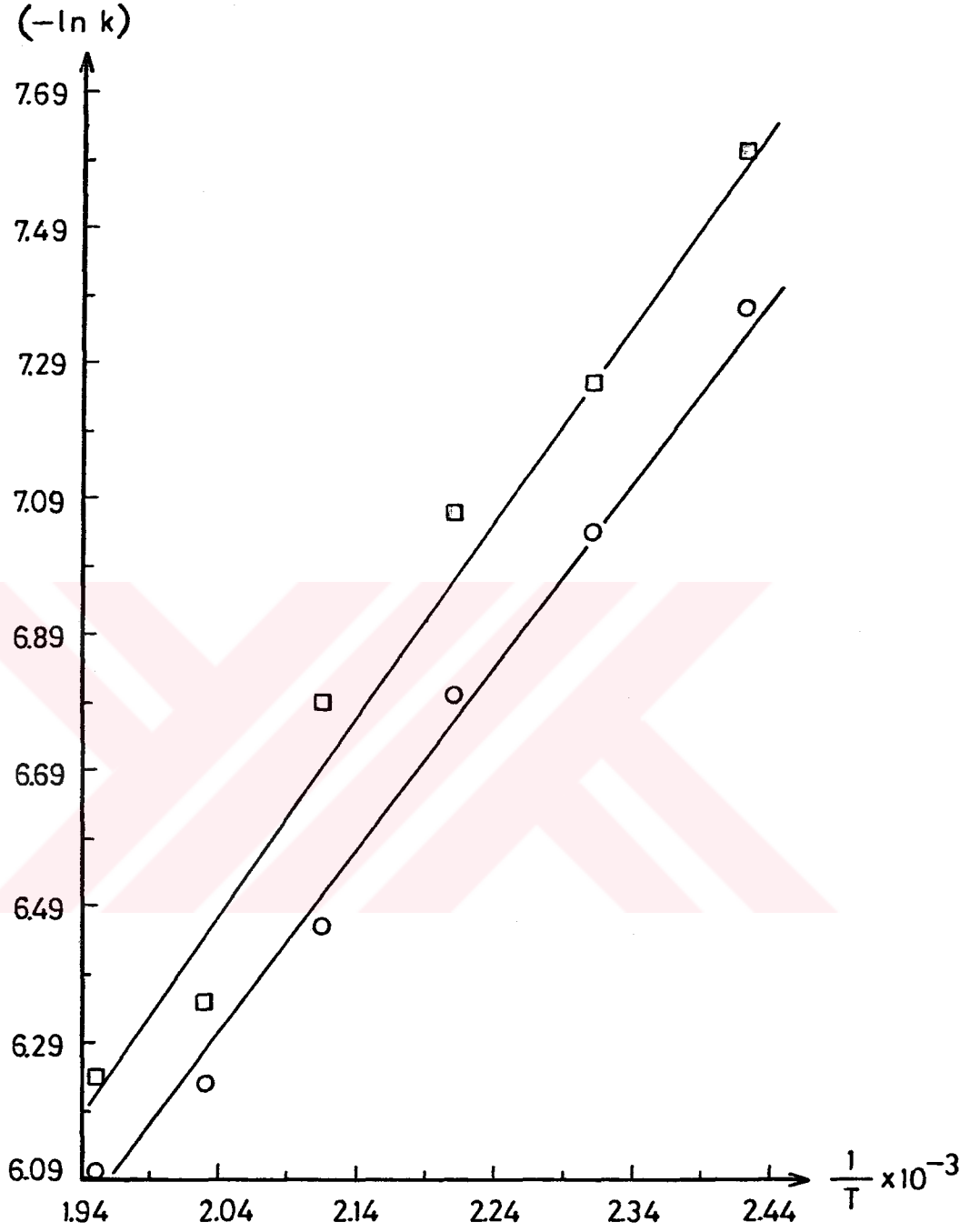
Hidrojenasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisi bilindiğine göre, farklı sıcaklıklardaki aktivasyon entalpileri,

$$\Delta H = E_a - R T \quad (4.10)$$

denkleminden hesaplanmıştır. Yağa göre % 0.05 ve 0.1 nikel içeren katalizörlerle yapılan hidrojenasyonların değişik sıcaklıklardaki aktivasyon entalpileri Tablo 4.65'te görülmektedir.

Tablo 4.65 Yağa göre % 0.05 ve 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonların aktivasyon entalpileri.

<u>t(°C)</u>	<u>T(°K)</u>	<u>ΔH(kcal/mol)</u> <u>(% 0.05 Ni)</u>	<u>ΔH(kcal/mol)</u> <u>(% 0.1 Ni)</u>
140	413	4.944	4.547
160	433	4.905	4.507
180	453	4.865	4.467
200	473	4.825	4.427
220	493	4.785	4.388
240	513	4.746	4.348



Şekil 4.40 Yağa göre % 0.05 (\square) ve 0.1 (\circ) nikel içeren kalizörlerle yapılan hidrojenasyonlara ait iyod değerinin logaritması ile mutlak sıcaklığın tersine karşı çizilen grafik.

4.3.7. AKTİVASYON ENTROPİLERİ

Değişik sıcaklıklarda yapılan hidrojenasyonların aktivasyon entropileri,

$$A = \frac{R T}{N h} e^{\Delta S/R} \quad (4.11)$$

denkleminde hesaplanmıştır.

Burada, A: Arrhenius frekans faktörü (sn^{-1}),

R: $1.987 \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (gaz sabiti),

T: mutlak sıcaklık ($^\circ\text{K}$),

S: aktivasyon entropisi ($\text{cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$),

N: 6.02×10^{23} (Avogadro sayısı) ve

h: $1.5847 \times 10^{-34} \text{ cal sn}$ (Planck sabiti) dir.

Entropinin hesaplanmasında gerekli olan Arrhenius frekans faktörü, (4.8) ya da (4.9) nolu denklemden bulunmuştur. Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyona ait A sabiti değeri 0.5718 dk^{-1} veya $9.53 \times 10^{-3} \text{ sn}^{-1}$ dir ve % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonunki ise 0.4529 dk^{-1} veya $7.55 \times 10^{-3} \text{ sn}^{-1}$ dir. A sabitlerinin değerleri sn^{-1} birimi olarak (4.11) nolu denklemden yerine koyularak farklı sıcaklıklardaki entropi değerleri bulunmuştur. Bu sonuçlar Tablo 4.66' te görülmektedir.

Tablo 4.66 Yağa göre % 0.05 ve 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonlara ait aktivasyon entropisi değerleri.

<u>t(°C)</u>	<u>T(°K)</u>	<u>-ΔS(cal°K⁻¹mol⁻¹)</u> <u>(% 0.05 Ni)</u>	<u>-ΔS(cal°K⁻¹mol⁻¹)</u> <u>(% 0.1 Ni)</u>
140	413	68.46	68.92
160	433	68.56	69.02
180	453	68.65	69.11
200	473	68.73	69.19
220	493	68.81	69.28
240	513	68.89	69.36

BÖLÜM V

T A R T I Ş M A

Bu tezle sunulan çalışmada, ayçiçek yağının hidrojensasyon reaksiyonunun kinetiği ve mekanizması incelenmiştir. Soya fasülyesinin hidrojensasyonunu ele alan R.R. Allen, böyle bir reaksiyonun birinci dereceden bir kinetiğe sahip olduğunu ve yağ asidi sabitleri olan $k_1 = 0.367 \text{ dk}^{-1}$, $k_2 = 0.159 \text{ dk}^{-1}$ ve $k_3 = 0.0013 \text{ dk}^{-1}$ şeklinde bularak, bunların arasında $k_1 > k_2 > k_3$ halinde bir ilişkinin bulunduğunu da gösterdi (46).

Yapılan bu araştırmada, ayçiçek yağının hidrojensasyon reaksiyonunun da birinci dereceden bir kinetiğe sahip olduğu anlaşılmıştır. Şekil 4.39'da görüldüğü gibi, differansiyel metoduna göre, reaksiyon derecesi 1.11 olarak bulunmuştur.

Yağ asidi hız sabitleri arasındaki ilişki, bu çalışmada yapılan her bir hidrojensasyonda görülmüştür. Örneğin, yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörle, 240°C da, 120 dk bir zaman içerisinde yapılan hidrojensasyonda, $k_1 = 29.2213 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$, $k_2 = 5.8433 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ ve $k_3 = 0.4861 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Burada da $k_1 > k_2 > k_3$ olduğu görülmektedir.

Her bir hidrojensasyonda, her bir katalizöre ait olmak üzere, belirli zaman aralıklarında bulunan yağ asidi hız sabitleri tablolar halinde verilmiştir (4.38-55). Kolza tohumu yağının hidrojensasyon kinetiğini inceleyen L. Bern ve arkadaşları (74), hız sabitlerinin sıcaklıkla arttığını gözle-

mişlerdir. Örneğin, 140°C da linolenik asid hız sabitini, yani $k_1 = 4.3 \times 10^2 \text{ dk}^{-1}$ ve 200°C da ise $41.7 \times 10^2 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada da aynı durumun geçerli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin, yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizör ile 140°C da, 120 dk bir zaman içerisinde yapılan hidrojenasyonda, $k_1 = 6.2919 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ ve 200°C da ise $13.2062 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Soya fasülyesi yağının hidrojenasyonunu inceleyen A.A. Susu ve A.F. Ogunye (75), 0.00737 gr kat/gr yağ. katalizörüyle, 100°C da reaksiyon hız sabitini 0.0290 dk^{-1} ve 0.01474 gr kat/gr yağ. katalizörüyle de aynı sıcaklıkta 0.0461 dk^{-1} olarak bulmuşlar ve böylece, konsantrasyon arttıkça hız sabitlerinin de arttığını göstermişlerdir. Aynı durum bu çalışma için de geçerli olup, Tablo 4.37'de açıkça görülmektedir.

R.R. Allen'in (67) çalışmasında olduğu gibi, hidrojenasyon sırasında selektivite oranlarının sabit kalmadığı Tablo 4.56-61'den de anlaşılmaktadır. Burada nikel katalizörleri, linolenik asid selektivitesini $L1 \text{ SR} = 1.43-8.30$ arasında ve linoleik asid selektivitesini de $\text{SR} = 0.30-34.16$ arasında vermiştir. Bu değerler R.R. Allen'in $L1 \text{ SR} = 2.0-2.4$ ve $\text{SR} = 12-50$ arasında bulduğu değerler ile uyum içerisinde.

Ayrıca demir katalizörleriyle yapılan hidrojenasyonlarda, $L1 \text{ SR} = 4.73-7.23$ ve $\text{SR} = 0.89-58.46$ arasında olup, bu değerlere göre, nikel katalizörleri gibi demir katalizörlerinin de yağların hidrojenasyonunda kullanılabileceği anlaşılmaktadır.

A.A. Chen ve arkadaşlarının (71) yaptığı çalışmalarda olduğu gibi, yağ asitleri içerisinde en reaktif olanı linolenik asid olduğu için k_1 hız sabitinin, bütün hidrojensasyon boyunca sabit kaldığı tespit edilmiş, ama k_2 ve k_3 hız sabitlerinin ise devamlı değiştiği Tablo 4.39-55'te görülmektedir.

k_2 ve k_3 sabitlerinin zamanla değişimine bakılarak reaksiyon mekanizmasını açıklamak mümkündür. Bölüm 2.7.1. de anlatıldığı gibi, reaksiyon sırasında çeşitli olasılıklar meydana geldiği için, değişen bu k_2 ve k_3 hız sabitlerine dayanarak mekanizma açıklanabilir (46-51). Buna göre önce demir katalizörleriyle yapılan hidrojensasyonları ele alalım.

Amonyum ferro klorür, potasyum ferro siyanür ve metalik toz halindeki demir katalizörleri ile yapılan hidrojensasyonlarda, k_2 hız sabiti zamanla, genel olarak önce bir azalma, sonra bir artış ve yeniden bir azalma göstermektedir.

Burada en reaktif linolenik asid olduğu için, önce bu asid hidrojenslenmeye başlar ve linoleik asid oluştuğça, oleik aside dönüşme hızı artar. Böylece k_2 hız sabiti de artmış olur. Bu arada linoleik asid, oleik aside dönüşerek ortamdan azalmaya başlayınca, k_2 nin değeri yeniden düşmeye başlar (Şekil 4.29).

Bu katalizörlerle yapılan hidrojensasyonlarda, çok az ve yavaş stearik asid oluştuğundan dolayı, k_3 hız sabiti zamanla sürekli azalmaktadır (Şekil 4.30). Burada oleik asidin, stearik aside dönüşmesi yavaş olmaktadır.

Difenil amino ferro klorür katalizörleriyle yapılan hidrojenasyonlarda, k_2 hız sabiti zamanla önce azalır ve sonra sürekli artmaktadır (Şekil 4.31). Bunun nedeni, başlangıçta daha büyük bir hızla linolenik asid hidrojenlendiği için, linoleik asid, oleik aside daha yavaş hidrojenlenmektedir. Bu esnada, linolenik asid azalıp linoleik asid oranı artar artmaz, linoleik asidin oleik aside dönüşme hızı artar ve böylece k_2 de artmış olur.

Burada k_3 hız sabiti ise, zamana bağlı olarak önce yavaş yavaş artar ve sonra aniden hızla artmaktadır (Şekil 4.32). Çünkü, önce oleik asidin izometrik formları geçici bir süre meydana gelir, ama hidrojenasyon ilerledikçe bir doyurulma işlemi olduğundan, yani stearik asid oluşması görüldüğünden dolayı k_3 hız sabiti artış gösterir.

Bu sonuca göre, diğer demir katalizörlerine nazaran difenil amino ferro klorürün daha uygun olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, iyod değerini ne kadar azalttığına da bakılarak, bunu anlamak mümkündür (Tablo 4.1-5).

Homojen katalizörler (Wilkinson ve penta siyano kobaltat katalizörleri) genel olarak birden fazla çifte bağ bulduran bileşikleri, ancak bir çifte bağa kadar hidrojenler (13). Bu nedenle, kullanılan kompleks halindeki demir katalizörleri de homojen bir katalizör gibi davrandığından dolayı, hidrojenasyon sonucunda pek fazla stearik asid elde edilememiş, ama linolenik asid ile linoleik asidin azaldığı ve bu arada oleik asidin arttığı görülmüştür (Şekil 4.1-5).

Yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonlarda, k_2 hız sabiti hem zamanla, hem de sıcaklıkla sürekli artmaktadır (Şekil 4.33). Burada linolenik asid hemen linoleik aside hidrojenlenip, linoleik asid de oleik aside hızla, devamlı bir şekilde dönüşmektedir.

k_3 sabiti ise, zaman ve sıcaklığa karşı genel olarak bir azalma göstermektedir (Şekil 4.34). Çünkü, reaksiyon sırasında oleik asidin izometrik formları oluşmaktadır ve stearik asid de çok az meydana gelmektedir.

Yağa göre % 0.1 nikel içeren katalizörlerle yapılan hidrojenasyonlarda, k_2 ve k_3 hız sabitlerinin zamanla ve sıcaklıkla değişimleri % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonlara kıyasla, biraz daha karmaşık görünmektedir (Şekil 4.35 ve 36).

Burada, k_2 hız sabiti 140, 160 ve 180°C larda zamanla sürekli azalmakta, fakat 200 ve 220°C larda önce biraz artmakta ve sonra da azalmaktadır. 240°C da ise k_2 başlangıçta biraz artış ve aniden azalma, sonra da yeniden bir artış göstermektedir. Burada 180°C a kadar linoleik asid oluşumu, oleik asid oluşumundan daha fazladır. Bu sıcaklıktan sonra, sıcaklık reaksiyon hızını arttırdığı için, oleik asid oluşumu da hızlanır (Şekil 4.35).

k_3 hız sabiti ise, genel olarak zamanla önce bir azalma ve sonra bir artış göstermektedir. Şekil 4.36'dan görüldüğü gibi, ayçiçek yağının hidrojenasyonu için en uygun sıcaklığın 180°C olduğu anlaşılmaktadır. Bu sıcaklıkta, ole-

ik asidin stearik aside dönüşmesi 80. dk ya kadar azdır, çünkü selektiviteden dolayı, önce birden fazla çifte bağ içeren yağ asidleri hidrojenlenmektedir. Bu andan sonra stearik oluşumu hızla artmaktadır. Sanayide de margarin üretiminde bitkisel yağların hidrojenasyonu için, 180°C daha çok uygulanmaktadır.

Değişik sıcaklıklarda yapılan ayçiçek yağı hidrojenasyonlarında, yağa göre % 0.05 nikel katalizörünün kullanıldığı hidrojenasyonun aktivasyon enerjisi 5.765 k cal/mol ve % 0.1 nikel katalizörünün kullanıldığı hidrojenasyonunki ise 5.368 k cal/mol olarak bulunmuştur. Bu sonuç, soya fasülyesi yağı hidrojenasyonu için A.A. Susu ve arkadaşları (76) tarafından bulunan 4-17 k cal/mol olan aktivasyon enerjisi değerlerine çok yakındır.

Aktivasyon enerjisine bağlı olarak bulunan aktivasyon entalpileri, yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonun $\Delta H = 4.746-4.944$ k cal/mol değerleri arasındadır.

Arrhenius frekans faktöründen bulunan aktivasyon entropileri de, yağa göre % 0.05 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonun $-\Delta S = 68.46-68.89$ cal/°K mol, % 0.1 nikel içeren katalizörle yapılan hidrojenasyonun ise $-\Delta S = 68.92-69.36$ cal/°K mol arasındadır.

Genel olarak, ayçiçek yağı hidrojenasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisi katalizör konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır, fakat ortalama $E_a = 5.6$ k cal/mol olduğu söyle-

nebilir. Aktivasyon entalpisi, katalizör konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça azalmaktadır, ama ortalama $\Delta H = 4.5$ k cal/mol değeri kadardır. Aktivasyon entropisi de katalizör konsantrasyonu ve sıcaklık arttıkça artmaktadır ve bu da ortalama $-\Delta S = 69$ cal/ $^{\circ}$ K mol değeri kadardır.

KAYNAKLAR

- 1) Sabatier, P., 1922, "in Catalysis in Organic Chemistry", translated by E.E. Reid, Van Nostrand, New York.
- 2) Herforder Maschinenfett und Oelfabrik, 1903, German Pat. 141.029.
- 3) Normann, W., 1903, British Pat. 1.515.
- 4) Saytzeff, M., 1873, J. Prakt. Chem., 114, 128.
- 5) Ipatieff, Y. N., 1836, "Catalytic Reactions at high Pressures and Temperatures", Mac Millan, New York.
- 6) Mattil, K. F., Morris, F. A., Stirton, A. J., and Swern, D., 1964, "Bailey's Ind. Oil and Fat Products", 815, 796.
- 7) Berkman, S., Morrell, J., and Egloff, G., 1940, Catalysis, Reinhold, New York.
- 8) Grosse, A. V., 1943, Ind. Eng. Chem., 35, 762-767.
- 9) Taylor, H. S., 1925, Proc. Roy. Soc. (London), A 108, 105-111.
- 10) Twigg, G. H., and Rideal, E. K., 1940, Trans. Faraday Soc., 36, 533-537.
- 11) Beek, O., 1950, "in Advances in Catalysis", Vol. 2, Academic Press, p. 151.
- 12) Kokes, R. J., and Emmett, P. H., 1959, J. Am. Chem. Soc., 81, 5032-5037.
- 13) Hartley, F. R., 1974, "Elements of Organometallic Chemistry", Dep. of Chem., Univ. of Southampton, London, The Chem. Soc.

- 14) Nishiguchi, T., Tagawa, T., Imai, H., and Fujuzumi, K., 1977, J. Am. Oil Chem. Soc., 54, 144.
- 15) Johnson, O. J., 1972, Res. Inst. Catal., Hokpaldo Univ. Paper Vin. Ser.
- 16) Swern, D., 1979, Bailey's Ind. Oil and Fat Products, Vols. 1-2.
- 17) Raney, M., 1925, U. S. Patent 1563589.
- 18) Raney, M., 1927, U. S. Patent 1628190.
- 19) Raney, M., 1933, U. S. Patent 1915473.
- 20) Bailey, A. E., 1952, Ind. Chem., 44, 990.
- 21) Patterson, H. B. W., 1983, "Hydrogenation of Fats and Oils", Applied Science Publishers, London and New York.
- 22) Draguez de Hault, E., and Demoulin, 1984, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 195.
- 23) Coenen, J. W. E., 1986, "Selectivity in Fat Hydrogenation", Ind. Eng. Chem. Fundam., 25, 43.
- 24) Coenen, J. W. E., Boersma, H., Linsen, B. G., and De Vries, B., 1964, "The Effect of Particle Size upon The Selectivity", in Proc. 3rd Int. Congr. Catalysis, Amsterdam, 2, 1387.
- 25) Coenen, J. W. E., 1976, J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 382.
- 26) Tsuto, K., Harriott, P., and Bischoff, K. B., 1978, Ind. Chem. Eng. Fundam., 17, 199.
- 27) Beckmann, H. J., 1983, "Practical Hydrogenation", J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 282.

- 28) Selwood, P. W., Adler, S., and Philips, T. r., 1955, J. Phys. Chem., 59, 1462.
- 29) Carter, J. L., Cusumano, J. A., and Sinfelt, J. H., 1966, J. Phys. Chem., 70, 2257.
- 30) Dafler, J. R., 1977, " the effect of the Crystallite Size upon the Catalytic Activity", J. Am. Oil Chem. Soc., 54, 17.
- 31) Ottensen, I., 1971, "Hydreringshemmende Stoffer i raffineret olje", Stoffenes betydning og innvirkning pa hydreringskatalysatoren, 6th Scandinavian Symposium of Fats and Oils, Grena, Denmark.
- 32) Mork, P. C., 1972, J. Am. Oil Chem. Soc., 49, 426.
- 33) Mork, P. C., and Norgard, D., 1976, J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 506.
- 34) Drozdowski, B., and Zajac, M., 1977, J. Am. Oil Chem. Soc., 54, 595.
- 35) de Man, J. M., Pogorzelska, E., and de Man, L., 1983, J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 558.
- 36) Klimmek, H., 1984, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 200.
- 37) Albright, L. F., Win, M. M., and Woods, J. M., 1965, "Progressive diminishing of Activity and Selectivity with nickel catalyst reuse", J. Am. Oil Chem. Soc., 42, 556.
- 38) Unilever N. V., 1963, "the Selective Hydrogenation of Soybean Oil using Cu catalysts", Dutch Patent App. 295, 863.

- 39) Ahmad, M. M., Priestley, T. M., and Winterbotton, J. M., 1979, J. Am. Oil Chem. Soc., 56, 571.
- 40) Allen, R. R., 1962, J. Am. Chem. Soc., 39, 457.
- 41) Zajcew, M., 1965, Engelhard Ind. Tech. Bull., 5, 121.
- 42) Cordova, W. A., and Harriott, P., 1975, Chem. Eng. Sci., 31, 1201.
- 43) Rylander, P. N., 1970, J. Am. Oil Chem. Soc., 47, 482.
- 44) Zajcew, M., 1960, J. Am. Oil Chem. Soc., 37, 11.
- 45) Caceras, L., Diosady, L. L., Graydon, W. F., and Rubin, L. J., 1985, "Canola Oil Hydrogenation with Gold Catalysts supported on SiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", J. Am. Oil Chem. Soc., 62, 906.
- 46) Allen, R. R., 1981, "Hydrogenation", J. Am. Oil Chem. Soc., 58, 166.
- 47) Larsson, R., 1983, "Hydrogenation Theory: Some Aspects", J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 227 A.
- 48) Wunderlich, J. A., and Mellor, D. P., 1954, Acta Crystallogr. 7:130.
- 49) Davies, N. R., 1964, "Double Bond Migration in Homogeneous Systems", Nature 201:490.
- 50) Horiuti, J., and Polanyi, M., 1934, "Positional and Geometrical Double-bond Isomerizations", Trans. Faraday Soc., 30, 1164.
- 51) Coenen, J. W. E., 1978, "the Rate of Change in the Perspective of Time", Chem. and Ind., pp. 711-717.
- 52) Vandenheuvel, F. A., 1956, "the Hydrogenation of MeO using

- Ni-Raney and Pt", J. Am. Oil Chem. Soc., 33, 347.
- 53) Cordova, W. A., and Harriott, P., 1975, "the Hydrogenation of MeO using a Pd catalyst", Chem. Eng. Sci., 31, 1201.
- 54) Gut, G., Kosinka, J., Prabucki, A., and Schuerk, A., 1979, "Kinetics of the liquid-phase hydrogenation and isomerisation of Sunflower seed oil with Nickel Catalysts", Chem. Eng. Sci., 34, 1051.
- 55) Boelhouwer, C., Snelderwaard, J., and Watermann, H. I., 1956, "A Mathematical Treatment for MeL Hydrogenation based on the Linear Scheme", J. Am. Oil Chem. Soc., 33, 143.
- 56) Wisniak, J., 1960, Ph. D. Thesis, Purdue University, Lafayette, IN.
- 57) Eldib, I. A., and Wisniak, J., 1957, Ind. Eng. Chem., 49, 825.
- 58) Albright, L. F., and Wisniak, J., 1962, J. Am. Oil Chem. Soc., 39, 14.
- 59) Albright, L. F., 1970, "A Systematic Definition of Selectivity and Isomerization Relationships", J. Am. Oil Chem. Soc., 47, 295.
- 60) Heertje, I., and Boerma, H., 1971, "Hydrogenation of high-purity Methyl Esters and ^{14}C -labeled MeO and MeL", J. Catal., 21, 20.
- 61) Hashimoto, K., Katsuhiko, K., and Nagata, S., 1971, "Kinetics of the Hydrogenation of Fatty Oils", J. Am. Oil

- Chem. Soc., 48, 291.
- 62) Yermakova, A., and Umbetov, A. S., 1980, "A Mathematical Model for the simultaneous description of the Chemical and the Mass Transfer in a Fixed-bed Catalytic Reactor", *React. Kinetic Catal. Lett.*, 14, 187.
- 63) Bailey, A. E., 1949, "the Kinetic Modeling of MeLn Hydrogenation", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 26, 644.
- 64) Mounts, T. L., and Dutton, H. J., 1967, "the Vapor-phase Hydrogenation of MeLn", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 44, 67.
- 65) Magnusson, J., 1986, Ph. D. Thesis, Chalmers University of Technology, Goterborg, Sweden.
- 66) Albright, L. F., 1965, "Pseudo-kinetic Rate Constants of partial hydrogenation of Triglyceride Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42, 250.
- 67) Allen, R. R., 1982, "Bailey's Ind. Oil and Fat Products", Edited by D. Swern, A Wiley-Interscience Publication, Vol. 2, pp. 6.
- 68) Official and Tentative Methods of Am. Oil Chem. Soc., Revised Edition, 1947-1960, Chicago, Cd 1-25, Cc 1-25, Cd 14-61.
- 69) Allen, R. R., 1968, "Hydrogenation: Principles and Catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 45, 312 A.
- 70) Albright, L. F., 1970, "Transfer and Adsorption Steps affecting Partial Hydrogenation of Triglyceride Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 47, 490.

- 71) Chen, A. A., Mc Intire, D. D., and Allen, R. R., 1981, "Modeling Of Reaction Rate Constants And Selectivities In Soybean Oil Hydrogenation", J. Am. Oil Chem. Soc., 58, 816.
- 72) van der Plank, P., Linsen, B. G., and van den Berg, H. J., 1973, "Quantitative Evaluation Of Intraparticle Mass Transport Effects In The Hydrogenation Of Fatty Oils", Proc. of 5th Eur./2nd Int. Symp. on Chem. React. Eng. B 6-21, Elsevier Publ. Co.
- 73) Satterfield, C. N., Yi Hua Ma, and Sherwood, T. K., 1968, "The Effectiveness Factor in a liquid-filled porous catalyst", Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 28, 22.
- 74) Bern, L., Hell, M., and Schön, H. H., 1975, "Kinetics Of The Hydrogenation Of Rape Seed Oil: II. Rate Equations Of Chemical Reactions", J. Am. Oil Chem. Soc., 52, 391.
- 75) Susu, A. A., and Ogunye, A. F., 1981, "Nickel-catalyzed Hydrogenation Of Soybean Oil: Kinetic Equilibrium And Mass Transfer Determination", J. Am. Oil Chem. Soc., 58, 657.
- 76) Susu, A. A., Ogunye, A. F., and Onyegbado, C. O., 1978, "Kinetics Of The Hydrogenation Of Palm Oil And Groundnut Oil On A Nickel Catalyst", J. Appl. Chem. Biotechnol. 28:823.

ÖZGEÇMİŞ

8.7.1960 tarihinde, Kırklareli iline bağlı Lüleburgaz'ın Çiftlikköy'ünde doğdum. İlkokulu 1967-1972 ve Ortaokulu 1972-1975 yılları arasında İstanbul, Sefaköy'de tamamladım. Liseyi 1975-1978 arasında İstanbul, Yeşilköy'de bitirdikten sonra 1979 yılında Üniversiteye girdim. Diyarbakır, Dicle Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1983 yılında, yaz döneminde mezun oldum.

1983 yılının Ağustos ayında, Edirne, Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünün açmış olduğu Araştırma Görevlisi sınavına girdim ve 14.6.1984 tarihinde göreve başladım. Bu esnada, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak Yüksek Lisans Programını, 1987 yılında tamamladım ve o yıl içerisinde aynı enstitünün açmış olduğu doktora programına kayıt oldum, o zamandan beri de doktora çalışmalarımı sürdürmekteyim.

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