

66462

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OLEİK ASİT-FÜZEL YAĞI FRAKSİYONU ESTERLEŞME
ÜRÜNÜNÜN YAĞLAMA YAĞI OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim.Müh. Aykut ÖZGÜLSÜN

Tezin Enstitüye Veriliş Tarihi : 9 Haziran 1997

Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Haziran 1997

Tezin Danışmanı : Doç.Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. A.Tuncer ERCİYES

Prof.Dr. Dursun Ali ŞAŞMAZ

HAZİRAN 1997

ÖNSÖZ

Makina kullanımının olduğu pek çok yerde yağlama yağı gereksinimi vardır. Yağlama yağı araştırmalarının bir bölümü çevre dostu yağlayıcılarla ilgilidir. Yağ asidi esterleri çevre dostu yağlama yağları içinde önde yer almaktadır. Oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme ürününün yağlama yağı olarak değerlendirilmesi konusunda çalışmamı sağlayan, çok değerli düşünce ve önerileri ile beni yönlendiren, sonsuz çalışma arzusu ile bana örnek olan, anlayış, sabır ve zamanını hiç esirgemeyen, manevi desteğini her an hissettiğim Hocam Sayın Doç.Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğretimine başladığım ilk andan bugüne kadar, çalışmamın her aşamasında yardım, ilgi ve her türlü manevi desteğini esirgemeyen Sevgili Eşim Ekonomist Çiğdem ÖZGÜLSÜN'e içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında olanaklarını kullanımına sunan Sayın Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK-OSKAY'a yardımlarından dolayı içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında gösterdikleri destekten ötürü, Sayın Ahmet ARAS nezdinde Mobil Madeni Yağlar Ortaklığı Firması'na, Sayın Prof.Dr. H. Ayşe AKSOY, Sayın Doç.Dr. Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU, Sayın Doç.Dr. Hale GÜRBÜZ, Sayın Yrd.Doç.Dr. Melek TÜTER, Sayın Dr. Okan SİRKEÇİOĞLU, Sayın Dr. Nilgün KARATEPE, Sayın Kim.Y.Müh. Sevil YÜCEL, Sayın Kim.Y.Müh.Aylin AKOVA, Sayın Kim.Y.Müh. K.Barış CİĞİZOĞLU ile tüm arkadaşlarıma ve tezimi özenle daktilo eden Sayın Aylin ELBAY'a teşekkür ederim.

İstanbul, Haziran 1997

Aykut ÖZGÜLSÜN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK ÇALIŞMA	4
2.1. Yağ Asitleri	4
2.1.1. Doymuş Yağ Asitleri	5
2.1.2. Doymamış Yağ Asitleri	6
2.1.3. Yağ Asitleri Eldesi	12
2.2. Esterleşme Tepkimeleri	16
2.3. Yağ Asidi Esterlerinin Endüstriyel Önemi	24
2.4. Yağlama Yağları	26
2.4.1. Taşıt Yağlama Yağları	30
2.4.2. Endüstriyel Yağlama Yağları	36
2.4.3. Çevre Dostu Yağlama Yağları	38
2.4.4. Ester Yağlama Yağları Özellikleri	41
2.5. Oleik Asit	44
2.6. Füzel Yağı	47
2.7. Kaynak Tarama	51
2.7.1. Bitkisel Yağ Kökenli Yağlama Yağlarına İlişkin Örnek Çalışmalar	51
2.7.2. Oleik Asit Esterlerine İlişkin Örnek Çalışmalar	53
2.7.3. Füzel Yağı ve Füzel Yağı Bileşimindeki Alkollerin Esterlerine İlişkin Örnek Çalışmalar	54
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMA	56
3.1. Oleik Asit ve Füzel Yağının Tanımlanması	56

3.2. Oleik Asit-Füzel Yağı Fraksiyonu Esterleşme Tepkimesinin İncelenmesi	59
3.2.1. Oleik Asit-Füzel Yağı Fraksiyonu Esterleşme Tepkimesi İçin Su Uzaklaştırma Yöntemi Seçimi	61
3.2.2. Oleik Asit-Füzel Yağı Fraksiyonu Esterleşme Tepkimesine Sıcaklığın Etkisi	62
3.2.3. Oleik Asit-Füzel Yağı Fraksiyonu Esterleşme Tepkimesine Reaktan Mol Oranının Etkisi.....	67
3.2.4. Oleik Asit-Füzel Yağı Fraksiyonu Esterleşme Tepkimesine Katalizör Miktar ve Cinsinin Etkisi.....	70
3.2.5. Esterleşme Tepkimesinde Füzel Yağı Fraksiyonu İle Amil Alkollerin Davranımının Karşılaştırılması	77
3.3. Ester Ürünün Rafinasyonu.....	77
3.4. Ester Ürünün Yağlama Yağı Özelliklerinin Belirlenmesi	81
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	86
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	99

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Farklı denge sabiti değerleri için reaktan mol oranı ile esterleşme verimi değişimi.	21
Şekil 3.1. Füzel yağı fraksiyonu kaynama eğrisi (ASTM D 86).	58
Şekil 3.2. Esterleşme ürünü bileşiminin zamana göre değişimi (T=110°C).	63
Şekil 3.3. Esterleşme ürünü bileşiminin zamana göre değişimi (T=100°C).	64
Şekil 3.4. Esterleşme ürünü bileşiminin zamana göre değişimi (T=90°C).	64
Şekil 3.5. Esterleşme ürünü bileşiminin zamana göre değişimi (T=80°C).	65
Şekil 3.6. Esterleşme ürünü bileşiminin zamana göre değişimi (T=70°C).	65
Şekil 3.7. Değişen sıcaklıklarda ester veriminin zamana göre değişimi.	66
Şekil 3.8. Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (Asit/Alkol Mol Oranı : 1/2).	67
Şekil 3.9. Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (Asit/Alkol Mol Oranı : 1/3).	68
Şekil 3.10. Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (Asit/Alkol Mol Oranı : 2/1).	68
Şekil 3.11. Değişen asit/alkol mol oranlarında ester veriminin zamana göre değişimi.	69
Şekil 3.12. Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (%0.50 H ₂ SO ₄).	72
Şekil 3.13. Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (%0.75 H ₂ SO ₄).	72
Şekil 3.14. Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (%1.25 H ₂ SO ₄).	73

Şekil 3.15.	Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (%1.50 H ₂ SO ₄).	73
Şekil 3.16.	Değişen katalizör miktarlarında ester veriminin zamana göre değişimi.	74
Şekil 3.17.	Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi (%1.25 p-toluen sülfonik asit).	75
Şekil 3.18.	İki farklı katalizör için ester veriminin zamana göre değişimi.	76
Şekil 3.19.	Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi (n-amin alkol).	78
Şekil 3.20.	Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi (i-amil alkol).	78
Şekil 3.21.	Esterleşmede amil alkoller ve füzel yağı fraksiyonu kullanımında verimin zamana göre değişimi.	79
Şekil 3.22.	Oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme tepkimesi için şematik gösterim.	80
Şekil 3.23.	Esterleşme ürün karışımına uygulanan rafinasyon işleminin şematik gösterimi.	80
Şekil 3.24.	Ester ürün viskozitesinin sıcaklıkla değişimi.	82

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. TÜPRAŞ yağlama yağı yıllık üretim miktarları.	1
Tablo 1.2. Bitkisel yağlar için 1990 yılı Dünya üretim değerleri ve 2000 yılı üretim tahmini.	3
Tablo 1.3. Yağ asitleri Dünya üretimi bölgesel dağılımı (1995 yılı üretimi ve 2000 yılı tahmini).	3
Tablo 2.1. Doymuş yağ asitlerinin bazı özellikleri.	7
Tablo 2.2. Çeşitli monoalkenoik yağ asitlerinin bazı özellikleri.	10
Tablo 2.3. Çeşitli polialkenoik yağ asitlerinin bazı fiziksel özellikleri.	11
Tablo 2.4. Çeşitli asetilenik yağ asitlerinin bazı fiziksel özellikleri.	13
Tablo 2.5. Çeşitli bitkisel yağların yağ asidi bileşimleri.	14
Tablo 2.6. Çeşitli hayvansal yağların yağ asidi bileşimleri.	15
Tablo.2.7. Otto motor yağları sınıflandırılması ve yağ özellikleri.	31
Tablo 2.8. Diesel motor yağları sınıflandırılması ve yağ özellikleri.	32
Tablo 2.9. Motor ve dişli kutusu yağları için SAE viskozite sınıflaması.	34
Tablo 2.10. Dişli yağları sınıflaması ve özellikleri.	35
Tablo 2.11. Çeşitli bitkisel yağlar ve madeni yağ özellikleri için karşılaştırma.	40
Tablo 2.12. Oleik grubundan çeşitli yağların oleik asit içerikleri.	46
Tablo 2.13. Oleik asidin çeşitli özellikleri.	46
Tablo 2.14. Çeşitli ilkel maddelerden elde edilen füzal yağı bileşimleri.	47
Tablo 2.15. Füzal yağının çok büyük bir bölümünü oluşturan alkollerin bazı özellikleri	50

Tablo 3.1.	Oleik asidin bazı teknolojik özellikleri.	57
Tablo 3.2.	Füzel yağı fraksiyonu bileşimi.	58
Tablo 3.3.	Esterleşme tepkimesinde su uzaklaştırma yöntemine bağlı olarak ester dönüşümünün zamana göre değişimi.	62
Tablo 3.4.	Ester ürünün yağlama yağı özellikleri.	82
Tablo 3.5.	Ester ürün özelliklerinin TÜPRAŞ madeni yağ ürünleri özellikleri ile karşılaştırılması.	84
Tablo 3.6.	Ester ürün özelliklerinin ester tipi sentetik yağlama yağı özellikleri ile karşılaştırılması.	85



ÖZET

Yağlama yağları günlük yaşamda çok çeşitli kullanım alanı ile, taşıt yağlama yağları ve endüstriyel yağlama yağları uygulamalarında karşımıza çıkar. Yağlama yağları petrol kökenli (sıvı hidrokarbon yağları-madeni yağlar) ve petrol dışı kökenli (sentetik yağlama yağları) olabilir. Sentetik yağlama yağları içinde ise, yağ asidi esterlerinin önemli bir konumu vardır. Yağ asidi esterleri, yenilenebilir kaynaklara dayalı, çevre dostu yağlama yağı seçenekleri arayışları içinde de ayrı bir öneme sahiptir ve mevcut petrol kökenli yağlama yağlarının pekçok alanda isteklere yanıt verememesi nedeni ile de bu önem sürekli artmaktadır. Bu çalışmada oleik asit ile füzel yağı fraksiyonu esterleşme ürünü sentetik yağlama yağı adayı olarak sunulmaktadır. Deneysel çalışmada esterleşme tepkimesi incelenerek ester ürünün standart yağlama yağı özellikleri belirlenmiştir.

SUMMARY

ESTERIFICATION PRODUCT OF OLEIC ACID-FUSEL OIL FRACTION AS A LUBRICATING OIL

Basic oleochemicals are derived principally from natural feedstocks and are referred to as natural oleochemicals. Oleochemicals produced from petrochemicals are classified as synthetic oleochemicals. Raw materials for most natural oleochemicals are tallow, vegetable oils and tall oil. Basic oleochemicals are produced from the triglycerides in tallow and vegetable oils by hydrolysis (fat splitting) or methylation (methylester formation). Oleochemical products may be classified as fatty acids, fatty alcohols and glycerine. Natural glycerine is a by product of the oleochemical processes-saponification, hydrolysis and methylation. Fatty alcohols are derived from natural sources via methyl esters and fatty amines via fatty acids. The end-use markets for basic oleochemicals are extensive, for either the direct uses of fatty acids, methyl esters and glycerine or for the intermediate uses of their derivatives.

Fatty acids primarily are obtained directly from animal or vegetable sources resulting in linear even-numbered carbon chains. The initial process for obtaining fatty acids from fats and oils is hydrolysis. It is possible to produce various industrial products from fatty acids. Among the fatty acid products fatty acid esters have significant positions.

General uses of fatty acid esters:

- Solvents,
- Plasticizers,
- Resins,
- Plastics,
- Coatings,
- Perfumes,
- Flavors,
- Cosmetics,
- Soap,

- Medicinals,
- Lubricants and
- Biofuels.

Esters are known as natural lubricating oils. Besides being used as lubricants like other esters type (diesters, trimellitate esters, C₃₆ dimer acid esters, phthalate esters and polyols), they can also be evaluated as synthetic lubricating oils.

Prior to the early 19th century the main lubricants were natural esters contained in animal fats or in vegetable oils. During World War II a range of synthetic lubricating oil was developed. Today, synthetic lubricating oil technology of high quality is achieved. A wide variety of raw materials can be used for the preparation of ester type base fluids and this can affect a number of lubricant properties including:

- viscosity,
- flow properties,
- lubricity,
- thermal stability,
- hydrolytic stability,
- solvency and
- biodegradability.

Today synthetic lubricating oils are based on renewable sources excluding petroleum and they are very significant in researches about environmentally acceptable lubricating oil alternatives. This significance has been increased continuously since the present petroleum based lubricating oils are not able to satisfy the needs in various areas.

An environmentally acceptable lubricating product could be defined as a material which when used would maximize protection or minimize pollution of air, water, soil and sediments. At the same time it should minimize health and safety hazards to humans, animals and plants during the process of production, use or accidental misuse, disposal or recycling.

There are three categories for environmentally acceptable lubricating products: primary, secondary and tertiary. Tertiary products are produced from recycled components. Examples are rerefined motor oils. Secondary products are those which help minimize the pollution generated by machinery and vehicles. They are really variations of conventional products. Examples of secondary products are energy-conserving motor oils, fill-for-life lubricants, fuel-economy lubricants, and emissions-friendly diesel oil formulations. The last category of environmentally acceptable products is primary products. This category of products offers the greatest challenge technically. These nontoxic and biodegradable products should cause little if any harm when released into the environment. Environmentally acceptable

lubricants fit into this category with examples being vegetable-oil-based lubricants and water-based metal-working fluids.

Using vegetable oil based product for environmentally acceptable lubricants has many advantages. It is nontoxic, it is biodegradable, it is a renewable resource, and, it has a reasonable cost when compared to synthetic fluids.

Oleic acid (cis-9-octadecenoic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) is one of the most important fatty acid. Oleic acid is generally considered to be the predominant fatty acid in nature. It comprises 50% or more of the total acids of many fats; few fats are known to contain less than 10% of this acid. The esters of oleic acid can be used as a lubricating oil.

In this study, the esterification product of oleic acid with fraction of molasses fusel oil as lubricating oil candidate is investigated. The experimental work covers the steps cited below:

1. The characterization of the fusel oil fraction and oleic acid
2. The determination of the optimum conditions for the esterification reaction
3. The refinement of ester product
4. The determination of the lubricating properties of ester product.

Molasses fusel oil is a by product of the fermentation process of the industrial ethanol production. It is an alcohol mixture having a boiling range of 80-132°C. Fusel oil used in experiments was obtained from Turkish Sugar Factories Inc. It had a high (8.6% v/v) water content, and its density at 20°C was 853.6 kg/m³. Because of high water content of fusel oil as a reactant, the completeness of reaction will be affected negatively. Therefore, fusel oil was distilled, and the higher boiling fraction (above 120°C and 75 v/v of fusel oil) of fusel oil containing 0.1% (v/v) water was used as the esterification reactant in the experiments.

The composition of fusel oil fraction according to the results of the gas-liquid chromatography analysis is showed below:

		wt%
ethanol	:	0.06
1-propanol	:	0.41
1-butanol	:	13.03
fermantation amyl alcohols	:	86.50

The oleic acid was obtained from KAYKE Chemicals Inc. The technological characteristics of the oleic acid were determined according to the standart methods of oil and fat analysis. The composition of oleic acid was subjected to capillary gas chromatographic analysis with the apparatus of Hewlett Packard 5890 series II fitted with a flame ionization detector (FID). The technological characteristics of the oleic acid are shown in Table 1.

Table 1. The technological characteristics of oleic acid.

Characteristics	Oleic acid
Density, 20°C, kg/m ³	891.6
Refractive index, 20°C	1.4597
Acid value, mg KOH/g	207.6
Saponification value, mg KOH/g	200.6
Iodine value g I/100 g	79.5
Water content, v %	0.08
Fatty acid composition, wt %	
Caprylic acid	0.08
Capric acid	0.14
Lauric acid	1.35
Myristic acid	1.36
Palmitic acid	6.32
Stearic acid	1.44
Oleic acid	88.74
Arachidic acid	0.38
Gadoleic acid	0.19
Calculated mean molecular weight of oleic acid, kg/kmol	278.9

The reaction performed in a three-necked flask equipped with a reflux condenser, contact thermometer and a thermometer. Reaction temperatures were held constant within a range of $\pm 1^\circ\text{C}$ and the neck for thermometer was used for taking samples from the reaction mixtures for chromatographic analysis at certain time intervals. Reaction mixtures were heated on a magnetic heater and stirrer to experiment temperature, catalyst and desiccant were added to the mixture at that moment. The samples were analyzed with Iatroscan TH-10 MK IV (TLC/FID). One ml samples for TLC/FID analysis were taken from the reaction mixtures at certain time intervals and then they were quenched in test tubes and all the test tubes were settled down in a vessel filled with ice to stop the reaction.

The variables affecting the ester yield during esterification reaction such as reaction temperature, the molar ratio of acid/alcohol, type and amount of the catalyst used and duration were investigated as the next step in the experimental work. Sulphuric acid was chosen as catalyst. To remove of water silica gel was chosen instead of magnesium sulfate and benzene.

The beginning reaction conditions were chosen as follows: Acid/Alcohol molar ratio: 1/1 (Stoichiometric molar ratio); Temperature : $110\pm 1^\circ\text{C}$ (The temperature at which the alcohol well boiled and condensed); Catalyst: 1% H_2SO_4 by the weight of acid.

Effect of the Temperature

The reactions were carried out with the aim of observing the effects of temperature decrease on the ester yield and the temperatures were chosen less than 110°C namely 100°C, 90°C, 80°C and 70°C aiming a reduction in the energy necessity. A comparison between the ester yields at these temperatures after 60 and 90 minutes are showed below:

	After 60 minutes	After 90 minutes
110°C	91.1 %	91.9 %
100°C	88.1 %	91.8 %
90°C	87.5 %	91.7 %
80°C	74.6 %	85.4 %
70°C	53.8 %	68.1 %

It is observed that ester yield was positively affected by the increase in temperature. The ester conversions in the reactions conducted at 110°C, 100°C and 90°C after 90 minutes are nearly equal. Hence, 90°C was found to be the most suitable reaction temperature because of the ester conversion and consumption of energy.

Effect of the Molar Ratio

Among the variables affecting the ester yield in the esterification reaction, the most important one is the molar ratio of the reactants. Since the reaction is reversible, an increase in the amount of one of the reactants will result in higher ester yields. To determine the effect of molar ratio, oleic acid was esterified at 1/2, 1/3 and 2/1 oleic acid/fusel oil fraction molar ratios using 1% H₂SO₄ by weight of oleic acid as catalyst and keeping the reaction temperature at 90±1°C. As expected a higher yield of ester was obtained in a shorter period of time for 1/2 and 1/3 molar ratios compared to 1/1. The yield obtained in the reaction with the molar ratio of 2/1 was 56.6% after 120 minutes while an ester yield of 98.5% was observed in the reaction with 1/2 molar ratio in the same period. After 30 minutes the ester yields are nearly the same at 1/2 and 1/3 molar ratios. Hence 1/2 found to be the most suitable molar ratio of oleic acid/fusel oil fraction.

Effect of the Type and Amount of Catalyst

In experiments, in which the effect of the variation in the catalyst amount was investigated, the reaction conditions were as follows: Temperature : 90±1°C; Acid/Alcohol molar ratio : 1/2; Catalyst: 0.5%, 0.75%, 1.25% and 1.50% of H₂SO₄ by the weight of the acid. As the amount of the catalyst was increased from 0.5% to 1.5% the yield increase was occurred in a shorter of time. A comparison between the ester yields at every amount of catalyst after 60 and 120 minutes are showed below:

	After 60 minutes	After 120 minutes
0.50 %	78.45	90.42
0.75 %	90.27	96.38
1.00 %	95.10	97.82
1.25 %	97.27	98.30
1.50 %	98.05	98.41

1.25% by the weight of acid was found to be the appropriate amount for the reaction. After 60 minutes the ester yield at 1.25% by the weight of the acid was observed 97.3%. Hence the reaction duration was chosen 60 minutes.

Changing the catalyst from 1.25% H_2SO_4 to 1.25% p-toluene sulfonic acid proved that H_2SO_4 was superior under the applied conditions.

After all the experiments realized between oleic acid and fusel oil fraction, the optimum reaction conditions were chosen as follows:

Duration	: 1 hour
Temperature	: $90 \pm 1^\circ\text{C}$
Acid/Alcohol molar ratio	: 1/2
Type of catalyst	: H_2SO_4
Amount of catalyst	: 1.25 % by the weight of the acid

In the refinement step of the esterification reaction, the mixture which composed of ester product, oleic acid, fusel oil fraction, sulphuric acid and desiccant were first allowed to cool to room temperature. The mixture was filtered to remove the desiccant from the mixture product. Excess fusel oil fraction in the mixture was removed in a rotary evaporator under reduced pressure. The mixture was washed many times with distilled water (30°C) to remove the catalyst from the mixture. The ester was dried over anhydrous sodium sulfate. The refinement steps of the mixture of esterification product are shown in Figure 1.

The properties of the lubricating oil were determined according to the ASTM standard tests. The results are shown in Table 2. Oleic acid-fusel oil fraction esterification product was presented as environmentally acceptable lubricating oil or lubricating oil additive.

Table 2. The properties of the esterification product.

Properties	Ester Products	Methods
Color	2.5	ASTM D 1500
Density, 15°C , kg/m^3	870.9	ASTM D 1298
Flash Point, $^\circ\text{C}$	190	ASTM D 92
Pour Point, $^\circ\text{C}$	-21	ASTM D 97
Carbon Residue Content, wt%	0.06	ASTM D 189
Copper Corrosion, 3h, 50°C	No.1a	ASTM D 130
Total Acid Number	7.38	ASTM D 664
Kinematic Viscosity, cSt		
40°C	6.86	ASTM D 445
100°C	2.40	ASTM D 445
Viscosity Index	204.9	ASTM D 2270

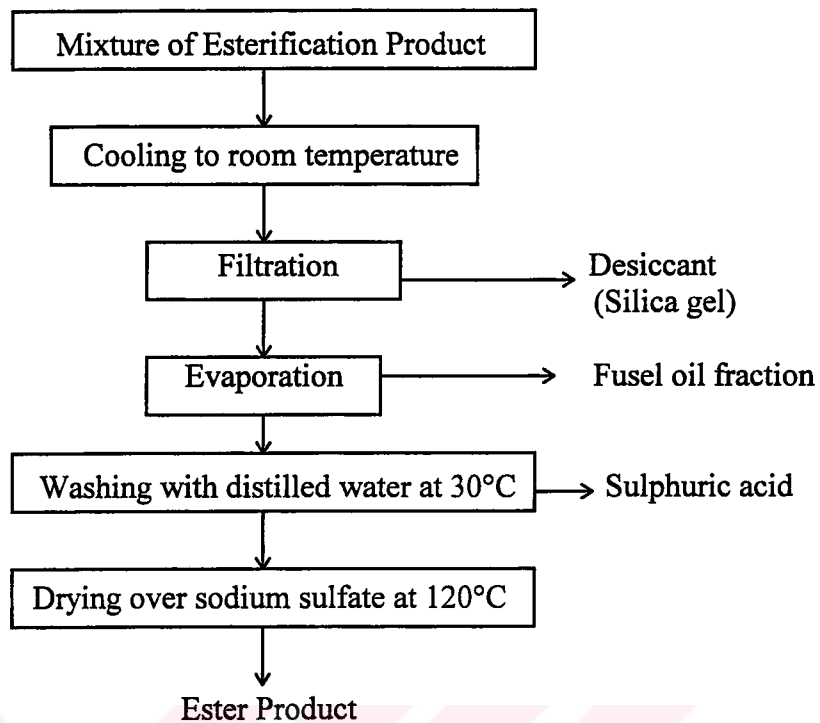


Figure 1. The refinement steps of esterification mixture.

Table 2. The properties of the esterification product.

Properties	Ester Product	Methods
Color	2.5	ASTM D 1500
Density, 15°C, kg/m ³	870.9	ASTM D 1298
Flash Point, °C	190	ASTM D 92
Pour Point, °C	-21	ASTM D 97
Carbon Residue Content, wt%	0.06	ASTM D 189
Copper Corrosion, 3h, 50°C	No.1a	ASTM D 130
Total Acid Number	7.38	ASTM D 664
Kinematic Viscosity, cSt		
40°C	6.86	ASTM D 445
100°C	2.40	ASTM D 445
Viscosity Index	204.9	ASTM D 2270

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Endüstriyel yaşam makina kullanımı ile mümkündür. Makinaların büyük bölümünün ise, kullanımlarında yağlama yağı gereksinimleri vardır. Bu nedenle yağlama yağları günlük yaşamımızda çok çeşitli kullanım alanı ile pek çok yerde karşımıza çıkar. Yağlama yağları ham petrol kökenli ise “sıvı hidrokarbon yağlama yağları (madeni yağlar)” eğer ham petrol dışı kaynaklardan üretilirse, “sentetik yağlama yağları” olarak tanımlanmaktadır.

Yağlama yağlarının büyük bölümü ham petrol kökenlidir ve ülkemizde bir tek yağlama yağı üretim tesisi vardır. TÜPRAŞ İzmir Aliaga Rafinerisi’nde bulunan “Madeni Yağ Üretim Kompleksi”nde dört çeşit ürün elde edilmektedir. Bu tesis ayda 2-3 gün “Spindle distilat”, 7-8 gün “Hafif distilat”, 15-18 gün “Ağır distilat”, 5-6 gün ise, “Bright distilat” üretimi için çalışmaktadır. Rafinerinin yıllara bağlı üretim miktarları Tablo 1.1’de verilmektedir [1]. Türkiye, yağlama yağı yıllık Dünya üretiminin yaklaşık %0.06’sını gerçekleştirmektedir. Tabloda 1994 yılı sonrası değerleri bulunmamaktadır. Çünkü, özelleştirilme aşamasında bulunan TÜPRAŞ en son verileri iletmeyi sakıncalı bulmuştur.

Tablo 1.1. TÜPRAŞ yağlama yağı yıllık üretim miktarları.

Ürünler	Üretim (ton)	
	1993	1994
Spindle distilat	49 088	26 918
Hafif distilat	80 998	59 811
Ağır distilat	153 742	153 898
Bright distilat	25 776	24 687
Toplam	309 604	265 314

Ülkemizde çok uluslu büyük petrol şirketlerinin de yağlama yağı pazarında önemli payı bulunmaktadır. Shell, BP-Mobil, Elf gibi şirketler gerek madeni yağ, gerek sentetik yağlama yağı tüketiminin büyük bölümünü karşılamaktadırlar.

Önemli firmalardan biri olan Mobil Madeni Yağlar Ortaklığı'nın pazardaki payı %18'dir. Bu firma yılda 45 000-50 000 ton yağlama yağı pazarlamaktadır [2].

Yağlama yağları teknolojisinde; üretim, özelliklerin iyileştirilmesi, yağlama tekniklerinin geliştirilmesi, kullanılmış yağların geri kazanımı, sentetik yağlama yağı seçeneklerinin arttırılması, mevcut sentetik yağlama yağlarının geliştirilmesi üzerinde en çok durulan araştırma konularıdır.

Sentetik yağlama yağları, II. Dünya Savaşı'nda Almanya'nın yaşadığı, petrol kıtlığı sonrasında ortaya çıkmış ve günümüze gelişmiş bir teknoloji ile ulaşmıştır. Günümüzde sentetik yağlama yağları, petrol dışı, yenilenebilir üretim kaynakları arayışı ve mevcut yağlama yağlarının pek çok alanda isteklere cevap verememesi nedenleri ile araştırılmakta ve uygulanmaktadır. Sentetik yağlama yağları içinde yağ asidi esterleri önemli yer tutmaktadır. Bitkisel yağ kökenli yağlama yağları üretiminde kaynak seçenekleri çok fazladır; pek çok yağlı tohum bitkisinden elde edilen yağların türevleri ile yağlama yağları üretilebilir. Bitkisel yağların Dünya 1990 yılı üretim değerleri ile 2000 yılı üretim tahmini Tablo 1.2'de verilmektedir. Görüldüğü gibi, soya, palm ve kolza yağının üretimdeki payı büyüktür. Dünya yağ asitleri üretim değerleri (1995 üretimi ve 2000 yılı tahmini) ise Tablo 1.3'de verilmektedir. Yağ asitleri üretiminde Batı Avrupa ülkeleri önde yer almaktadır.

Bu çalışmada, önemli yağ asitlerinden biri olan oleik asit ile etanol üretimi yan ürünü olan füzel yağı fraksiyonu esterleşme ürünü sentetik yağlama yağı adayı olarak incelenmiştir. Bu amaçla yapılan teorik çalışmada; yağ asitleri, oleik asit, füzel yağı ve yağlama yağları üzerine kaynak tarama verileri derlenmiş, deneysel çalışmada ise, oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme tepkimesi koşulları incelenerek ester ürünün yağlama yağı özellikleri saptanmıştır.

Tablo 1.2. Bitkisel yağlar için 1990 yılı Dünya üretim değerleri ve 2000 yılı üretim tahmini [3].

Bitkisel Yağlar	Üretim (10^6 ton)	
	1990	2000
Koko Yağı	3.0	3.3
Palm Çekirdeği Yağı	1.3	2.1
Palm Yağı	10.6	17.4
Soya Yağı	16.9	23.2
Ayçiçek Yağı	8.0	9.9
Kolza Yağı	8.1	10.7
Diğer Yağlar	12.7	15.3
Toplam	60.0	81.9

Tablo 1.3. Yağ asitleri Dünya üretimi bölgesel dağılımı (1995 yılı üretimi ve 2000 yılı tahmini) [3].

Bölgeler	Üretim (10^3 ton)	
	1995	2000
Kuzey Amerika	680	750
Batı Avrupa	1010	1100
Asya	660	750
Diğer Bölgeler	225	260
Toplam *	2575	2860

* : Bu toplam don yağı ve sentetik yağ asitleri üretim değerlerini içermemektedir.

BÖLÜM 2. TEORİK ÇALIŞMA

Bu bölümde; yağ asitleri, esterleşme tepkimeleri, yağ asidi esterlerinin endüstriyel önemi, yağlama yağları, oleik asit, füzöl yağ, kaynak tarama başlıkları altında teorik çalışma sonuçları sunulmaktadır.

2.1. Yağ Asitleri

Bir trigliserid molekülünde, molekülün en büyük kısmını yağ asitleri oluşturur. Bitkisel ve hayvansal kökenli olan yağ asitleri genellikle çift sayılı karbon atomu ve düz zincirin sonunda bir karboksil grubu içerirler. Yağ asitleri tamamen doymuş olabileceği gibi genellikle cis-konfigürasyonunda bir, iki veya daha fazla çift bağ içerebilirler. Hayvansal kökenli yağ asitleri, bitkisel kökenlilere göre daha basit yapılıdır. Bitkisel kökenli yağ asitleri ise, daha karmaşık olmakla birlikte, yapılarında asetilenik bağlar, epoksil, hidroksil veya keton grupları ve siklopropan halkaları gibi daha birçok değişik fonksiyonel grup içerebilirler.

Yağ asitleri iki ana grupta toplanır:

1. Doymuş yağ asitleri,
2. Doymamış yağ asitleri.

2.1.1. Doymuş Yağ Asitleri [4-10]

Doymuş yağ asitlerinin genel formülü $C_nH_{2n}O_2$ 'dir. Formik asit haricinde her asitte bir alkil zinciri ve karboksil grup bulunduğundan genel olarak asitler $RCOOH$ formülü ile gösterilirler. Asetik asidin üzerindeki her asit de $CH_3-(CH_2)_nCOOH$ formülü ile gösterilebilir. Bu asitlerin sistematik adlandırılması aynı karbon atomuna sahip doymuş hidrokarbonun adının sonuna -oik takısının gelmesi ile yapılmaktadır. Ayrıca bu asitlerin yaygın olarak kullanılan diğer bir adlandırılmaları ve kısa gösterilişleri vardır. Bu da içerdiği karbon sayısı ile çift bağ sayısının iki nokta ile ayrılması şeklindedir. Örneğin 16:0 gibi.

Doğada bulunan en yaygın doymuş yağ asitleri çift sayılı, 14-20 karbonlu ve düz zincirli olanlardır. Ancak 2-30 veya daha yüksek ve çift veya tek karbon sayılı homologları da bulmak mümkündür.

Asetik asit, yüksek molekül ağırlıklı yağ asit esterlerinde çok nadir bulunur. C_4 - C_{12} yağ asitleri daha çok süt yağlarında bulunmakla birlikte C_{10} ve C_{12} asitleri ise, bazı tohum yağlarında görülmektedir. Miristik asit hayvansal yağlarda küçük miktarlarda, bitkisel yağlarda ise büyük miktarlarda bulunmaktadır. Palmitik asit en yaygın doymuş yağ asitidir ve tüm bitkisel ve hayvansal yağlarda görülmektedir. Stearik asit de oldukça yaygındır ve özellikle karmaşık lipidler C_{18} asitlerini içermektedir. Daha uzun zincirli doymuş yağ asitlerine daha az rastlanmaktadır. Bu asitler vaksların temel bileşenleridir.

Dekanoik ve daha yüksek doymuş yağ asitleri oda sıcaklığında katı haldedirler. Doymuş yağ asitlerinin erime noktası karbon sayısı arttıkça artar. Karbon sayısı arttıkça, asitlerin erime noktaları arasındaki farklar ise küçülmektedir. Örneğin C_{10} ve C_{12} asitlerinin erime noktaları arasındaki fark $12^\circ C$ iken C_{34} ve C_{36} yağ asitlerinin erime noktaları arasındaki fark $1.7^\circ C$ 'dir. Çift sayılı yağ asitleri, tek sayılılara göre daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Erime noktalarındaki sıcaklıklarda yağ asitlerinin yoğunlukları yaklaşık 1000 kg/m^3 şeklindedir. Doymuş yağ asitlerinin çözünürlükleri artan molekül ağırlığı ile azalır. Doymuş yağ asitlerinde 1 mol için gerekli kristalizasyon ısısı artan molekül ağırlığı ile artar. Kristalizasyon ısısı da erime

noktası gibi, çift sayılı yağ asitlerinin bir sonraki tek sayılı yağ asidinden daha yüksektir.

Sıvı haldeki yağ asitlerinin kaynama noktaları, molekül ağırlığı ile artmaktadır. Aynı şekilde viskoziteleri de molekül ağırlığı ile artar, ancak artış hızı molekül ağırlığı arttıkça yavaşlamaktadır. Kırılma indisi de aynı şekilde molekül ağırlığı ile artmaktadır. Sıvı haldeki yağ asitlerinin yoğunlukları artan sıcaklık ile azalır . Düşük molekül ağırlıklı asitler yüksek yoğunluğa sahip olmakla birlikte, yoğunluklar homolog seriler arttıkça azalır. Doymuş yağ asitlerinin sistematik ve yaygın adları, formülleri, molekül ağırlıkları ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

2.1.2. Doymamış Yağ Asitleri [4-10]

Doymamış yağ asitleri;

- Tek çift bağ içeren doymamış yağ asitleri
- Birden çok çift bağ içeren doymamış yağ asitleri
- Asetilenik bağ içeren yağ asitleri

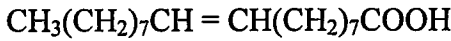
şeklinde alt gruplara ayrılır.

Tek çift bağ içeren yağ asitleri (monoalkenoik yağ asitleri), aynı zamanda monoetenoik, monoetilenik ve monoolefinik şeklinde de adlandırılmaktadır. Bu asitlerin, doymuş asitlerinden 2 hidrojen atomu eksik olduğundan genel formülü $C_nH_{2n-2}O_2$ olarak gösterilir. Bu grup, doğada en çok bulunan ve sentetik olarak en çok üretilen doymamış yağ asitleridir. Teorik olarak çok sayıda monoalkenoik asit olmasının nedeni, sadece karbon zincirinin uzunluğu değil, ayrıca çift bağın konumsal izomerleri ve her konumsal izomerin ise cis ve trans olmak üzere iki geometrik izomerinin bulunmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 2.1. Doymuş yağ asitlerinin bazı özellikleri [5].

Sistematik Adı	Yaygın Adı	Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kırılma İndisi	Nötralizasyon Değeri
Metanoik	Formik	HCOOH	46.03	8.4	100.5	1.220	1.3714	1218.96
Etanoik	Asetik	CH ₃ COOH	60.05	16.6	118.1	1.049	1.3718	934.26
Propanoik	Propionik	C ₂ H ₅ COOH	74.08	-22.0	141.4	0.992	1.3874	757.36
Butanoik	Butirik	C ₃ H ₇ COOH	88.10	-7.9	163.5	0.959	1.3991	636.79
Pentanoik	Valerik	C ₄ H ₉ COOH	102.13	-34.5	187.0	0.942	1.4086	549.34
Heksanoik	Kaproik	C ₅ H ₁₁ COOH	116.15	-3.4	205.8	0.929	1.4170	483.00
Heptanoik	Enantik	C ₆ H ₁₃ COOH	130.18	-10.5	223.0	0.922	1.4230	430.96
Oktanoik	Kaprilik	C ₇ H ₁₅ COOH	144.21	16.7	239.7	0.910	1.4280	389.05
Nonanoik	Pelargonik	C ₈ H ₁₇ COOH	158.23	12.5	255.6	0.907	1.4322	354.56
Dekanoik	Kaprik	C ₉ H ₁₉ COOH	172.26	31.6	270.0	0.895	1.4169	325.69
Andekanoik; hendekanoik	n-Andesilik	C ₁₀ H ₂₁ COOH	186.29	29.3	284.0	0.990	1.4202	301.17
Dodekanoik	Laurik	C ₁₁ H ₂₃ COOH	200.31	44.2	298.9	0.883	1.4230	280.08
Tridekanoik	n-Tridesilik	C ₁₂ H ₂₅ COOH	214.34	41.5	312.4	0.845	1.4252	261.75
Tetradekanoik	Miristik	C ₁₃ H ₂₇ COOH	228.39	53.9	326.2	0.858	1.4273	245.68
Pentadekanoik	n-Pentadesilik	C ₁₄ H ₂₉ COOH	242.39	52.3	339.1	0.842	1.4292	231.46
Hekzadekanoik	Palmitik	C ₁₅ H ₃₁ COOH	256.42	63.1	351.5	0.853	1.4309	218.80
Heptadekanoik	Margarik	C ₁₆ H ₃₃ COOH	270.44	61.3	363.8	0.853	1.4324	207.45
Oktadekanoik	Stearik	C ₁₇ H ₃₅ COOH	284.47	69.6	376.1	0.847	1.4337	197.23
Nonadekanoik	n-Nonadesilik	C ₁₈ H ₃₇ COOH	298.49	68.6	299.0	0.877	1.4512	187.96
Araşik	Araşidik	C ₁₉ H ₃₉ COOH	312.52	75.3	203.0-205.0	0.824	1.4250	179.52
Heneikosoik	n-Heneikosoik	C ₂₀ H ₄₁ COOH	326.55	74.3	306.0	0.822	1.4270	171.81
Dokosanoik	Behenik	C ₂₁ H ₄₃ COOH	340.57	79.9				164.73
Trikosanoik	n-Trikosaik	C ₂₂ H ₄₅ COOH	354.60	79.1				158.22
Tetrakosanoik	Lignoserik	C ₂₃ H ₄₇ COOH	368.62	84.2		0.820	1.4287	152.20

Kısa zincire sahip olan heksenoik asit, 4 çift bağ konumsal izomeri ve bunlardan 3 tanesinin de geometrik izomeri olması nedeniyle 7 izomere sahiptir. Zincir uzunluğunun artması ile izomer sayısının da artacağı açıktır. Oktadekenoik asit, 31 izomere sahiptir. 16 konumsal izomer ve 15 geometrik izomer olmasına karşın bunların birkaçı, bazen sadece biri doğada bulunmaktadır; diğerleri sentetik olarak üretilmektedir. Bu asitlerin de birkaç kısa gösteriliş şekli vardır. Örnek olarak 18 karbonlu tek çift bağ içeren doymamış yağ asitini ele alırsak;



şeklinde formülü yazabiliriz. Bu asidin cis geometrik izomeri oleik asit, trans izomeri ise elaidik asit olarak bilinir. Oleik asit kısaca 18:1 olarak gösterilebileceği gibi çift bağın yeri (n-x) formülü ile de belirtilebilir. Burada n, asidin zincir uzunluğu, x ise son çift bağ ile metil grubu arasındaki karbon sayısını verir. Bu durumda oleik asit; 18:1 (n-9) şeklinde yazılmalıdır. Bu yazılım ayrıca, 18:1w9 olarak da gösterilebilmektedir. Tablo 2.2’de çeşitli monoalkenoik yağ asitlerinin sistematik ve yaygın adları ile, bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tek çift bağlı doymamış yağ asitleri içinde en bol bulunan oleik asittir. Bu asite ilişkin ayrıntılı bilgi Bölüm 2.5’de verilecektir. Palmitoleik asit daha çok hayvansal yağlarda bulunur. Özellikle balık yağında ve bazı tohum yağlarında mevcuttur. Kısa zincirli olanlar süt yağında bulunmakla birlikte diğer yağlarda seyrek görülmektedir. 20 ve 22 karbon sayılı doymamış yağ asitleri özellikle kolza yağında bulunmaktadır ve hayvansal yağlarda küçük miktarda görülmektedir. Tek karbon sayılı zincire sahip yağ asitleri hayvansal yağlarda az miktarda bulunur; buna karşın bu yağlar balık yağı ve bakteriyel yağlarda çok miktarlarda bulunmaktadır. 18 ve daha az karbon atomlu cis-monoalkenoik yağ asitlerinin erime noktaları düşüktür. Trans-izomerlerin cis-izomerlere göre erime noktaları daha yüksektir. Alifatik zincirde çift bağın bulunması nedeniyle, çift bağlı yağ asitleri ve bu asitleri içeren yağlar, doymuş yağ asitleri içeren yağlara oranla, kimyasal tepkimelere karşı daha aktiftirler.

Doğada ve özellikle bitkisel yağlarda, iki ile altı arasında çift bağa sahip birçok polidoymamış yağ asidi bulunmaktadır. Bunlardan ilki, iki çift bağa sahip

alkadieonik asitlerdir. Bu tür asitlere ayrıca dienoik, dietenoik veya diolefinik asitler de denilmektedir. Dienoik asit deniz ve kara hayvanı yağlarında bulunmakla birlikte en çok bitkisel kökenli yağlarda görülmektedir. Sorbik asit dışında, bu gruptaki asitlerin birçoğu 18 ve daha fazla karbonludur. Bunların en çok bilinen ve en fazla bulunanı linoleik asittir. Linoleik asit “Essential Fatty Acid-EFA” olarak da isimlendirilmektedir.

Üç tane çift bağ içeren yağ asitleri alkatrienoik asit olarak veya trietanoik ve trienoik asit olarak isimlendirilmektedir. Bu asitlerin birkaç istisna dışında hepsi bitkisel yağlarda bulunmaktadır. Çok yüksek doymamışlık söz konusu olduğundan bu asitler, hava ile temasta ve yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla okside ve polimerize olabilirler. Bu asitler içinde en çok tanınan 18 karbonlu yağ asitleridir. Bu grubun doğal olarak bulunan üyeleri linolenik, eleostearik, punişik asitlerdir. Ancak linolenik asit (cis-9, cis-12, cis-15-oktadekatrienoik asit) en fazla bilinendir ve birçok tohum yağında bulunmaktadır. İçinde önemli miktarda linolenik asit bulunan yağın, bu asitten dolayı kuruma özelliği artar. Linolenik asitçe zengin yağların endüstriyel kullanım alanları (boya, reçine, yüzey kaplayıcılar vb.) çok geniştir.

Dört çift bağ içeren doymamış yağ asitlerine alkatetraenoik veya tetraetenoik, tetraenoik asitler denir. Bu asitler daha çok hayvansal yağlarda özellikle deniz hayvanları yağlarında bulunurlar. Bu grubun en önemli asiti 5,8,11,14-eikosatetraenoik yani yaygın adı ile araşidonik asittir. Araşidonik asit hayvan dokularının kompleks yağlarındaki en önemli bileşenlerinden biri olmakla birlikte bitkilerde pek nadir görülmektedir.

Beş çift bağ içeren doymamış yağ asitlerine alkapentaenoik veya pentaetenoik, pentaenoik asitler denilmektedir. Bir tür asitler daha çok hayvansal yağlarda bulunmaktadır. Altı çift bağ içeren doymamış asitlere alkaheksaenoik, heksaetenoik veya heksaenoik denir; daha çok deniz hayvanları yağlarının bileşenleri olan pentaetanoikler 22-26 karbon atomu içerirler. Tablo 2.3'te çeşitli birden çok çift bağ içeren doymamış yağ asitlerinin yaygın adları ve bazı fiziksel özellikleri verilmiştir. Bu yağ asitlerinin hepsi düşük erime noktalarına sahiptir ve çift bağ sayısı arttıkça kendiliğinden oksitlenme özelliği de artar.

Tablo 2.2. Çeşitli monoalkenoik yağ asitlerinin bazı özellikleri [5].

Sistematik Adı	Yağın Adı	Formül	Erimе Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kırılma İndisi	Nötralizasyon Değeri
4-Dekenoik	Obtusilik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$		148-150	0.9197	1.4497	329.55
Cis-9-Dekenoik	Kaproleik	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$		142	0.9238	1.4488	329.55
Cis-9-Dodekenoik	Lauroleik	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$			0.9130	1.4535	282.93
5-Tetradekenoik	5-Miristoleik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$			0.9046	1.4552	247.87
Cis-9-Tetradekenoik	Miristoleik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$			0.9018	1.4549	247.87
Cis-9-Heksadekenoik	Palmitoleik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$			0.8636	1.4410	220.53
Cis-6-Oktadekenoik	Petroselinik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	(-0.5)-0.5		0.8681	1.4533	198.63
Trans-6-Oktadekenoik	Petroselaidik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	30				198.63
Cis-9-Oktadekenoik	Oleik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	54				198.63
Trans-9-Oktadekenoik	Elaidik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	13.4(α-)	234-235	0.8905	1.4582	198.63
Trans-11-Oktadekenoik	Vaksenik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	46.5	234	0.8568	1.4405	198.63
Cis-9-Eikosenoik	Gadoleik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	42.5		0.8563	1.4406	198.63
11-Dokosenoik	Seteloik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$					180.69
Cis-13-Dokosenoik	Erusik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	34.7	281	0.8532	1.4443	165.72
Trans-13-Dokosenoik	Brassidik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	61.9	265	0.8500	1.4434	165.72
Cis-15-Tettrakosenoik	Selakoleik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	42.5				153.04

Tablo 2.3. Çeşitli polialkenoik yağ asitlerini bazı fiziksel özellikleri [5].

Sistematik Adı	Yaygın Adı	Formül	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kırılma İndisi	Nötralizasyon Değeri
2,4-Heksadienoik	Sorbik	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$	134.5	228			500.37
Cis-9, cis-12-Oktadekadienoik; linolik	Linoleik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	(-5.0) - (-5.27)	202	0.9038	1.4699	200.06
Trans-9, trans-12-Oktadekadienoik	Linoleaidik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	28-29				200.06
6,10,14-Heksadekatrienoik	Hiragonik	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$			0.9288	1.4855	224.08
Cis-9, Cis-11, trans-13-oktadekatrienoik	α -Eleostearik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	48-49	235	0.9028	1.5112	201.51
Trans-9, cis-11, cis-13-oktadekatrienoik	β -Eleosteorik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	71.5		0.8909	1.5022	201.51
9,11,13-oktadekatrienoik	Punişik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	43.5-44				201.51
Cis-9, cis-12, cis-15-oktadekatrienoik	Linolenik	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	(-11.0) - (-11.3)	157-158	0.9046	1.4780	201.51
Trans-9, trans-12, trans-15-oktadekatrienoik	Elaidolinolenik	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	29-30				201.51
Trans-10, trans-12, trans-14-oktadekatrienoik	Psödoeleostearik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	79				201.51
4,8,12,15-oktadekatrienoik	Moroktik	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$			0.9297	1.4911	202.98
9,11,13,15-oktadekatrienoik	α -parinarik	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	85-86				202.98
9,11,13,15-oktadekatrienoik	β -parinarik	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	95-96				202.98
5,8,11,14-eikosatetraenoik	Araşidonik	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	-49.5			1.4824	184.28
4,8,12,15,19-dokosa-pentaenoik	Klupanodonik	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$					169.76
4,8,12,15,18,21-tetrakosa-heksaenoik	Nisinik	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$			0.9356	1.5020	157.36

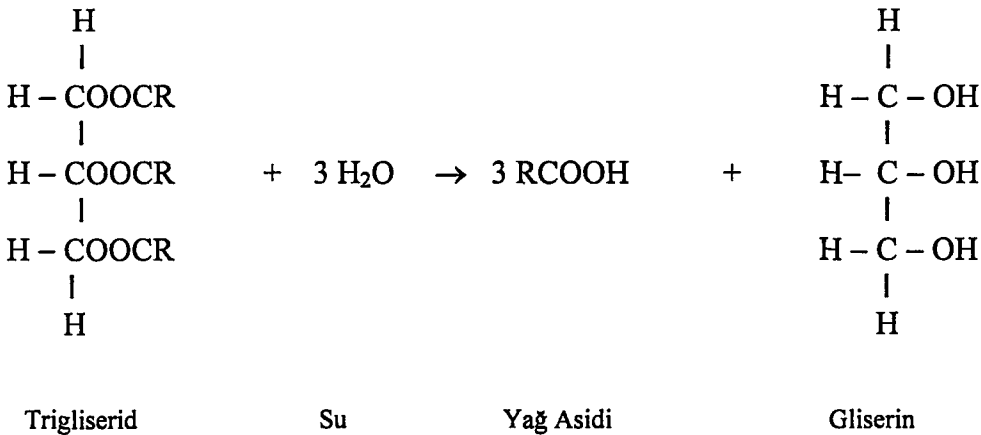
Asetilenik yağ asitleri grubu, hidrokarbon zincirinde bir veya daha fazla üçlü bağ içerebilir. Bu asitler alkenoik asitler kadar kolay okside olmazlar ve özellikle alkadienoik asitler gibi hava ile temasta oksidasyona uğramazlar. Düz zincir alkinoik asitlerin genel formülleri $C_nH_{2n-4}O_2$ şeklindedir. Tablo 2.4'te önemli asetilenik yağ asitlerinin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Doymuş veya doymamış her yağ asitinde bazı fonksiyonel gruplar olabilir veya yağ asitlerine bu gruplar eklenebilir. Aynı şekilde bu fonksiyonel gruplar bazı tekniklerle asitten ayrılabilir. Alkil, epoksil, hidroksil ve keto grupları, furan halkaları ve siklopropen, siklopenten gibi gruplar tanımlanan fonksiyonel gruplardandır. Özellikle hintyağında bulunan risinoleik asit bunlardan en önemlisidir. Siklopropen halkası taşıyan sterkulik asit ise pamuk tohumu yağında bulunur ve oda sıcaklığında kolayca polimerleşir. Ayrıca kaulmugrik asit de (13-siklopent-2-enil-tridekoik asit) cüzzam hastalığında ve diğer deri hastalıklarında yüzlerce yıldır kullanılmaktadır.

2.1.3. Yağ Asitleri Eldesi [5,11]

Yağ asitleri eldesi trigliserid yağlardan çeşitli hidroliz süreçleri ile yapılmaktadır. Tablo 2.5'te çeşitli bitkisel yağların, Tablo 2.6'da ise çeşitli hayvansal yağların yağ asidi bileşimleri verilmektedir.

Genel denklemi aşağıda olan hidroliz tepkimesi sonucu trigliseridler parçalanarak yağ asitlerini verirler :



Tablo 2.4. Çeşitli asetilenik yağ asitlerinin bazı fiziksel özellikleri [5].

Sistematik Adı	Yaygın Adı	Formül	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kırılma İndisi	Nötralizasyon Değeri
2-Propinoik	Propiolik	HC≡CCOOH	9	144	1.1390	1.4314	800.96
2-Butinoik	Tetrolik	CH ₃ C≡CCOOH	76	203			667.33
4-Pentinoik		HC≡C(CH ₂) ₂ COOH	57	203-204			571.92
10-Undesinoik	Dehidroundesilenik	HC≡C(CH ₂) ₅ COOH	43	175			307.83
6-Oktadekinoik	Taririk	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ C≡C(CH ₂) ₄ COOH	51.5				200.06
9-Oktadekinoik	Stearolik	CH ₃ (CH ₂) ₇ C≡C(CH ₂) ₇ COOH	48	260			200.06
13-Dokosinoik	Behenolik	CH ₃ (CH ₂) ₇ C≡C(CH ₂) ₁₁ COOH	57				166.71
Oktades-17enedi-9,11 inoik,eritesenik	İsanik	CH ₂ =CH(CH ₂) ₄ C≡CC≡C(CH ₂) ₇ COOH	39.5		0.9309	1.4914	204.47

Tablo 2.5. Çeşitli bitkisel yağların yağ asidi bileşimleri (Ağır. %'si) [6].

Yağ Asitleri	Kakao	Hindistan Cevizi	Mısır	Pamuk	Zeytin	Palm	Yer Fıstığı	Kolza	Kolza	Aspir	Susam	Soya	Soya	Soya	Ayçiçek	Ayçiçek
6:0	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8:0	-	8.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10:0	-	5.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12:0	-	47.1	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14:0	0.7	19.4	-	0.8	-	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16:0	25.2	7.8	11.5	22.2	12.9	44.0	11.4	3.0	3.9	5.9	9.7	11.4	8.0	9.1	5.9	3.4
18:0	35.5	4.3	2.0	2.5	2.8	4.5	4.0	0.8	1.8	1.5	4.8	3.7	28.1	2.5	4.1	4.3
20:0	-	1.0	0.2	-	0.4	0.4	1.7	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-
22:0	-	-	-	-	0.1	-	3.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24:0	-	-	-	-	0.3	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16:1	-	-	-	0.8	-	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18:1	35.2	4.3	24.1	17.8	72.2	39.2	41.5	13.1	60.3	8.8	41.2	22.9	19.8	59.8	21.5	83.2
18:2	3.2	1.8	62.5	55.2	10.5	10.2	34.9	14.1	23.9	83.8	44.4	53.6	35.5	23.7	67.5	6.4
18:3	0.2	-	0.7	-	0.7	0.4	0.2	9.7	9.6	-	-	8.4	6.6	3.8	0.2	-
20:1	-	-	-	-	0.2	-	1.0	7.4	-	-	-	-	-	-	-	-
22:1	-	-	-	-	-	-	-	50.7	-	-	-	-	-	-	-	-

Tablo 2.6. Çeşitli hayvansal yağların yağ asidi bileşimleri (Ağır. %'si) [6].

Yağ Asidi	Ringa	Meneheden	Domuz	Don	Süt
4:0	--	--	--	--	7-14
6:0	--	--	--	--	2-7
8:0	--	--	--	--	1-3.5
10:0	--	--	--	--	1.5-5
12:0	--	--	--	--	2.5-7
14:0	6.0-16.3	5.6-7.7	1-4	2-8	8-15
16:0	19.6-24.0	11.8-18.6	20-28	24-37	20-32
18:0	11.2-17.9	6.2-8.0	5-14	14-29	6-13
20:0	2.4-3.4	1.1-2.0	--	--	0.3
22:0	--	11.7-25.2	--	--	0.1
10:1	--	0.1-0.6	--	--	0.3
12:1	--	--	--	--	0.1
14:1	--	--	--	--	0.8
16:1	--	--	--	--	1.5
18:1	10.7-23.4	11.7-25.2	41-51	40-50	13-28
18:2	0.9-1.7	0.1-0.6	2-15	1-5	1-4
18:3	0.4-3.7	--	0-0.1	--	0.4-2
18:4	0.8-3.6	1.1-2.8	--	--	0.1
20:1	1.1-2.7	7.3-19.1	--	--	--
20:2	--	--	--	--	0.1
20:3	--	--	--	--	0.1
20:4	0.6-2.3	0.3-0.8	0.3-1.0	--	0.1
20:5	10.2-14.1	11.4-15.2	--	--	--
22:1	0.2-1.0	6.9-15.2	--	--	--
22:4	--	--	--	--	0.1
22:5	1.1-2.5	0.3-1.0	--	--	0.1
22:6	3.8-10.6	4.8-7.8	--	--	--
24:1	--	0.6-1.3	--	--	--

Hidrolizden sonra istenirse saflaştırma ve fraksiyonlama işlemleri yapılır. Fraksiyonlama son kullanıma göre değişir. Eğer yağ asitleri doymamışlık derecesine göre fraksiyonlanacaksa kristalizasyon, molekül ağırlığına göre fraksiyonlanacaksa fraksiyonlu distilasyon tekniği kullanılır.

Yağ parçalama için kullanılan ilk yöntem sodyum veya potasyum hidroksit gibi bir alkali ile sabunlaştırılmasıdır. Bu tepkime sonunda gliserin ve yağ asidinin tuzu oluşur. Bu tuzlara sabun adı verildiği için yağların alkali ortamda hidrolizine “sabunlaşma” denir. Hidroliz değişik yöntemlerle yapılabilir. Bu yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır:

1. Yağlar aşırı ısıtılmış su buharı (170°C) ile, otoklavda hidroliz edilir. CaO, MgO gibi bazik katalizörler kullanılır. Hidroliz 8 saatte tamamlanır. Gliserin sulu faza geçer. Yağ asitleri üst fazda toplanır. Organik bir çözücü ile çekilir.

2. Twitchell işlemi : Yağlar seyreltik sülfat asidi ile sabunlaştırılır. Yağların sulu fazda homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak için emülgatörler kullanılır. Twitchell reaktifi (oleik asit, naftalin ve derişik sülfürik asidi karışımı) %90 verime ulaşan bir hidroliz sağlar.

3. Çeşitli enzimler kullanılarak yağlar düşük sıcaklıkta hidroliz edilebilirler.

Yağ asitleri ayrıca, primer alkollerin ve aldehitlerin kromik asitle oksitlenmelerinden, nitrillerin asit veya alkali hidrolizinden, Grignard reaktifinin karbondioksit katılmasından, olefinlerin karboksillendirilmesinden (Reppe sentezi), parafinlerin hava ile oksitlenmelerinden de elde edilebilir.

2.2. Esterleşme Tepkimeleri [5,8,12-15]

Esterleşme, genellikle bir alkol ile bir organik veya inorganik asidin verdiği tepkime olarak bilinir; ancak geniş anlamda sonunda ester ürün çıkan her tepkimeye

“esterleşme tepkimesi” denir. 1937 yılında, Reid esterleşme tepkimelerini üç alt gruba ayırarak sınıflandırmıştır:

1. Ester ve ikinci bir ürün veren iki reaktanlı tepkimeler :

- Bir alkol ile bir organik veya inorganik asidin verdiği tepkimeler
- Alkoliz tepkimeleri
- Asidoliz tepkimeleri
- Interesterifikasyon tepkimeleri
- Bir amid ile bir alkol arasındaki tepkimeler
- Bir asit anhidrit veya klorürün bir alkol, fenol veya bunların bir sodyum türevi ile girdiği tepkimeler
- Bir asit tuzu ile bir alkil veya aralkil halid arasındaki tepkimeler

2. Bir bileşiğin başka bir bileşiğe katılması ile ester elde edilen tepkimeler:

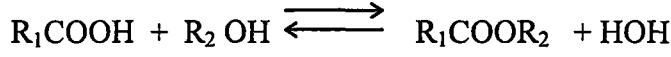
- Bir dibasik asidin anhidriti ile bir alkol veya sodyum alkolatın verdiği tepkimeler
- Bir keten veya fenil izosiyanat ile bir alkol arasındaki tepkimeler
- Asitlerin olefinlere katılma tepkimeleri
- Asitlerin asetilenlere katılma tepkimeleri
- Nitrillerle alkoller arasındaki tepkimeler

3. Diğer Tepkimeler :

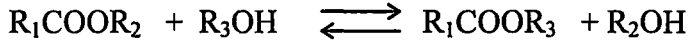
- Etilenoksit ile bir asitin glikol monoesterlerini oluşturmak için girdiği tepkimeler
- Aldehitlerin kondenzasyonu tepkimeleri
- Karbonmonoksit ile alkolün girdiği tepkimeler
- Alkollerin dehidrojenasyonu tepkimeleri
- Ketonların indirgenmesi tepkimeleri
- Eterlerin asitklorürlerle susuz katkılar varlığında girdiği tepkimeler

Yukarıda sözü edilen esterleşme tepkimelerinden en çok kullanılanları aşağıdaki tepkime denklemleri ile açıklanmıştır.

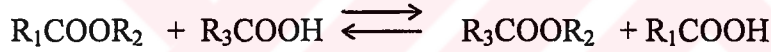
Asit-Alkol Esterleşme Tepkimesi : Bir asit ile alkolün, bir ester ile su verdiği tepkimedir. Bu tepkimenin tersi hidroliz tepkimesidir:



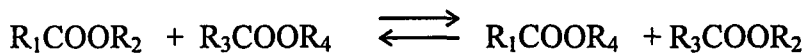
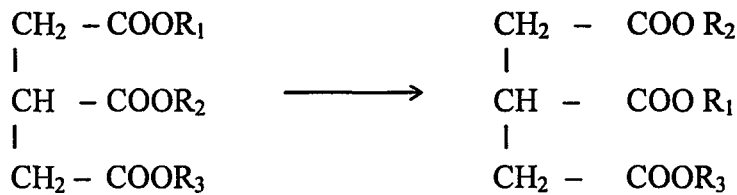
Alkoliz Tepkimesi : Bir esterin, bir alkolle tepkimeye girmesiyle, esterin alkil grubu ile alkolün alkil grubunun yerdeğiştirmesiyle yeni bir ester oluşumudur:



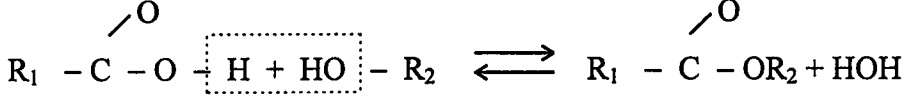
Asidoliz Tepkimesi : Bir esterin, bir asitle tepkimeye girmesinde, esterin alkil grubu ile asidin alkil grubunun yerdeğiştirmesi ile yeni bir ester oluşumudur:



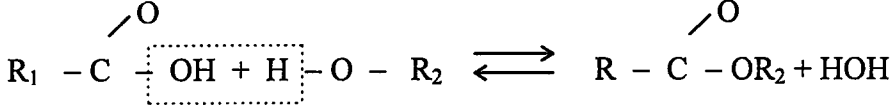
İnteresterleşme Tepkimesi : Ester değişimi olarak da adlandırılan bu tepkime, aynı bir molekülde “molekül içi ester değişimi” şeklinde veya moleküller arasında “moleküller arası ester değişimi” şeklinde gerçekleşir:



Bir asit veya alkolün esterleştirilmesi kolay, ucuz ve endüstriyel üretim için en pratik yöntemdir. Uzun yıllar ester oluşumu; asidin karboksil grubunun hidrojeni ile alkolün alkil grubunun yerdeğiştirmesi olarak kabul edilmiştir:



Bu durumun tersi olduğu daha sonra kanıtlanmış, yani asidin hidroksil grubunu alkolün ise hidrojenini verdiği anlaşılmıştır:



Ancak inorganik asitlerle esterleşmede, bu tip asitlerde hidroksil grubu olmadığından, hidroksil grubu alkolden tepkimeye katılır.

Alkol ve asidin yapısı esterleşme tepkimesi hızını ve dönüşümü etkiler. Menschutkin, reaktan yapılarının esterleşme tepkimesine etkilerini incelemiştir [13]. Monohidroksi alkollerin, n-alifatik asitler ile esterleşmesinde tepkime hızı; primer>sekonder>tersiyer alkoller şeklinde azalmaktadır. Hidroklorik asit ile bu durumun tersi sözkonusudur. Hidroklorik asit ile n-butanol oda sıcaklığında tepkimeye giremezken, t-butanol aynı koşulda tepkime vermektedir. Buna karşın, asetik asit, n-butanol ile 155°C'de, 1 saatte %48.6 dönüşüm verirken, t-butanol ile %1.4 dönüşüm elde edilebilmektedir.

Esterleşme tepkimelerinde dallanmış zincirli asitlerin n-asitlere göre daha zor esterleştiği bilinmektedir. Dallanmanın derecesi ve yan zincirdeki artan molekül ağırlığı esterleşmeyi yavaşlatma eğilimindedir. Menschutkin'in i-butanol ve çeşitli asitlerle 155°C'de yaptığı çalışmada, dallanmış hidrokarbon zincirli asitlerin (formik asitten kaprik aside kadar) bir saatte yaklaşık %30.9-61.7 arasında esterleştiğini görmüştür. Buna karşılık asitlerde dallanma olduğunda, dallanmanın doğasına ve derecesine göre yavaşlama gözlenmiştir. Aromatik asitler de (benzoik ve p-toluik) yavaş hızda tepkime gerçekleşmiş ancak dönüşüm yüksek olmuştur [13].

Micheal ve Wolgast çalışmalarında, trikloroasetik asidin esterleşmesini incelemişler ve n-alifatik alkollerin esterleşme hızlarının yapılarındaki karbon zinciri uzunluğu artışı ile arttığını saptamışlardır [12]. Trikloroasetik asit ile t-butil ve t-amil alkoller; i-propil, s-butil, s-amil ve s-oktil gibi sekonder alkollere göre daha hızlı tepkimeye girmişlerdir. Görüldüğü gibi, belli koşullar altında sekonder ve tersiyer alkoller oldukça reaktiftir.

Sudborough ve çalışma arkadaşları, alifatik asitlere eklenen fonksiyonel grupların esterleşme hızına etkisini incelemişlerdir [12]. Nitril grubunun engelleyici bir etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır. Fonksiyonel grup arttıkça, tepkime hızı düşmektedir. 25 ayrı grubun akrilik aside bağlanmasıyla yapılan deneylerde α , β -doymamış asitlerin doymuş benzerlerine göre daha zor esterleştiği görülmüştür. Yine α , β -pozisyonunda asetilenik bağlar çift bağ ile yaklaşık aynı etkiyi göstermişlerdir. β , γ çift bağı daha az engelleyici etkiye sahiptir. Eğer erusik asit ve araşidik asitte olduğu gibi çift bağın yeri değişirse, herhangi bir etki görülmemiştir. Biri α , β pozisyonunda olan konjuge çift bağların çok büyük engelleme yaptığı gözlenmiştir. Cis-izomer asitler, trans-izomerlere göre çok daha yavaş esterleşmektedir.

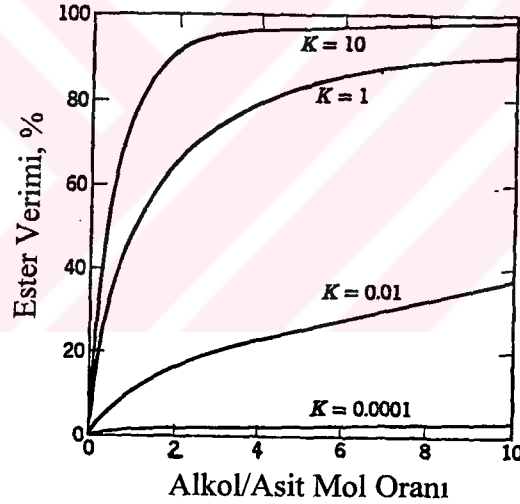
Bhide ve Sudborough çalışmalarında, 46 ayrı organik asit ile susuz etil alkolün hidroklorik asit katalizörlüğündeki esterleşmelerini incelemişlerdir [13]. Sonuçlar şu şekildedir: propiyonik asitten, stearik aside kadar düz zincirli olan asitlerin esterleşme hızları sabittir. Valerik asite kadar olan asitlerde dallanma tepkime hızını düşürmektedir. Dallanmış alifatik asitlerin esterleşme hızına etkisini Smith incelemiştir [12]. Çalışmada alkil grup sayısının artışı ile, tepkime hızının azaldığı saptanmıştır. Hartman ve arkadaşları ise, aromatik asitlerin benzen halkalarına grup eklenmesinin esterleşme tepkime hızına etkisini araştırmışlar ve floro, metoksi ve etoksi gruplarının orto yerinde hızlandırıcı etki yaptıkları, iyodo, bromo, nitro ve metil gruplarının ise ters etki yaptıkları, meta ve para konumlarının etkisinin ise negatif olduğu saptanmıştır.

Asit + Alkol $\rightleftharpoons$ Ester + Su tepkimesinde denge sabiti :

$$K = \frac{[\text{Ester}][\text{Su}]}{[\text{Asit}][\text{Alkol}]}$$

şeklinde yazılır.

Esterleşme tepkimelerinde dönüşüm hiçbir zaman %100 olamayacağı için, dönüşümü en yüksek mertebeye çıkarmak amacı ile çeşitli yöntemler denenmiştir. Bu yöntemlerden biri, stökiometrik reaktan mol oranı üzerinde çalışmak, diğeri ise, oluşan ürünlerden biri veya ikisinin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Farklı denge sabiti değerleri için reaktanların mol oranı ile esterleşme verimi ilişkisi Şekil 2.1’de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi $K=1.0$ iken 1:1 mol oranında çalışılırsa dönüşüm %76 olacaktır. Eğer mol oranı 5:1 olursa dönüşüm %98 olur. Esterleşmede hangi reaktan mol oranında çalışılacağı deneysel olarak bulunmalıdır. Ancak endüstriyel üretimlerde bu oranın saptanmasında kar-zarar ilişkisi de irdelenerek karar verilir.



Şekil 2.1. Farklı denge sabiti değerleri için reaktan mol oranı ile esterleşme verimi değişimi [12].

Oluşan esterin uçuculuğuna göre, esterleşme tepkimelerini üç sınıfa ayırmak mümkündür:

- Yüksek uçuculuğa sahip esterlerin elde edildiği tepkimeler,
- Orta uçuculuğa sahip esterlerin elde edildiği tepkimeler,
- Düşük uçuculuğa sahip esterlerin elde edildiği tepkimeler.

Metil format, metil asetat, etil format yüksek uçuculuğa sahip esterlere örnektir. Bu esterlerin kaynama noktaları, oluştukları alkollerden daha düşük olduğundan, ester tepkime ortamından kolayca uzaklaştırılabilir. Metil asetat üretiminde kullanılan “Backhaus distilasyon yöntemi” buna örnektir. Metanol ve asetik asit distilasyon kolonuna beslenirler ve ester buhar fazında metanol ile karışım halinde yukarıdan alınır, su ise tabanda birikir ve çekilir. Ester ve alkol diğer bir distilasyon kolonunda ayrılırlar.

Propil, butil, amil formatlar; etil, propil, butil ve amil asetatlar; propiyonik, butirik ve valerik asitlerin metil ve etil esterleri orta uçuculuğa sahiptir. Bu esterler alkol ve su ile üçlü karışım şeklinde uzaklaştırılabilirler. Örneğin, etil asetat üretiminde; ester, alkolle ve az su ile uzaklaştırılırken, butil asetat üretiminde, suyun tamamı az alkol ve ester ile uzaklaştırılabilir. Butil ve amil esterler düşük uçuculuk gösterirler. Bu esterlerin üretiminde su, alkol ile ikili karışım yaparak ortamdan uzaklaştırılır.

Esterleşme tepkimelerinin birçoğunda genellikle uzaklaştırılan sudur. Suyun uzaklaştırılması için uygulanan yöntem, kullanılan asit, alkol ve oluşan ester karakterine bağlıdır. Bu bileşikler uçucu değilse, yüksek sıcaklıklarda istim veya inert gaz geçirilerek su uzaklaştırılır. Alkol ve/veya ester uçucu ise, ikili yada üçlü azeotrop oluşumu söz konusu olur. Eğer ikili azeotrop oluşturulacaksa bu alkol-su, alkol-ester veya ester-su azeotropları şeklinde olacaktır. Ester-su ikili azeotropunun kaynama noktası ile ester-alkol-su üçlü azeotropunun kaynama noktası birbirine çok yakındır. Üçlü karışım olursa, mükemmel bir fraksiyonlu distilasyon sistemi kullanımı gerekli olur. Düşük kaynama noktalı alkollerle çalışılırken benzen, toluen, hegzan gibi inert maddeler kullanılarak azeotropik bir karışım oluşturulur. İnert madde seçiminde dikkat edilmesi gereken nokta, oluşan karışımın 100°C'nin altında kaynaması ve iki fazlı olarak yoğunlaşabilen azeotroplar oluşturabilmesidir.

Suyun uzaklaştırılması için bazı kimyasallar tepkime ortamına konabilir. Literatürde bu konu ile ilgili birçok kimyasal önerilmiştir. Bunlar içinde en çok bilenen ve kullanılanları kalsiyum karbid, aktif boksit, aktif alumina ve susuz kalsiyum sülfattır. Bu su tutucunun seçimi, reaktanlara, tepkime şartlarına, kullanacak katalizöre bağlı olarak yapılır.

Esterleşme tepkimelerinin dönüşüm dışındaki önemli bir özelliği de hızıdır. Hızı etkileyebilmenin iki yolu vardır: sıcaklığı değiştirmek ve katalizör kullanımı. Karboksilli asit ve alkolü oda sıcaklığında tepkimeye soktuğumuzda bu tepkimenin gerçekleşmesi için günler hatta haftalar gerekebilir. Oysa sıcaklığı arttırmak ile esterleşme hızını arttırmak mümkündür. Esterleşmede:

- İnorganik asitler (sülfürik asit, hidroklorik asit, vb.)
- Organik asitler (p-toluen sülfonik asit, benzo sülfonik asit, vb.)
- Metal tuzları (civa, nikel, gümüş, kobalt, seryum tuzları)
- Metal klorür dioksanatları (kalay, alüminyum, çinko, demir klorür dioksanatları)
- Florlu bileşikler (bortriflorür, dihidroksifloroborik asit, silikon florür)
- Katyon değiştirici reçineler (Amberlit IR-120, Dowex 30, Zeo-Karb 225)
- Silikajel (asidik formda)
- Silikon karbit
- Alumina katalizör olarak kullanılmaktadır.

Katalizör olarak hidroklorik asit etkinliği nedeni ile laboratuvarlarda, sülfürik asit ise ucuzluğu ve korozyon etkisinin azlığı nedeni ile endüstride daha çok kullanılır. Sikloheksenol gibi bazı sekonder alkol ve bazı tersiyer alkol, esterleşmede sülfürik asit çok miktarda kullanıldığında dehidrasyona uğrayabilirler. Bu durumda, benzen sülfonik veya p-toluen sülfonik asit gibi aromatik asitler önerilmektedir. Bu aromatik asitler daha çok uzun zincirli yağ asitlerinin esterleşme tepkimelerinde kullanılmaktadır. Fosforik asit, doymamış asitlerin esterleşme tepkimelerinde kullanılabilir ancak daha az etkindir. Periklorik asit, hidrobromik asit, hidroflorik asit, etansülfonik asit, klorosülfonik asit, bor triflorür, dihidroksifloroborik asit ve silikon tetraflorür esterleşme katalizörü olarak kullanılmaktadır. Civa, gümüş, kobalt, nikel tuzlarının da katalitik etkilerinin olumlu olduğu belirtilmektedir. Katyon değiştirici reçinelerin ticari ester üretiminde kullanımı yaygındır.

2.3. Yağ Asidi Esterlerinin Endüstriyel Önemi [12,13]

Doğada birçok değişik ester bulunmaktadır ve doğal esterlerin çoğu endüstriyel ve biyolojik öneme sahiptir. Alifatik veya aromatik alkoller ile alifatik veya aromatik asitlerin esterleri çeşitli bitkisel özlerde, bitkisel ve hayvansal yağlarda bulunmaktadır. Örneğin, etil asetat ananasta, amil asetat elma, muz gibi çeşitli meyvelerde, benzil asetat yasemin çiçeğinde bulunmaktadır. Uzun zincirli alifatik alkollerle uzun zincirli yağ asitleri esterleri (doğal vakslar) carbauba, jojoba gibi bitkilerde ve bazı böcek ve hayvanlarda görülmektedir. Gliserin ile yağ asitlerinin oluşturduğu esterler (trigliseridler) hemen hemen tüm canlı organizmalarda bulunmaktadır ve ayrıca bazı bitki ve hayvanlardaki çeşitli organların temel bileşenlerini oluşturmaktadır. Esterlerin yaşamdaki yaygınlığı değerlendirildiğinde, esterleşmenin de üreme ve yaşama için en temel tepkimelerden biri olduğu görülmektedir.

Bazı basit esterler doğal ürünlerden istim distilasyonu ve ekstraksiyon ile elde edilmektedir. Ancak esterler genel olarak endüstride çok geniş bir yelpazede sentez yoluyla üretilmektedir; kaynakları doğal yağlardır. Ester ürünler, gerek doğal kaynaklardan elde edilsin, gerek yapay olarak hazırlansın, sürekli olarak yağ asitleri kimyası ve teknolojisinde önemli bir konuma sahip olacaktır.

Esterlerin kullanım alanları :

- Çözücü,
- Plastifiyan,
- Reçine,
- Plastik,
- Yüzey kaplayıcı,
- Tat ve lezzet verici,
- Parfüm,
- Kozmetik,
- Sabun,

- Ecza,
- Yağlama yağı ve
- Biyoyakıt

olarak değerlendirilme şeklinde sıralanabilir. Esterler en çok çözücü ve plastifiyan olarak kullanılmaktadır. Küçük moleküllü esterler çözücü (örneğin, alkil asetatlar) olarak, lake, vernik, boya ve cila sektörlerinde, büyük moleküllü esterler ise (ftalat ve trikresil fosfatlar gibi) plastifiyan olarak değerlendirilmektedir. Pek çok ticari polimer ester bazlıdır. Örneğin, metakrilat polimerleri, vinil polimerleri, poliesterler gibi. Bu polimerler, filmlerde, fiber malzemelerde ve plastiklerde kullanılırlar. Esterlerin parfüm, kozmetik, sabun, tat ve lezzet verici ve ecza alanlarında kullanımları daha sınırlıdır.

Esterler bilinen en eski doğal yağlama yağlarıdır ve yağ asidi esterleri sentetik yağlama yağları içinde önemli bir yere sahiptir (Bkz. Bölüm 2.4).

Esterler için son 30 yılda en popüler değerlendirme alanlarından biri de biyoyakıt olarak kullanımdır. Yağ asidi metil ve etil esterleri motorin ve fuel oile alternatif olarak çevre dostu yeni enerji teknolojileri içinde uygulamadaki başarılarını kanıtlamıştır.

Ticari öneme sahip esterler içinde ftalatlar çok önemlidir; günümüzde çok sayıda ftalat üretilmektedir. Uzun alifatik zincirli ftalatlar plastiklere esneklik kazandırmak için, orta uzunluktaki zincirli esterler ise polivinil asetat üretiminde kullanılır. Polimerlerin üretiminde kullanılan bir diğer önemli ester akrilatlardır; lateks ve plastikler de kullanılmaktadır. Esterlerin çözme özellikleri yüksektir. Bu nedenle, etil, i-propil, i-butil, n-amil ve i-amil asetatlar lake yüzey kaplamada, butil ve hegzil asetatlar poliüretan kaplamalarda kullanılırlar. Etil, i-butil, n-amil ve i-amil asetat tat ve lezzet maddeleri olarak sık kullanılırken, parfümlerde ve kozmetiklerde i-propil, benzil, oktil gibi asetat esterleri değerlendirilmektedir.

Kozmetik ve ecza sektöründe ise, i-amil valeratlar ve stearatlar, p-amino benzoatlar, p-hidroksi benzoatlar ve salisilatlar geniş kullanım alanına sahiptirler.

2.4. Yağlama Yağları

Hareket eden, kayan ve yuvarlanan cisimler için yağlama görevini yapan maddelere “yağlama yağları” denir. Yağlama işleminin amacı, birbiri üzerinde hareket eden cisimler arasındaki sürtünme kuvvetini azaltarak, gerekli işin az enerji kaybıyla yapılmasını sağlamaktır. Hareketli cisimler arasında iki çeşit sürtünme olabilir:

1. Kayma sürtünmesi.
2. Yuvarlanma sürtünmesi.

Yuvarlanma sürtünmesi, kayma sürtünmesine nazaran önemsenmeyecek kadar küçük olduğundan, yağlamayı sadece kayma sürtünmesinin gerektirdiği söylenebilir. Sürtünme üzerine ilk sistematik araştırma, 1500’lü yıllarda Leonardo Da Vinci tarafından yapılmıştır. Bu araştırmalar 1699 yılında G. Amontons’ca kanunlaştırılmıştır. Amontons’a göre:

1. Sürtünme, sürtünen yüzeylerin normal yükü ile orantılıdır.
2. Sürtünme, temas yüzeyinden bağımsızdır. Bu kurallara 1785’de Coulomb 3. bir kural daha eklemiştir:
3. Sürtünme hareketin hızından bağımsızdır.

Bu araştırmacılar sürtünme kuvvetinin yüzey normal kuvveti ile orantılı olduğunu ve bu orantı sabitini bularak “sürtünme katsayısı” olarak isimlendirmişlerdir.

$R = N\mu$ olarak verilen denkleme göre;

R : Sürtünme kuvveti

N : Yüzey normal kuvveti

μ : Sürtünme katsayısıdır.

Durgun halden harekete geçen bir cismin sürtünme katsayısına “statik sürtünme katsayısı”; hareket halindeki bir cismin sürtünme katsayısına ise “kinetik sürtünme katsayısı” denir. Sürtünme katsayısı (μ) faktörünün oluşumu, temas yüzeyi üzerindeki çeşitli noktaların birbirine kaynamaları ile ilgilidir. İki cismin temas yüzeyleri ne kadar hassas işlenmiş olursa olsun, birbirleri üzerine oturdukları zaman tamamen temas halinde oldukları sanılsa da mikroskop ile incelendiğinde yüzeyler üzerinde birçok girinti ve çıkıntı bulunduğu ve bunlardan ancak birkaçının temas halinde olduğu kolayca görülebilir. Gerçek temas yüzeyi, görünüşteki yüzeyin binde biri civarındadır. Böylece, bir cisim diğer bir cismin üzerinde hareket ederken temas halinde bulunan bu çıkıntı noktaları birbirlerine sürtünerek harekete karşı koyar, sürtünme ile oluşan ısıнын etkisiyle bu noktalar da birbirlerine kaynarlar. Bu noktasal kaynamalar sürtünme kuvvetini, yani hareketin aksi yönündeki direnç kuvvetini oluşturmaktadır. Temas halindeki yüzeyler ne kadar hassas işlenmiş olursa, bu çıkıntı noktaları o kadar az olacak, kaynayan noktalar azalacak, sürtünme kuvveti ve dolayısı ile sürtünme katsayısı düşecek yani aşınmaya engel olunacaktır. Şu halde hareket eden iki cisim arasındaki sürtünme ve dolayısı ile aşınmayı önleyebilmek için eş çalışan parçaların çıkıntılı noktalarının temasını önlemek gerekmektedir. Bu durumu en iyi bir şekilde sağlamak, iki cisim arasına konulacak yağ ile mümkün olmaktadır. Yağın burada iki görevi bulunmaktadır:

1. Dolgu görevi : Çok küçük boyuttaki girintileri doldurmaktadır.
2. Yağ filmi oluşturma görevi : İki parça arasında ince bir yağ filmi oluşturarak parçaları birbirinden ayrı tutmaktadır.

Yukarıda belirtilen ana görevleri yerine getiren yağlama işleminin amacı, kullanım alanlarına göre küçük farklılıklar göstermesine karşın işlemin amaçlarını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz:

1. Eş çalışan parçalar arasındaki sürtünmeyi azaltmak: Böylece güç kaybı ve fazla ısınma önlenerek aşınmaya engel olunmaktadır.
2. Ani darbeleri yutarak parçalar arasında bir amortisör görevi görmek.

3. Yüzeyler üzerinde ince bir film tabakası oluşturarak yüzeylerin korozyonunu önlemek, dayanıklılık kazandırmak.
4. Devridaim ile fazla ısınan parçaları soğutmak.
5. Motorlarda, kompresyon segmanlarına yardımcı görevi görmek.
6. Çalışan parçaların temizlenmesini sağlamak: Bu durumda mekanik olarak aşınan parçalardan kopan ufak madeni talaşları sürükler, yağ filtresi ile süzer. Ayrıca motorlarda yanmayan karbon parçacıklarını yapısına katarak silindirleri temizler [1,16].

Yağlama yağları :

- Sıvı hidrokarbon yağlama yağları (madeni yağlar),
- Sentetik yağlama yağları ve
- Gresler olarak üç sınıfa ayrılmaktadır.

Madeni yağlar, ham petrolden rafinasyon yöntemleri ile elde edilir. Yağlama yağı, olarak kullanılan petrol fraksiyonları 18 veya daha fazla karbon atomu içerir ve bunlar parafinik ve naftanik yapı dışında aromatikler ve sağlam yapıdaki parafinik yan zincirler ve hatta kükürt ve azot atomları içeren heterosiklik bileşikler ve naftanik asitleri de içerirler. Bu bileşikler dışında yağlama yağları kondense olmuş aromatik veya halka yapıda naftanik ve halka yapılı kükürt ve azot atomu içeren parafinik yan zincirler içeren kompleks yapıya da sahip olabilirler. Bunlar her ne kadar az miktarda görünse de kimyasal olarak daha reaktif olduklarından, çamurlaşma eğilimi, ısı ve oksidatif dayanıklılık gibi yağlayıcı özelliklerini belirlemeleri açısından önemlidir.

Sentetik yağlama yağları II. Dünya Savaşı'nda Almanya'nın yaşadığı petrol krizi sonrası ortaya çıkmış ve bugüne gelişmiş bir teknoloji ile ulaşmıştır. Günümüzde sentetik yağlama yağları, petrol dışı yenilenebilir kaynaklara dayalı, çevre dostu yağlama yağı seçenekleri arayışları içinde çok önemlidir ve mevcut petrol kökenli yağlama yağlarının pek çok alanda isteklere yanıt verememesi nedeni ile de bu önem

sürekli artmaktadır. Sentetik yağlama yağları; yağ asidi esterleri, dibazik asit esterleri, fosfat esterleri, silikat esterleri, silikon polimerleri, poliglikoller, poliakril esterler, poliaril esterler, halojenli bazı bileşikler ve bor, azot ve fosforun inorganik polimerleri şeklindedir.

Madeni yağların ve sentetik yağlama yağlarının koyulaştırıcı bir kimyasal ile karıştırılması ile gresler oluşur. Gresleri, uygulanma alanlarına ve koyulaştırıcı kimyasalın yapısına göre sabun olan ve sabun olmayan gresler olarak iki gruba ayırabiliriz. Sabun tipi olanlar organik asitlerin metal tuzlarını içerirler. Sabun tipi olmayanlar ise, karbon siyahı, modifiye betonit, koloidal silika gibi organik maddeleri kapsar. Gresler, uygun bir bileşim oranını ve koyulaştırıcının yağa yakın olarak dispersiyonu sonucu; yüksek erime noktası ve geniş sıcaklık aralığında çalışabilme, iyi mekanik, ısı, oksidatif dayanıklılık, yapışkanlık, su ve/veya çözücü direnci, yüksek basınç ve şok yüklemelere karşı dayanıklılık, korozyon önleme ve uzun ömür gibi özellikler kazanırlar.

Yağlama yağı, kullanım alanına göre belli özelliklere sahip olmalıdır. Yağlama yağlarından beklenen özelliklere göre, uygun katkı maddeleri de eklenmektedir. Yağlama yağlarının verimli olabilmeleri için, katkı maddelerinin çalışma sıcaklığı aralığında yağda çözünabilirlik, düşük uçuculuk, kararlılık, uyumluluk ve tüm işlem aralığında etkili olabilme gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Yağlama yağlarına çeşitli katkı maddeleri eklenerek yağların istenmeyen özellikleri giderilebilir veya birtakım yeni özellikler kazandırılabilir.

Yağlama yağları kullanım alanları büyük çeşitlilik göstermektedir. Yağlama yağları kullanım alanlarına göre:

- Taşıt yağlama yağları ve
- Endüstriyel yağlama yağları olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır [1,16].

2.4.1. Taşıt Yağlama Yağları [1,16]

Otomotiv sektöründe, motorda ve dişli yüzeylerde yağlama yağları kullanılmaktadır. Motorda kullanılan yağlama yağlarının görevleri; motoru yağlamak, kompresyonu tutmak, motoru soğutmak ve motoru temizlemektir.

Birbiri üzerinde hareket eden, oynayan parçalar sürtünme sonucu ısınır ve aşınır hatta birbirine kaynar. Motor yağı, parçalar arasında meydana getirdiği ince yağ filmi ile sürtünmeyi önler ve parçalar arasında yastık görevi görür. Silindir, piston ve segmanlar arasında bir çalışma boşluğu vardır. Motor yağı bu boşlukları doldurarak kompresyonu korur, böylece motorun gücünü artırır. Aksi halde silindir içindeki yakıt hava karışımı piston ve segmanların arasından geçerek kartere kaçar. Motorun dış parçaları su veya hava ile soğutulur. Fakat motorun iç parçalarından piston, segman, piston kolu, piston pimi, krank ancak motor yağı ile soğutulabilir. Motor yağı deterjan ve dispersan katkıları sayesinde motor içinde oluşan veya dışardan giren pislikleri temizleyerek motorun ömrünü uzatır.

Motorun hiçbir parçası segmanlar kadar yakıt ve yağ ile iç içe değildir. Segmanların görevi pistonla silindir arasındaki boşluğu kapatmaktır. Segmanlar olmaksızın yakıtın ısı enerjisini yararlı mekanik enerjiye çevirmek olanaksızdır. Kompresyon segmanı ve yağ segmanı olmak üzere iki tip segman vardır. Yağ segmanı sızmayı, yağlamayı ve yağ kontrolünü sağlayan ilk elemandır.

Piyasada bulunan motor tip ve motor yağlama yağı cinslerinin çok çeşitli olması nedeniyle motor yağlama yağlarının seçiminde kolaylık ve doğruluk sağlayacak özel bir servis sınıflaması oluşturulmuştur. Bu konuda American Petroleum Institute (API) tarafından verilen sınıflama 1972 yılına kadar kullanılmış, daha sonra; API, American Society for Testing and Materials (ASTM) ve Society of Automotive Engineers (SAE) birlikte yeni bir motor yağlama yağı (motor yağı) kalite sınıflandırması oluşturmuştur.

Bu sınıflamaya göre motor yağları başlıca iki gruba ayrılmaktadır:

1. Otto (benzin) motoru yağları ve
2. Diesel motoru yağları.

Otto motoru yağları sınıflamasında “S” serisi olarak ve yeni gelişmelere sürekli açık bir sınıflama yapılmıştır. Bu serinin ilk sınıfı SA olup, diğer sınıflar için S harfi sabit tutularak ikinci harfler alfabe sırasına göre eklenerek sınıflar tanımlanmaktadır. Tablo 2.7’de Otto motoru yağları için sınıflama ve özellikler verilmektedir.

Tablo 2.7. Otto motor yağları sınıflaması ve yağların özellikleri [1].

Servis Sınıfı	Önceden Kullanılmış API Sınıflaması	Açıklama ve Motor Yağının Özellikleri
SA	ML	Katkısız mineral yağlar olup, ticari Otto ve Diesel motorlarında performans testi ve katkı istenmeyen çok hafif şartlarda kullanılırlar. Az oranda donma noktası düşürücü ve köpük önleyici katkıları içerirler.
SB	MM	Hafif şartlarda çalışan Otto motorlarında, minimum çamurlaşma istenen durumlarda, oksidasyon, aşınma ve yatak korozyonu önleyici olarak kullanılan katkılı yağlardır.
SC	MS (1964)	Amerikan otomobil üreticilerinin 1964 garanti testlerine uyan, 1964-1967 model Otto motorlarında, yüksek sıcaklık farklarından doğan birikimlerin kontrolü, aşınma, korozyon ve paslanmanın önlenmesi için kullanılırlar.
SD	MS (1968)	Amerikan otomobil üreticilerinin 1968 garanti testlerine uyan, 1968-1971 model Otto motorlarında SC tipi yağların önerildiği her yerde kullanılabilir. SC tipi yağlara göre, yüksek ve düşük sıcaklık birikimlerine, aşınma, pas ve korozyona daha iyi direnç gösterirler.
SE	---	Amerikan otomobil üreticilerinin 1972 model Otto motorlarında, SD servisinin sağladığından daha iyi şartlar istendiğinde kullanılır. Bu yağlar oksitlenme ve yüksek sıcaklıkta kalınlaşmaya çok iyi direnç gösterirler.
SF	---	1980 yılı başında çıkan, ağır şartlara dayanıklı, uzun ömürlü, MIL-L-46152 Amerikan askeri şartnamesine uygun, SE sınıfına göre oksidasyon kararlılığı ve aşınma önleme özellikleri daha geliştirilmiş yağlardır.
SG	---	1988 yılı ortalarında çıkan, daha az aşınma, daha az tortu oluşturan, oksidasyona daha fazla direnç gösteren, mevcut en üstün motor yağı sınıfıdır.

Diesel motor yağları sınıflandırılmasında “C” harfi ile, benzer sınıflama sistemi uygulanmaktadır. Tablo 2.8’de ise bu sınıflama bilgileri gösterilmiştir.

Tablo 2.8. Diesel motor yağları sınıflandırılması ve yağ özellikleri [1].

Servis Sınıfı	Önceden Kullanılmış API Sınıflaması	Açıklama ve Motor Yağının Özellikleri
CA	DC	Hafif hizmet Diesel motorlarında, hafif ve orta servis şartlarında, iyi kalite yakıt kullanılan ve normal aspirasyonlu motorlarda, düşük kükürtlü motorinle çalışan motorlarda, yatak korozyonu ve yüksek sıcaklık birikintisi istemeyen şartlarda, aşınmaya karşı fazla korunmayı gerektirmeyen yakıt kullanılan motorlar için uygundur. MIL-L-2104 Amerikan askeri şartnamesine uygun yağlardır.
CB	DM	Orta hizmet şartlarında çalışan Diesel motorlarında, düşük kaliteli ve yüksek kükürt içeren motorinle çalışan motorlar için, aşınma ve birikimlerinin oluşumuna karşı koruma görevi yapan, MIL-L-2104 Amerikan askeri şartnamesine uygun yağlardır.
CC	DM	Orta hizmet şartlarında çalışan Diesel ve Otto motorlarında, ağır ve orta servis şartlarında, yarı süper şarjlı Diesel motorlarında, sıcaklık farkından dolayı çamur oluşumu, pas ve korozyona karşı koruma sağlar. MIL-L-2104B ve MIL-L-46152 Amerikan askeri şartnamelerine uygundur.
CD	DS	Ağır hizmet şartlarında çalışan normal emişli Diesel motorlarında, yüksek devirli, yüksek egzoz çıkışlı, süperşarjlı Diesel motorlarında; aşınma, korozyon, pas ve yüksek sıcaklık birikimlerine karşı koruma sağlar. MIL-L-45199B ve MIL-L-2104C Amerikan askeri şartnameleri ile Caterpillar seri 3 şartnamesine uygundur.
CD-II	—	Ağır şartlarda çalışan, iki zamanlı Diesel motorlar için tanımlanan yeni bir yağ sınıfıdır. Bu tip motorlardaki aşınma ve birikime karşı etkili bir kontrol sağlamaktadır. Bu yağlar aynı zamanda CD sınıfı yağları özelliklerine de sahiptir.
CE	—	Diesel motor yağlarının en son sınıfıdır. Turbo veya süperşarjlı, yüksek performanslı, modern Diesel motorlarının düşük veya yüksek hızlardaki ağır yüklü çalışma şartlarında yağların, tüketim, kalınlaşma, birikinti ve aşınma yönlerinden sahip olması gereken tüm özellikleri bu sınıf göstermektedir.

Otto ve Diesel motoru yağları için Tablo 2.7 ve Tablo 2.8’de verilen uluslararası sınıflamaların yanısıra; CCMC (Avrupa Motor Üreticileri Birliği) ve US Military (Amerikan Ordusu) standartları da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Motor yağları, yağlama işleminde;

1. Yağın kendi kendine bozunması ve
2. Dış etkilerin yağı kirletmesi ile bozulmaktadır.

Sıcak motor parçaları üzerinde film tabaka yaparak dağılan yağ özellikle büyük hacimde havayla karşılaşırsa yapısında bazı değişikliklere uğrar. Hidrokarbon yapısına sahip motor yağlarının, teorik olarak tam olarak okside olması sonucunda su ve karbondioksit dönüşeceği düşünülebilir. Oysa yağ motorda çalışırken bu maddelerden pek azı oluşur. Buna karşılık motor içinde bulunması arzu edilmeyen asitler, karbon tortuları, sert asfaltik maddeler gibi çeşitli maddeler oluşur. Bu yapısal bozunma normal sıcaklıklarda oldukça yavaş olduğu halde, sıcaklığın artmasıyla hızlanır. Bu bozunmalar motorların çalışmalarında karşılaşılan birçok problemleri doğurur. Eğer buhar halindeki organik asitler yeteri kadar bir yerde toplanırsa yatak metalleri üzerinde “çukurcuk korozyonu” oluşur. Ayrıca yağın çamur ve pislik gibi maddeler oluşturmaya neden olur. Çamurlanan yağ subap odalarında, karterde, yağ kanallarında, filtrelerde, süzgeçlerde, yağ soğutucularında birçok zorluklar yaratır.

Dış etkilerin yağı kirletmesi; hava içindeki pislikler, silindirde yanma sonucu oluşan ürünlerin tesiri, tamamen yanmayan yakıtın parçalar üstündeki yağ filmini yıkayarak karter yağına karışması ve madeni tozlar etkisiyle olur. Hava içindeki pislikler eğer;

1. Yağ kartere konmadan önce kirli kaplarda muhafaza edilirse,
 2. Hava filtresi tam manasıyla temizleme görevini yapmazsa ve
 3. Karter havalandırma süzgeçleri normal çalışmazsa yağa toz halinde karışır.
- Silindirde yanmada ise;
1. Oluşan su buharının yoğunlaşmasıyla meydana gelen su zerrecikleri,
 2. Çıkan kurum parçacıkları ve

3. Asit karakteri gösteren ürünler yağa karışarak kirlenmesine neden olurlar. Ayrıca tamamen yanmayan yakıt da parçalar üstündeki yağ filmini yıkayarak karter yağına karışır. Madeni tozlar da yağı kirletmektedir.

SAE (Society of Automotive Engineers-Otomotiv Mühendisleri Cemiyeti) tarafından bildirilen viskozite sınıflaması, yağların viskozitelerini Engler, Kinematik, Saybolt ve Redwood gibi viskozite birimleri ile vermek yerine, belirli viskozite aralıklarını belirli numaralar ile ifade etmek esasına dayanmaktadır. Bu sınıflamada motor yağları ve dişli kutusu yağları ayrı ayrı gruplandırılmış olup Tablo 2.9'da verilmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi motor yağlarına OW-50 ve dişli kutusu yağlarına 75W-250 arasında numaralar verilmiştir.

Tablo 2.9. Motor ve dişli kutu yağları için SAE viskozite sınıflaması [16].

SAE Viskozite Numarası	100°C'de Viskozite (cSt) (En Az)	100°C'de Viskozite (cSt) (En Çok)
0W	3.8	--
5W	3.8	--
10W	4.1	--
15W	5.6	--
20W	5.6	--
25W	9.3	--
20	5.6	< 9.3
30	9.3	< 12.5
40	12.5	< 16.3
50	16.3	< 21.9
75W	4.1	--
80W	7.0	--
85W	11.0	--
90	13.5	< 24
140	24.0	< 41
250	41.0	--

Dişli yağları, motorlu taşıtlarda motorda üretilen gücün tekerleklerle iletimi sırasında vites kutusu ve diferansiyel gibi dişli kutuları için kullanılır. Temel amaçları çalışma yüzeyleri arasında yağ filmi oluşturarak sürtünme ve aşınmayı azaltmak; dişli teması esnasında ortaya çıkan ısıyı gidermektir. Kullanılan yağlar, yağ filmini koruyacak kadar viskoz olmalı ancak yeterli akışı da sağlamalıdır. Ayrıca yağlar kullanılacakları dişlilerin tipine göre özel katkıları içermelidir. En önemli katkı aşırı basınç (EP=Extreme Pressure) katkısıdır. Bu özellik genellikle kükürt, klor, fosfor veya kurşun içeren katkıların çeşitli kombinasyonu ile elde edilir. Ağır yüklü, düz, helisel ve ayna dişlileri; kurşun naftenat, sülfürlü yağlar, hayvansal ve bitkisel yağlar ile hafif EP katkıları içeren yağlar ile yağlanırlar. Salyangoz dişlileri ise yüksek viskoziteli, yüksek viskozite indeksli (HVI) yağlar veya hafif EP katkılı yağlar ile yağlanırlar. Hipoid dişlilerinin yağlanması özel EP katkılı yağlar kullanılır. Bu yağların içerdiği kükürt, klor, fosfor lokal ısı yükseldiğinde, dişli yüzeyi ile tepkimeye girerek koruyucu bir tabaka oluşturur ve metalin metale temasını önler. Dişli yağlama yağları sınıflaması Tablo 2.10'da verilmiştir. API tarafından altı ayrı servis tanımı geliştirilmiştir. Tanımlamada bir sonraki numara bir öncekine oranla daha ağır şartları belirlemektedir.

Tablo 2.10. Dişli yağları sınıflaması ve özellikleri [1].

Servis Sınıfı	Açıklama ve Dişli Yağının Özellikleri
GL-1	Hafif şartlarda çalışan ve düz mineral yağların yeterli olabileceği, otomotiv spiral, bevel, konik ve worm dişlilerde kullanılır. Bu yağlara, oksidasyona dayanıklılık, pas ve köpük önleyici ve akma noktası düşürücü katkıları eklenebilir, ancak sürtünme önleyici katkılarla, EP katkıları eklenemez.
GL-2	GL-1 sınıfı yağların yeterli olmadığı, yük, sıcaklık ve kayma hızı şartlarında çalışan worm dişliler için kullanılan yağlardır.
GL-3	Orta servis şartlarında çalışan, düz şanzıman ve spiral, bevel tipi diferansiyeller için hazırlanmış katkılı yağlardır.
GL-4	Şok yüklemesi olmayan ağır servis şartlarında ve yüksek hız, düşük tork ile düşük hız yüksek tork şartlarında çalışan hipoid dişliler için hazırlanmış, özel katkıları içeren ve MIL-L-2105 Amerikan askeri şartnamesine uyan yağlardır.
GL-5	Şok yüklemesi bulunan ağır servis şartlarında ve aşırı basınç, darbeleri yükleri karşılayan özel katkıları içeren, hipoid dişliler için hazırlanmış ve MIL-L-2105 Amerikan şartnamesine uyan yağlardır.
GL-6	Çok ağır servis şartlarında, yüksek hız ve yüksek performans şartlarında, yüksek baskıda çalışan, yüksek ofsetli hipoid dişliler için geliştirilmiş yağ sınıfıdır.

2.4.2. Endüstriyel Yağlama Yağları [16]

Endüstride kullanılan yağlar, taşıt yağlarına nazaran çok daha çeşitlidir. Çünkü endüstrideki birçok özel kullanım alanları için özel yağlar üretilmekte ve pazarlanmaktadır. Yağlama yağlarının önemli endüstriyel kullanım alanları ve yağlardan istenilen özellikler şu şekildedir:

1. Buhar Türbinleri : Bugün modern buhar türbinleri genel olarak sirkülasyon sistemi ile yağlanmaktadır. Bu sistemde dolaşan yağlama yağı, yatakların yağlanması, sistemin soğutulması, parçaların pastan korunması ve çoğu sistemlerde türbinin hidrolik devrelerinde hidrolik yağı, dişli gruplarında dişli kutusu yağı görevlerini üstlenmektedir. Bu kadar çeşitli görevleri tek başına yapacak türbin yağının çok yönlü ve kaliteli olması gerektiği açıktır. Özellikle buhar türbinlerinde görev yapan yüksek basınç ve sıcaklıktaki buhar bulunması, yağa etki eden şartları daha da ağırlaştırmaktadır. Bu sebeple iyi bir türbin yağının oksidasyon ve asit oluşumuna engel, sudan çabuk ayrılma özelliğine sahip, pas önleyici, köpürme önleyici ve aşırı yükleri taşıyıcı özellikte olması gerekir.

2. Kompresörler : Endüstride kullanılan kompresörlerin; pistonlu, döner, aerodinamik tipleri vardır. Pistonlu kompresörler, hem silindir hem de yatak yağlaması gerektirirler. Küçük üniteler genellikle sıçratma yöntemi ile yağlanırlar. Daha geniş üniteler ise sirkülasyon sistemi ya da mekanik yağlayıcı ile yağlama sistemine göre yağlanırlar. Kompresörde kullanılan yağın nem, oksijen ve sıcaklık etkisi altında olduğu düşünülürse, bir kompresör yağının yağlayıcılık özelliği yanında oksidasyona direnç ve sudan çabuk ayrılma özelliklerinin de bulunması gerekir.

3. Soğutma Makinaları : Genellikle pistonlu kompresör tipi kullanılan soğutma sistemlerinin yağlanması da kompresörlerin yağlanması yöntemleriyle yapılır. Ancak, bu tip sistemlerde yağın soğuk gaz ile temasta olabileceği dikkate alınarak yağlayıcı için aşağıdaki uyarılar da gözönüne alınmalıdır:

1. Yüksek sıcaklıklarda yağlayıcı bir film sağlanmalı, düşük sıcaklıklarda ise akıcılığını koruyabilmelidir.

2. Düşük sıcaklıklarda vaks oluşumu eğilimi az olmalıdır.
3. Kimyasal kararlılığı yüksek olmalıdır.
4. Sisteme uygun viskozitede seçilmiş olmalıdır.

4. Hidrolik Sistemler : Bir hidrolik sistemde kullanılacak hidrolik ortamda aranan en önemli özellik sıkıştırılamayan bir sıvı olması ve kuvvet nakli için gerekli akıcılığa sahip olmasıdır. Bu amaçla su, su-yağ emülsiyonu, kimyasal maddeler denenmiş ve kullanılmış ise de bugün için en yaygın olan yağlama yağlarıdır. Bir hidrolik ortam için şu özellikler aranabilir:

1. Hem kuvvet nakli hem de sistemi yağlayıcılık görevini görebilmelidir.
2. Viskozitesi sisteme en uygun şekilde seçilmiş olmalıdır. Düşük viskoziteli bir yağ kuvvet naklini iyi yapmamakla beraber, viskozite çok düşük kalırsa yağlayıcılık vazifesini göremez. Sisteme göre kalın seçilen bir yağ ise, yağlayıcılık görevini yapsa da, iç sürtünmelerin fazla oluşu kuvvet kaybına ve sıcaklık yükselmesine sebep olur.
3. Yağın viskozitesi kadar viskozite indeksi de önemlidir. Sıcaklık değişimlerinden etkilenmemesi için yağın yüksek viskozite indeksli olması gerekmektedir.
4. Yağın oksidasyon, köpürme ve pas önleyici katkılara sahip olması gerekmektedir.
5. Yağın su ile karışma olasılığı durumunda, yağın sudan çabuk ayrılabilme özelliği olmalıdır.

5. Transformatör ve Yağlı Sistemler : Elektrik transformatörlerinde kullanılan yağın görevi, sargıları yalıtmak ve transformatör yük altında iken oluşan ısıyı iletmeğdir. Transformatör yağları transformatörde oluşan sıcaklık, elektrikli tesisler ve bakırın katalitik etkisi gibi nedenler yüzünden kimyasal değişikliklere uğrayarak, asit ve çamur oluşumuna sebep olabilir. Bunların etkilerini azaltmak için, seçilecek yağın oksidasyon önleyici ve kimyasal olarak kararlı olması gerekmektedir. Transformatör yağından istenilen en önemli özellik dielektrik direncinin yüksek olmasıdır. Yağ içine karışabilecek az miktarda nem, pislik ve yabancı maddeler bu direncin büyük miktarda düşmesine sebep olur. Bu sebeple özellikle büyük güçte çalışan transformatörlerde kullanılan yağ zaman zaman santrifüjden geçirilerek temizlenir ve kurutulur.

6. Isı Taşınım Sistemleri : Isının taşınımında su, mineral yağlar ve bazı kimyasallar ısı taşınım sıvıları olarak kullanılmaktadır. Ancak suyun 100°C üzerinde buharlaşması daha yüksek sıcaklık istenilen yerlerde buhar kullanımını zorunlu kılmıştır. Bu da işletme ve tesis masraflarını arttırmakta ve suyun korozif etkisi olumsuz bir rol oynamaktadır. Diğer kimyasal maddelerin de sadece çok özel tesislerde verimli olabilmeleri son yıllarda yağlama yağlarının kullanımını arttırmıştır. Bu sistemlerde kullanılan yağlarda aranan özellikler şunlardır:

1. Uzun süre yüksek sıcaklıkta kalacaklarından ısıl dayanıklılıklarının yüksek olması, zamanla birikinti yapmamaları beklenir.
2. Isıl geçirgenliği iyi olmalıdır.
3. Buharlaşma noktası yüksek olmalıdır. Aksi halde yüksek sıcaklıklarda sistemde buharlaşmalar normal çalışmaya engel olur.
4. Akma noktası uygun bir düzeyde olmalıdır. Aksi halde soğumuş bir tesisin soğuk havalarda tekrar çalışması zorluk doğuracaktır.

7. Kesme Yağları : Madenlerin mekanik olarak işlenmesi sırasında, gerek işleme işini kolaylaştırmak, gerek malzemenin ömrünü uzatmak ve gerekse parçanın istenen hassasiyette çıkmasını sağlamak üzere, kesme işlemlerinde yağlayıcı ve soğutucu özellikte sıvılar kullanılır.

8. Tekstil Yağları : İpliğe; antistatik özellik, oksidasyon dayanıklılığı ve mukavemet kazandırmak için kullanılan yağlama yağlarıdır.

2.4.3. Çevre Dostu Yağlama Yağları [17]

Çevre dostu ilk yağlama yağı sudur. M.Ö. 1880 yılında Mısırlıların taşları hareket ettirmek için su kullandıkları mevcut mezar resimlerinden anlaşılmıştır. Çevre dostu yağlama yağı; üretim, kullanım ve kullanım sonrasında, hava, su ve toprağı en az düzeyde kirletmeli, insan, hayvan ve bitkilere ise en az düzeyde sağlık ve güvenlik sorunları oluşturmamalıdır.

Çevre dostu yağlama yağları :

- Birincil yağlar,
- İkincil yağlar ve
- Üçüncül yağlar olarak üç sınıfa ayrılmaktadır.

Birincil çevre dostu yağlama yağları, bitkisel yağ kökenli ve su bazlı yağlama yağlarıdır. İkincil yağlama yağları, makina ve motor yağlarının çevreye verdiği zararı en aza indirme özelliğine sahip geleneksel yağlama yağlarının bir bölümüdür. Örneğin, yaşam boyu kullanılabilen yağlama yağları, yakıt ekonomisini arttıran motor yağlama yağları gibi. Üçüncül yağlama yağları ise, kullanılmış yağlama yağlarından tekrar rafinasyon ile elde edilen yağlama yağlarıdır.

Çevreye atılan kullanılmış yağlama yağı miktarındaki artma, çevre dostu yağlama maddelerine ilgiyi arttırmıştır. 1990 yılında, Avrupa Topluluğu Ülkeleri'nde tüketilen 4.9 milyon m³ yağlama yağının %13'ü çevreye atılmıştır. Amerika Birleşik Devletleri'nde ise, 5.1 milyon m³ %32'si kullanılmış yağ olarak yeraltında depolanmış veya atılmıştır. Bu sayılardan görüldüğü gibi kullanılmış yağlama yağları miktarı oldukça önemli düzeydedir. Pek çok ülkede bu yağların tekrar rafinasyon ile geri kazanımı veya fuel oile katılarak yakılması gerçekleştirilmektedir. Bu uygulamaların yanısıra, biyolojik olarak kolay ve çabuk bozunabilen (biodegradable) bitkisel kökenli yağlama yağlarının, yağlama yağları toplam tüketimi içindeki paylarının artması gereklidir.

Bitkisel kökenli, çevre dostu yağlama yağları, yağlar ve yağ asidi esterleridir. Bu tip yağlayıcılar 19. yüzyıl öncesinde başlıca yağlama yağları idiler. Domuz yağı gibi hayvansal yağlar, kolza yağı, hintyağı gibi bitkisel yağlar yağlama işlemlerinde kullanılıyordu. II. Dünya Savaşı yıllarında sentetik yağlama yağlarında ve özellikle ester yağlayıcılarda önemli aşamalar gerçekleştirildi. Savaş sonrasında gaz türbinleri için ester yağlayıcılar önem kazandı. Petrol rafinasyonunun gelişimi ile madeni yağların uzun yıllar bol ve ucuz bulunur olmaları bitkisel yağlayıcılara ilgiyi azaltmışsa da 80'li yıllardan sonra, bu yağlama yağlarının sentetik yağlama yağları

içindeki konumu ön plana çıkmıştır; günümüzde ester yağlayıcılar otomobil ve deniz motoru yağı, hidrolik ve vites yağı ile gres olarak değerlendirilmektedir.

Bitkisel yağların zehirli olmamaları, biyolojik olarak kolay ve çabuk bozunmaları, yüksek viskozite indeksleri, yüksek alevlenme noktaları, kaynaklarının yenilenebilir olması ve yüksek maliyet oluşturmamaları yağlama yağı olarak kullanımları için avantajlardır. Eğer madeni yağ üretim maliyeti 1 ise, sentetik yağlama yağı üretim maliyeti 4-5, bitkisel yağ için ise 1.4-2 şeklinde maliyet hesaplanmaktadır. Ancak bitkisel yağların bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlar, hidrolik dayanıklılıkta düşüklük, oksidasyon kararlılığının az olması (bazı yağlar), bazı katkı maddeleri ile uyuşmama, yüksek viskozite ve yüksek akma noktası (bazı yağlar) şeklinde sıralanabilir. Bitkisel yağların viskozite indeksleri yüksektir. Bu durum sıcaklıkla bitkisel yağ viskozite değişim eğiliminin az olacağını göstermektedir ve bu nitelik, yağlayıcılar için olumlu bir özelliktir. Bitkisel yağların akma noktalarının katkı maddesi kullanımı ile çok düşük sıcaklıklara indirilmesi, madeni yağlar için olduğu gibi kolay değildir. Madeni yağların akma noktaları katkı maddesi eklenmesi ile -50°C'ye kadar düşürülebilmektedir. Bitkisel yağlar için ise, bu konu araştırılmaktadır. Tablo 2.11'de madeni yağ özellikleri ile çeşitli bitkisel yağ özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 2.11. Çeşitli bitkisel yağlar ve madeni yağ özellikleri için karşılaştırma [17].

Yağlama Yağları	Viskozite, (cSt)		Viskozite İndeksi	Akma Noktası (°C)	Alevlenme Noktası (°C)
	40°C	100°C			
Madeni yağ (100 neutral oil)	20.47	4.03	89	-9	189
Düşük erusik kolza yağı	36.21	8.19	211	-18	346
Yüksek oleik ayçiçek yağı	39.95	8.65	206	-12	252
Çok yüksek oleik ayçiçek yağı	40.15	8.65	202	-18	271
Soya yağı	28.86	7.55	246	-9	325

Bitkisel yağlar için korozyon testleri de olumlu sonuçlar vermiştir. Bitkisel yağlar bakır korozyonu testinde (ASTM D 130) mükemmel sonuç vermiş, demir korozyon testinde (ASTM D 665) ise çok az korozyon oluşturmuşlardır. En iyi korozyon özelliğine yüksek oleik ayçiçek yağının sahip olduğu görülmüştür. Bitkisel yağların oksidasyon dayanıklılıklarını saptamak için yapılan testlerde aktif oksijen yöntemi (AOM) ve döner bomba oksidasyon testi (ASTM D 2272) kullanılmıştır ve yağların oksidasyon kararlılıklarının oleik asit miktarları arttıkça arttığı ve antioksidan kullanımı ile de olumlu sonuçlar alındığı saptanmıştır. Her tip bitkisel yağ için, madeni yağlarda olduğu gibi özel tip antioksidan kullanımı gerektiği görülmüştür. Yağlama yağlarında biyolojik olarak kolay ve çabuk bozunabilme özelliğinin saptanması için pek çok test geliştirilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri Kaliforniya Eyaleti tarafından biyolojik olarak kolay ve çabuk bozunabilen maddeler; doğal biyolojik süreçlerle bir yıl içinde zehirli maddeler oluşturmada toprak, su ve karbondioksit dönüşen maddeler şeklinde tanımlanmaktadır. Ençok “CEC-L-33-T-82 testi” ve “STURM (OECD301B, 9) testi” kullanılmaktadır. CEC-L-33-T-82 testine göre, yağlama yağlarının biyolojik olarak kolay ve çabuk bozunabilme sırası yağlama yağları içinde; bitkisel yağlar > polioller ve diesterler > trimelliat esterler > madeni yağlar > polieterler > poliisobutilen şeklindedir.

2.4.4. Ester Yağlama Yağları Özellikleri [18]

Madeni yağlar, ham petrolden elde edilir ve petrolün bileşimi ve rafinasyon yöntemine göre çeşitli farklı kompleks hidrokarbon karışımlarını içerebilirler. Ester yağlama yağları ise; insan denetiminde, belli bir süreç ile, belli bir moleküler yapı için üretilirler. Böylece özel uygulama alanları için, iyi özelliklere sahip yağlayıcılara ulaşma mümkün olur. Ester yağlama yağları :

- Diesterler,
- Ftalat esterleri,
- Trimelliat esterleri,
- C₃₆ dimer asit esterleri,

- Poliol esterleri (pentaeritritol esterleri, trimetilol propan esterleri, neopentil glikol esterleri) ve
- Yağ asidi esterleri

şeklinde alt gruplara ayrılabilir. Ester yağlama yağlarından beklenen özellikler ise;

- Viskozite,
- Akış özellikleri,
- Yağlayıcılık,
- Isıl dayanıklılık,
- Hidrolitik dayanıklılık,
- Çözünürlük ve
- Biyolojik olarak kolay ve çabuk bozunabilirlik

şeklinde sıralanabilir.

Esterlerin viskoziteleri; molekül ağırlığı artması (asidin karbon zinciri uzunluğu artışı ve/veya alkolün karbon zinciri uzunluğu artışı ve/veya ester grup sayısı artışı), dallanma boyut ve derecesinin artması, yapıya halkalı grupların girmesi ve dipolar hareket özelliğinin yüksek olması nedenleri ile artar.

Esterlerin akış özellikleri viskozite indeksi ile karakterize edilir. Viskozite indeksi; asit karbon zinciri uzunluğu artışı, alkol karbon zinciri uzunluğu artışı, moleküllerin lineerliğinin artışı, halkalı grup miktarının az olması ile artar. Moleküler konfigürasyon da viskozite indeksini etkiler; örneğin poliol esterlerin viskozite indeksleri, diester benzerlerinden daha düşüktür.

Ester yağlayıcılarda, akma noktası; dallanmanın artması, asit karbon zincir uzunluğunun azalması, molekülün iç simetrisinin azalması ile azalır. Akma noktasında, dallanmanın moleküldeki yeri de etkilidir. Görüldüğü gibi viskozite indeksi ile akma noktası olumlu yönde zıt etkilenmektedir. Esterin lineerliğinin artması ile viskozite indeksi artarken, akma noktası da artmaktadır. Aynı karbon

sayılı normal ve dallanmış esterlerin karışmasında, viskozite indeksi normal ve dallanmış esterlerin viskozite indeksleri arasında bir değer alırken, karışım esterinin akma noktası her iki esterinin akma noktasından düşük olmaktadır.

Ester grupları polardır ve bu durum aşınmaya karşı direnç sağlamak için kullanılan katkı maddelerinin verimliliğini etkiler. Eğer yüksek polar bir yağlayıcı yanısıra, katkı maddesi kullanılmazsa yüzey kaplanır. Esterler iyi yağlayıcı özelliğe sahip olmalarına karşın aşınmaya karşı az etkilidirler. Esterler polaritelerine göre aşağıdaki formül kullanılarak sınıflandırılırlar :

$$\text{Apolartite İndeksi} = \frac{\text{Karbon Atomlarının Toplam Sayısı} \times \text{Molekül Ağırlığı}}{\text{Karboksilik Grupların Sayısı} \times 100}$$

Esterin apolarite indeksi ne kadar yüksek ise, metal yüzeye ilgi paralel olarak azalır. Formül incelendiğinde; artan molekül ağırlığı ile yağlama özelliğinin geliştiği görülmektedir. Normal asit ve alkollerden oluşan esterler, dallanmış asit ve alkollerden oluşan esterlere göre daha iyi yağlayıcıdırlar. Karışık esterler (alkol veya asitten biri dallanmış diğeri normal yapıda olan esterler) ise normal ile dallanmış esterlerin yağlayıcılıkları arasında bir özelliğe sahiptirler.

Esterlerin ısıl dayanıklılıkları; moleküler yapıdaki bağ çeşitlerine, lineer zincir uzunluğuna, yapıdaki dallanmalara ve mevcut fonksiyonel grup tiplerine göre değişir. Kısa lineer zincirli esterler, dallanmış esterlerden daha iyi ısıl dayanıklılığa sahiptir.

Esterlerin hidrolitik dayanıklılıkları üretim süreci değişkenlerine ve moleküler geometrilerine bağlıdır. Ester üretiminde; asit değeri, esterleşme derecesi, katalizör tipi ve esterde kalan katalizör miktarı önemli değişkenlerdir ve bu değişkenlerin iyi bir şekilde kontrolleri gereklidir. Esterler, düşük asit değerine, çok yüksek esterleşme derecesine sahip olmalı, düşük miktarda da katalizör içermelidirler. Esterin moleküler geometrisine bağlı olarak hidroliz yavaş veya hızlı ilerler. Molekülün asit kısmındaki sterik engellemeler (alkol kısmında sterik engeller daha azdır) hidrolizi yavaşlatabilir. Bu nedenle neoheptanoik asit (iki dallanmalı asit) gibi asit esterleri, örneğin neopoliol esterleri üstün hidrolitik kararlılık gösterirler.

Esterin çözücülük özelliği, diğer esterlerle, madeni yağlarla ve katkı maddeleri ile karışabilirlik ve uyuşabilirlik ile elastomer uyuşabilirliği etkiler. Bu durum esterlere kullanım avantajları sağlar. Örneğin, daha önce madeni yağ kullanılmış bir makinada, bulaşma, pislendirme sorunu olmadan, bir temizleme gerekmeden ester yağlayıcı kullanılabilir. Ayrıca madeni yağlarla esterlerin karıştırılarak yarı sentetik özellikte yağlar yapılabilir ve özellikler iyileştirilebilir. Pek çok katkı maddesi ile esterler kolaylıkla karıştırılarak özellikler değiştirilebilir.

Esterlerin biyolojik olarak kolay ve çabuk bozunabilirlikleri en önemli özellikleridir. Bu özellikler; moleküldeki dallanmanın yeri ve derecesinden, molekülün doymuşluk derecesinden, molekül ağırlığından, hidrolizin engellenme derecesinden etkilenir ve mevcut yağlama yağları içinde bitkisel yağlar ve yağ asidi esterleri en iyi biyolojik olarak kolay ve çabuk bozunabilme özelliğine sahiptirler.

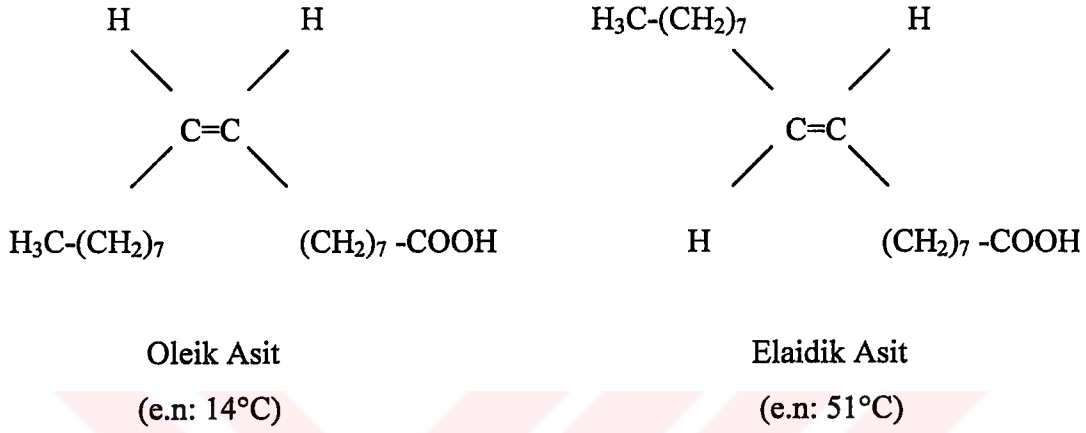
Ester yağlama yağları için genel kullanım alanları; motor yağı, kompresör yağı, gaz türbin yağı ve tekstil yağı olarak sıralanabilir.

2.5. Oleik Asit [4,7,11,14,19]

$C_{17}H_{33}COOH$ kapalı formülü ile gösterilen oktadekenoik asidin 17 yapısal izomeri vardır. Bu izomerlerden biri, iki geometrik izomere sahip olan 9-oktadekenoik asit ($CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$) olup bu asidin cis geometrik izomeri cis-9-oktadekenoik (oleik asit), trans izomeri ise trans-9-oktadekenoik asit (elaidik asit) şeklindedir. Oleik asit 1815 yılında Chevreul tarafından keşfedilmiş, çift bağın konumunu ise tam anlamı ile Brauch 1894'te ortaya koymuştur.

9-oktadekenoik asidin geometrik izomerlerinin aydınlatılmasında pek çok bilimadının katkısı olmuştur. Bu çalışmalar içinde C. Harries ve H. Türk'ün 1905'te gerçekleştirdiği çalışmada bir türk adı bulunması ilgi çekicidir [4]. Doğada bol miktarda oleik asit bulunmasına karşın, elaidik asit bulunmamaktadır. Oleik asit az miktarda HNO_2 ile ısıtılarak elaidik aside dönüştürülebilir. Saytzeff, bu dönüşümü $180-200^\circ C$ 'de, yüksek basınçta sülfürik asit ve sodyumbisülfat varlığında başarmıştır.

Albitsky aynı koşullarda tepkimenin tersinir olduğunu bulmuştur. Rankoff çalışmalarında, az miktarda kükürtün 200°C’de oleik asitten elaidik aside kısmi dönüşümü sağladığını ispatlamıştır [4]. Aşağıda oleik ve elaidik asidin açık formülleri görülmektedir:



Birçok bitkisel ve hayvansal yağ büyük oranda oleik asit içermektedir. Doğal yağlarda bulunan en önemli yağ asidi oleik asittir. Bitkisel yağlarda genellikle en az %50 oranında, hayvansal yağlarda ise yaklaşık %30 oranında oleik asit bulunmaktadır. Yağların oleik asit içeriklerinin belirlenmesi konusunda pek çok araştırma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan örnekler şu şekildedir: Earle ve arkadaşları, 42 farklı yağlı tohumla yaptıkları çalışmada, oleik asit miktarının %14-88 arasında değiştiğini saptamışlardır. Earle bir başka çalışmasında değişik doymamışlık derecelerinde yağ içeren 13 tohumu incelemiş ve oleik asidin tüm yağ asitlerinin %10-26’sı kadar olduğunu bulmuştur. Buna karşın bazı yağlarda çok az miktarda oleik asit bulunmaktadır. Miller ve arkadaşları oleik asit miktarının *Limnanthes* tohum yağında %0.8-3 arasında, *Cuphea* tohum yağında ise %2-5 arasında olduğunu saptamışlardır [4]. Tablo 2.12’de oleik asitçe zengin çeşitli bitkisel yağların (oleik yağlar, zeytin yağı tipi yağlar) oleik asit içerikleri verilmektedir. Görüldüğü gibi, zeytin yağı, çay tohumu yağı, badem yağı, antep fıstığı ve maun cevizi yağı oleik asitçe çok zengindir. Tablo 2.13’te oleik asitin çeşitli özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 2.12. Oleik grubundan çeşitli yağların oleik asit içerikleri (Ağır. %'si) [19].

Yağlar	Tür	Oleik Asit (ağır. %'si)
Zeytin yağı	<i>Olea europea</i>	65-85
Avokado yağı	<i>Persea grattissima</i>	80
Çay tohum yağı	<i>Thea sinensis</i>	83-84
Badem yağı	<i>Prunus amygdalus</i>	77
Kayısı tohum yağı	<i>P. armeniaca</i>	64
Şeftali tohum yağı	<i>P. persica</i>	72
Erik tohum yağı	<i>P. domestica</i>	72
Kiraz tohum yağı	<i>P. cerasus</i>	73
Defne tohum yağı	<i>P. laurocerasus</i>	73
Ayva tohum yağı	<i>Cydonia vulgaris</i>	45
Yerfıstığı yağı	<i>Arachis hypogoea</i>	56
Antep fıstığı yağı	<i>Pistacia vera</i>	70
Maun cevizi yağı	<i>Anacardium occidentale</i>	70
Kolza yağı	<i>Brassica napus</i>	17-20
Hardal yağı	<i>Brassica kaber</i>	28

Tablo 2.13. Oleik asidin çeşitli özellikleri [7].

Özellik	Oleik Asit
Yoğunluk, 20°C, kg/m ³	890.5
Molekül ağırlığı, kg/mol	282.45
Kırılma İndisi, 20°C	1.45823
Kaynama noktası, 13.3 mbar, °C	223
Erime noktası, °C	
α	13.4
β	16.3
Asit Değeri, mg KOH/g	199
İyot Değeri, g I/100 g	90

2.6. Füzel Yağı [20-25]

Füzel yağı fermentasyonla etanol üretiminde oluşan ve ham alkolün rafinasyonunda elde edilen, düşük karbon sayılı normal ve dallanmış alkoller karışımıdır.

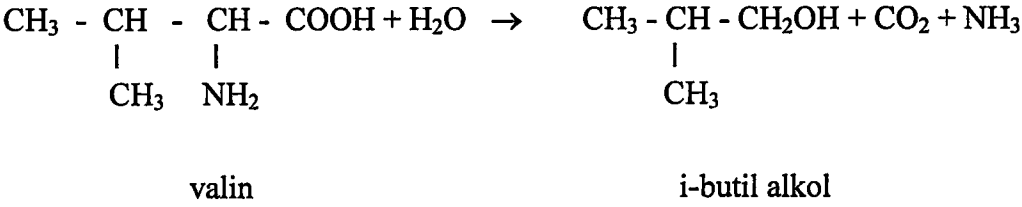
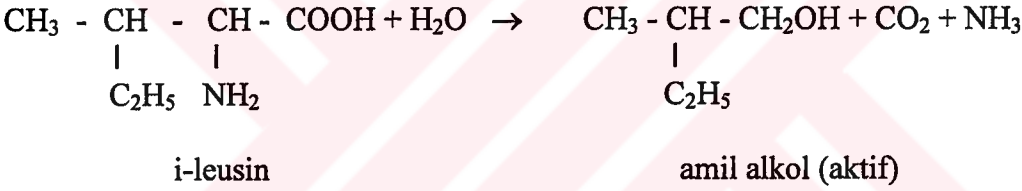
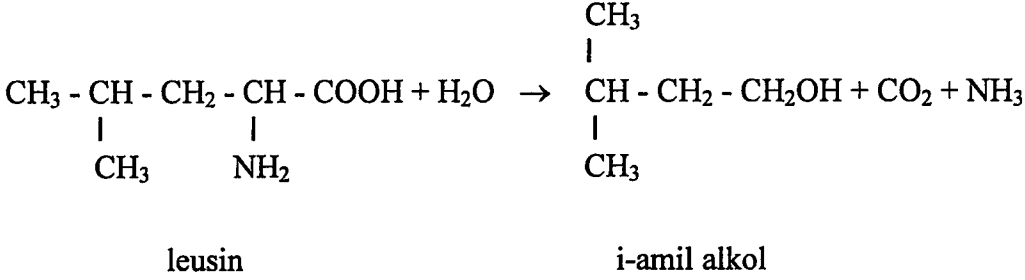
Füzel yağı sarıdan kahverengiye kadar rengi olan, yağ gibi, çok keskin ve öksürtücü kokulu, 20°C'deki yoğunluğu 840-880 kg/m³ arasında değişen, etanol, eter ve kloroformda çözünebilen, 80-132°C kaynama aralığına sahip bir karışımdır.

Füzel yağı bileşiminde az miktarda etanol, su, n-propanol, n-butanol, i-butanol (2-metil-1-propanol) ve bol miktarda i-amil alkol (3-metil-1-butanol ve 2-metil-1-butanol) bulunmaktadır. Ayrıca alkoller yanında az miktarda esterler, eser miktarda yağ asitleri, piridin, terpenler, amonyak ve aminler de bulunmaktadır. Füzel yağının bileşimi etanol üretimi ilkel maddesine ve üretimde uygulanan koşullara göre değişir. Tablo 2.14'de farklı ilkel maddelerden elde edilen füzel yağı bileşimleri verilmektedir.

Tablo 2.14. Çeşitli ilkel maddelerden elde edilen füzel yağı bileşimleri [23].

Bileşenler	Miktar, (Ağır. %'si)				
	Melas	Patates	Mısır	Odun	Sülfür Likörü
Amil alkol	85.43	68.76	79.88	65.65	53.18
i-butanol	6.74	24.36	15.78	15.15	11.83
n-propanol	--	6.85	3.70	2.02	--
i-propanol	4.50	--	--	--	--
Yüksek karbon sayılı alkoller	--	--	0.16	--	14.70
Serbest asitler	0.56	0.01	0.17	5.05	--
Esterler	2.77	0.02	0.31	--	--
Aldehitler	--	--	--	--	--
Ketonlar	--	--	--	2.02	--
Terpenler	--	--	--	10.10	13.60
Fenoller	--	--	--	0.01	6.69

Şekerli bitkilerin yapısında Leusin (2-amino i-kaproik asit) ve i-leusin (2-amino-3-metil valerik asit) ve valin (2-amino-i-valerik asit) gibi amino asitler bulunmaktadır. Bu asitler fermentasyonda, mayadaki protein maddelerinin amino asitlerinde; oksidasyon, dekarbonizasyon ve deaminasyonu sonunda alkollerin indirgenmesi şeklinde açıklanabilen Ehrlich mekanizması ile uzun zincirli yüksek alkollere dönüşür.



Maya beslenmek için leusinden amonyak alır ve böylece başlayan bozunma ile füzel yağı oluşur.

Füzel yağı içindeki yüksek alkoller azeotropik bir karışım oluşturmakta ve amil alkollerini saf olarak elde edebilmek için çeşitli yöntemler denenmektedir. Augustynowicz ve arkadaşları rafine edilmiş bir füzel yağını sürekli çalışan tepsili bir distilasyon kolonunun yukarıdan 8-10 tepsisi aşağısına besleyerek, başlıktan 88-

90°C’de su, etanol, propanol ve i-butil alkolden oluşan azeotropik karışımı, alttan ise 127-131°C arasında kaynayan susuz amil alkolü toplamışlardır. Bremisch ve arkadaşları, füzel yağına yeterli miktarda su ekleyerek amil alkol dışındaki alkollerden düşük sıcaklıkta kaynayan bir azeotrop oluşturmuş ve %98 saflıkta i-amil alkol ayırabilmişlerdir, Artyukhov ve arkadaşları ise, i-amil alkolü ayırma maddesi olarak kullanıp önce azeotropik distilasyon ile füzel yağını susuzlaştırmış daha sonra fraksiyonlu distilasyon ile yüksek alkollerı ayırmışlardır. F. Karaosmanoğlu ve arkadaşları fraksiyonlu distilasyon ile füzel yağından, %0.1 sulu 120°C üzerinde kaynayan amil alkollerce zengin fraksiyonu elde etmişlerdir. Tablo 2.15’te füzel yağının büyük bölümünü oluşturan alkollerin bazı özellikleri verilmektedir.

Füzel yağı içerdığı kimyasallar nedeni ile önemli bir ilkel maddedir. Füzel yağının endüstriyel değerlendirilme alanları; vernik sanayi, şekerleme, limonata ve likör gibi içeceklerin üretimi, ilaç sanayi, fosforik asit rafinasyonu, etanol üretiminde denaturasyon ve melas köpük söndürücüsü olarak kullanımdır.

Türkiye’de 4250 sayılı İspirto ve İspirtolu İçecekler hakkındaki kanunun 1. maddesine göre alkol üretimi ve satışı devletin denetimi altındadır ve Tekel Genel Müdürlüğü bu kanun uyarınca ülkemiz alkol ihtiyacını karşılamaktadır. Toplam ihtiyacın bir kısmı ise ilgili kanunun 4. maddesi gereği Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş.’nin ürettiği alkolün Tekel tarafından satın alınması ile sağlanmaktadır. 25 adet Şeker fabrikasından Malatya, Eskişehir, Turhal ve Erzurum’da alkol üretim tesisleri bulunmaktadır. 56 bin m³/300 gün kurulu kapasiteye sahip bu tesisler yaklaşık 40 bin m³/300 gün kapasite ile çalışmaktadır. Yıllık alkol üretimi, tek alıcı konumunda olan Tekel’in talebine uygun olarak planlanmaktadır ve ilgili tesislerde alkol üretimi gerçekleşmektedir. Bu fabrikalar yanısıra Tekel’e ait Paşabahçe’de 4.8 bin m³/yıl kapasiteli bir ispirto fabrikası ve Tariş’e ait İzmir’de 1 200 m³/yıl kapasiteli bir İncir İspirto fabrikası da bulunmaktadır. Etanol üretimi sırasında yılda ortalama 10 260 m³ füzel yağı elde edilmektedir. Başka bir deyişle fermentasyon ile etanol üretilirken, etanolün ağırlıkça %0.2-0.7’si kadar füzel yağı elde edilmektedir.

Tablo 2.15. Füzel yağının çok büyük bir bölümünü oluşturan alkollerin bazı özellikleri [23].

Alkoller	Kapalı Formül	Mol Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kırılma İndisi	Özgül Isı (J/g°C)	Viskozite (cP)
Etanol	C ₂ H ₆ O	46	78.0	-112.0	0.789	1.3611	2.846	1.4
n-propanol	C ₃ H ₈ O	60	97.2	-127.0	0.804	1.3850	2.469	2.2
i-propanol	C ₃ H ₈ O	60	82.5	-85.8	0.789	1.3756	2.762	2.1
n-butanol	C ₄ H ₁₀ O	74	117.0	-79.9	0.810	1.3992	2.875	2.6
i-butanol	C ₄ H ₁₀ O	74	108.0	-108.0	0.805	1.3878	2.469	3.5
2-metil-1-butanol	C ₅ H ₁₂ O	88	129.0	-70.0	0.815	1.4087	2.386	4.0
3-metil-1-butanol	C ₅ H ₁₂ O	88	132.0	-117.2	0.809	1.4075	2.239	3.8

2.7. Kaynak Tarama

2.7.1. Bitkisel Yağ Kökenli Yağlama Yağlarına İlişkin Örnek Çalışmalar

Çeşitli bitkisel ve hayvansal yağlar (doğal esterler) antik çağdan 19. yüzyıla kadar yağlama yağı olarak kullanılmış, petrol rafinasyonu gelişimi ile birlikte konuya ilgi azalmış, 1890 yılında madeni yağlar doğal yağların yerine geçmiş ve sadece yağ asitleri kökenli yağlayıcıların sınırlı kullanımları (vites yağı, mil yatağı yağı gibi) kalmıştır. Doğal yağ kökenli yağlama yağlarına ilişkin ilk önemli araştırmalardan birini Almanya’da H. Zorn 1937’de gerçekleştirmiştir. Zorn bitkisel yağların düşük sıcaklıkta jel ve gam oluşturma eğilimlerini azaltmak amacı ile çalışmıştır. İkinci Dünya Savaşı’nda Almanya madeni yağ kıtlığı yaşamış ve o yıllarda sentetik yağlayıcılar konusunda büyük ilerlemeler gerçekleştirilmiştir [26,27]. Sentetik yağlama yağları günümüze üstün bir teknoloji ile ulaşmıştır.

Sentetik yağlama yağları üretiminde temel amaçlardan biri çevre dostu yağ eldesidir. Çevre dostu yağlama yağları, bitkisel yağ veya bitkisel yağ türevi şeklindedir; en çok bitkisel yağların ve yağ asidi esterlerinin önemi vurgulanmaktadır [28-33].

Bitkisel yağ ve türevleri yağlama yağı olarak kullanılmaları yanısıra, yağlama yağı katkı maddesi olarak da değerlendirilmektedirler [34-39]. Bitkisel yağların biyolojik olarak kolay ve çabuk bozunabilirlik özellikleri ön plandadır [40,41]. Kaynaklarının yenilenebilir ve çeşitlerinin bol olması ile diğer sentetik ester yağlama yağlarından ucuz olmaları dikkat çeken diğer özelliklerdir [42,43]. Ayrıca bitkisel yağ kökenli gres yağlayıcıları elde etmek de mümkündür [44].

P. Thomas ve arkadaşları kayın yağı metil esterinin fiziksel, kimyasal, ısı ve elektriksel özelliklerini incelemişler ve bu ürünün özellikle dielektrik sıvısı olarak yağlayıcılar içinde önemli bir yeri olacağını vurgulamışlardır [45]. H.N. Basu ve grubu ise, kısmi hidrojene soya yağı yağ asitleri metil esterlerini dietilen, dipropilen, neopentil ve trietilen glikoller ile esterleştirmişlerdir. %0.5 oranında kalsiyum asetat/baryum asetat karışımı (ağırlıkça 3:1 oranında), katalizör olarak kullanılmıştır.

Çalışma sıcaklık aralığı 190-275°C'dir. Esterleşme azot ortamında yürütülmüş ve glikol diesterleri ile mono ve diester karışımları hazırlanmıştır. Mono ve diester karışımından, 1 eşdeğer gram hidroksil grubu 0.33 eşdeğer gram borik asit kullanılarak borat esterleri hazırlanmıştır. Mono esterler, diesterler, mono ve diester karışımları ile borat esterlerinin özellikleri belirlenmiş ve esterlerin aşınmayı önleyici özellikleri, özellikle belirtilerek iyi bir yağlama yağı katkı maddesi olabilecekleri öne sürülmüştür [46]. Napreev ve arkadaşları da bitkisel yağların metal-metal yüzeylerinde sürtünmeyi azalttıklarını belirtmektedirler [47]. Kammann, Phillips ve Astrid çalışmalarında soya, ayçiçek, çığit, kolza, limnanthes ve domuz yağlarını kükürtlemişlerdir. Kükürtlü yağların özellikleri belirlenmiş ve yüksek viskozite indeksli madeni yağlarda en iyi çözünürlüğü limnanthes yağının gösterdiği ve bu yağın iyi bir yağlama yağı katkısı olabileceği belirlenmiştir [48].

V.E. Ivanov ve Y.M. Zolotovitskii, bitkisel yağ endüstrisi artık ürünlerinin (yağ asidi zifti-pitch: doymuş ve doymamış asitler, yağ asidi esterleri, çeşitli polimerizasyon ve kondensasyon ürünleri) düşük viskoziteli madeni yağlara katılmasının uygun olduğunu saptamışlardır [49]. Feldman, Kanari ve Tarada da yağ asidi esterlerinin madeni yağlara eklenmesinin olumlu yönlerini (bağlayıcılık, yağlayıcılık, şekil koruyabilme, iyi sıkışabilme vb.) belirtmektedirler [50-52].

Yağ asitleri ve türevleri önemli yağlama yağları arasındadır; katkı olarak veya doğrudan değerlendirilebilirler [53,54]. Yağ asitleri arasında ise oleik asit ve türevleri önemlidir ve bu konuda pek çok patent bulunmaktadır [55-59]. Oleik asit metal yağlamada aşınma hızını düşürmektedir [55]. Yağlamada sürtünme kayıplarını azaltmak için bakır oleat diğer katkı maddeleri ile beraber olumlu etki yapmaktadır [56]. Alüminyum soğukta çekme işleminde kullanılan yağlayıcıların ağırlıkça %7-35 oleik asit içermesinin yağlama yağının özelliğini iyileştirdiği belirtilmektedir [57]. Oleik asit, çeşitli katkılarla birlikte buhar faz yağlama maddelerinde kullanılmaktadır [58]. Oleik asit, bakır oleat, oleik asit amidi yağlama yağlarının düşük sıcaklık aşındırma özelliklerini iyileştirmek için kullanılırlar [59].

2.7.2. Oleik Asit Esterlerine İlişkin Örnek Çalışmalar

M. Zaidan ve arkadaşları oleik asidin, etanol, n-propanol ve i-propanol ile esterleşmesini sürekli bir sistemde incelemişler ve optimum tepkime koşulları için simülasyon modeli önermektedirler [60]. Unnithan ve arkadaşları oleik asit-etanol esterleşme tepkimesi (katalizör : sülfürik asit veya p-toluen sülfonik asit) için kinetik çalışma yapmışlardır [61]. İ-propil alkol ile oleik asidin, stiren-butadien-fenolformaldehit katyon değiştirici reçinesi katalizörü ile esterleşmesinin incelendiği çalışmada kinetik çalışma sonuçları sunulmaktadır [62]. Sánchez ve arkadaşları oleik asidin, oleil alkol ile kobalt klorür katalizörü ile esterleşmesi için kinetik analiz ve model çalışması yapmışlardır [63]. Oleik asit-etanol esterleşmesinde p-toluen sülfonik asit katalizör olarak kullanılmıştır; alkol/asit mol oranı : 2/1 alınarak 110°C’de yürütülen tepkimede yüksek dönüşümlere ulaşılabileceği belirtilmektedir [64]. Oleik asit-etanol esterleşmesi karışımın kaynama noktasında, normal basınçta membran kullanılarak gerçekleştirilmiştir; suyun sistemden hızlı şekilde uzaklaştırılabildiği belirtilmektedir [65].

Oleik asit i-butanol esterleşmesi El-Noamany ve arkadaşlarınca incelenmiştir. Katalizör olarak sülfürik asit ve Amberlit IR-120 reçinesi kullanılmıştır. Çalışma sonunda reçinenin uzun zincirli yağ asitlerinin esterleşmesi için uygun katalizör olmadığı belirtilmektedir [66]. Oleik asit metil esteri ve pentaeritritol tetra oleat sentezi P. Thomas ve arkadaşlarınca gerçekleştirilmiştir [67].

Oleik asit esterleri İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü’nde incelenmiştir. A.T. Erciyes, L.Dandik ve O.S. Kabasakal oleik asidin hintyağı ile esterleşme tepkimesi değişik koşulları için kinetik çalışma gerçekleştirmişlerdir. 200, 225 ve 250°C sıcaklıklar için, katalizörsüz ve katalizörlü (potasyum hidroksit, p-toluen sülfonik asit ve kalay klorür) tepkimeler yürütülmüş hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri saptanmıştır [68]. A. Erdem- Şenatalar ve arkadaşları, iki Lewis asit katalizörü (kalay klorür ve kobalt klorür) ile oleik asit-hintyağı esterleşme tepkimesini yürütmüşler ve kinetik çalışma sonuçlarını sunmuşlardır [69]. F.S. Güner ve arkadaşlarının araştırmasında ise, oleik asit-gliserin esterleşme tepkimesi (katalizör: sülfatlanmış demir oksit) için, katalizörün sülfat derişiminin ve miktarının etkisi değişik sıcaklıklarda incelenerek

kinetik çalışma gerçekleştirilmiştir [70]. Ş. Mert, L.Dandik ve H.A. Aksoy oleik asidin gliserin ile enzimatik esterleşmesini doğal bir enzim kaynağı olan çörekotu tohumu pres artığını katalizör olarak kullanarak gerçekleştirmişlerdir [71].

2.7.3. Füzel Yağı ve Füzel Yağı Bileşimindeki Alkollerin Esterlerine İlişkin Örnek Çalışmalar

F.W. Welsh ve R.E.Williams, füzel yağı ile asetik asit ve butirik asitin lipaz katalizör (*candida cylindracea*) varlığında enzimatik esterleşmesini gerçekleştirmişlerdir [72]. E.M. El-Zanati ve M.A.Khedr tarafından gerçekleştirilen iki çalışmada füzel yağı-asetik asit esterleşme tepkimesi (katalizör: sülfürik asit) optimum koşulları ve kinetik çalışma sonuçları vermektedir [73, 74]. Al-Mansi, Khedr ve El-Zanati tarafından gerçekleştirilen çalışmada füzel yağı-asetik asit esterleşme ürünü rafinasyonuna ilişkin sonuçlar sunulmaktadır [75]. Aynı araştırmacıların bir başka çalışmasında ise, füzel yağı-asetik asit ve füzel yağı-asedik anhidrit tepkimesi katalizör kullanılmadan incelenmiştir [76].

Türkiye’de füzel yağının esterleşmesi ilk kez Ö. Taşpınar-Özcan’ın yüksek lisans tezinde İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü’nde incelenmiştir. Çalışmada, füzel yağının fraksiyonlu distilasyon yöntemi ile elde edilen fraksiyonlarının belli karışımı ile keten yağı kısmi gliseridleri ve pirina yağı esterleşme tepkimeleri incelenmiş ve pirina yağı-füzel yağı fraksiyonu karışımı tepkimesi ester ürünü alternatif yakıt olarak önerilmiştir [77, 78]. Pirina yağı-füzel yağı esterleşme tepkimesi ise, İ.Kahraman’ın yüksek lisans tezinde incelenerek ester ürün alternatif motorin olarak sunulmuştur [79,80]. İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü’nde füzel yağı esteri üretimine ilişkin son çalışma S.Yeğin’e aittir ve Yeğin doktora tezinde; füzel yağının fraksiyonlanması için çeşitli yöntemler denemiş, fraksiyonları tanımlamış ve füzel yağı alkollerini asetik asit ile pilot ölçekte tepkimeli distilasyon yöntemi ile esterleştirmiştir [23].

Palmitik asit ile i-butanol esterleşme tepkimesi kinetiği S.Goto ve arkadaşlarınca incelenmiştir. Çalışmada iyon değiştirici reçine tanecikleri ile bağlayıcı kullanılarak

silindirik katalizör peletleri hazırlandığı, peletlerin 140°C'ye ısıtıldıktan sonra katalizör olarak denendiği ve katalitik etkilerinin sülfürik asitle karşılaştırıldığı belirtilmektedir [81]. C₃₆ dimer asitlerinin, 1-butanol 2-propanol, 1-hegzanol, 1-oktanol, 2-oktanol ve 2-etil-1-hegzanol ile esterleşmelerinin incelendiği araştırmada, sülfürik asit katalizör, azeotropik çözücü olarak benzen kullanılmıştır. Araştırmacılar düz zincirli alkollerin, zincir uzunluğu arttıkça tepkime hızının arttığını, dallanmaların ise tepkime hızını düşürdüğünü saptamışlardır [82].

İ-propanol ile C₁₂₋₂₀ yağ asitleri karışımı (miristik asit: %4.5; palmitik asit: %36.2; stearik asit: %59.3) esterleşme tepkimesinde katalizör olarak bir karışım (P₂O₅: %30.5; SiO₂:%59.2; H₂O: %10.3) kullanılmıştır. Tepkime sonunda %99.6 oranında ester içeren asit değeri:0.9 olan bir ürün elde edilmiştir [83]. M.A. Virani ve arkadaşları da yağ asitleri i-propil esterlerini incelemiştir. Tepkimede katalizör sülfürik asit, azeotropik su tutucu çözücü ise benzendir; %96 oranında dönüşüm elde edildiği belirtilmektedir [84].

Kaynak araştırmasında füzel yağı esterlerinin yağlama yağı kullanımına ilişkin veriye rastlanmamış, sadece bir çalışmada füzel yağının yağlama yağı olarak belirtildiği görülmüştür. Bir Japon patenti olan sözüedilen çalışmada, alüminyum ve alaşımlarının işlemlerinde (düşük sıcaklıkta basınç altında şekillendirme) füzel yağı kullanımı belirtilmektedir [85].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Oleik asit-füzel yağı fraksiyonu tepkimesi ester ürününün yağlama yağı adayı olarak sunulmasını amaçlayan bu bölüm dört alt başlıktan oluşmaktadır:

1. Oleik asit ve füzel yağı fraksiyonunun tanımlanması,
2. Oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme tepkimesinin incelenmesi,
3. Ester ürünün rafinasyonu ve
4. Ester ürünün yağlama yağı özelliklerinin belirlenmesi.

3.1. Oleik Asit ve Füzel Yağı Fraksiyonunun Tanımlanması

Deneysel çalışmada KAYKE Kimya San. ve Tic. Ltd. Şirketi'nden sağlanan oleik asit kullanılmıştır. Oleik asidin; kırılma indisi, yoğunluğu, asit değeri, sabunlaşma değeri, iyot değeri standart yağ analiz yöntemleri ile belirlenmiş, yağ asidi bileşimi ise gaz-sıvı kromatografisi yöntemi (GLC) ile Hewlett-Packard 5890 Seri II marka kapiler gaz kromatografisi cihazında saptanmıştır. Ayırma operasyonu ultra 2 (25 m x 0,32 mm x 0.52 µm kalınlığında, %5 difenil, %95 dimetil polisiloksan film tabakası içeren) kapiler kolonda gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan N₂ debisi 2 ml/dakika, hava debisi 374 ml/dakika, H₂ debisi 27 ml/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Enjeksiyon sıcaklığı 200°C, alev iyonizasyon dedektörü (FID) sıcaklığı ise 250°C olarak ayarlanmıştır. Gaz kromatografisinin fırın sıcaklığı 30°C (5 dakika), 30-170°C (5°C/dakika), 170°C (5 dakika), 170-200°C (3°C/dakika), 200°C (30 dakika) olacak şekilde programlanmıştır. Kromatografik incelemede, öncelikle standart yağ asidi metil ester karışımı (C_{8:0}, C_{10:0}, C_{12:0}, C_{14:0}, C_{16:0}, C_{16:1}, C_{18:0}, C_{18:1}, C_{20:0}, C_{20:1}) kantitatif olarak yukarıda belirtilen koşullarda incelenmiş ve relatif pik

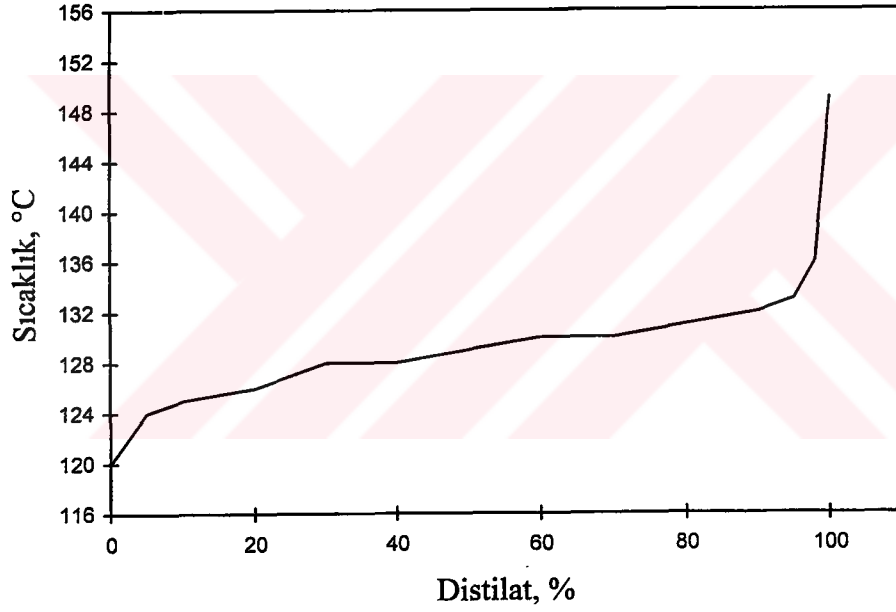
alanları yüzdesi, yağ asidi metil esterleri bileşimi ile karşılaştırılarak dedektör tepki faktörü belirlenmiştir. Oleik asidin kromatografik analizi için gerekli metilester BF_3 yöntemine göre hazırlanmıştır [86]. Oleik asidin saptanan teknolojik özellikleri Tablo 3.1’de verilmektedir. Deneylerde F.Karaosmanoğlu’nun doktora tezi çalışmasında hazırlanan ve özellikleri belirlenen füzel yağı fraksiyonu kullanılmıştır. Füzel yağı fraksiyonu özellikleri Tablo 3.2’de görülmektedir. Füzel yağı fraksiyonu, Eskişehir Şeker Fabrikası’ndan sağlanan melas füzel yağının otomatik kontrollü fraksiyonlu distilasyon cihazında distillenmesi ile elde edilmiştir. Fraksiyon, füzel yağının hacmen %75’ini oluşturmakta ve %0.1 oranında su içermektedir. Füzel yağı fraksiyonunun gaz-sıvı kromatografisi analizine göre belirlenen bileşimi Tablo 3.2’de, kaynama eğrisi ise Şekil 3.1’de görülmektedir [20]. Füzel yağı fraksiyonunun bileşiminden mol ağırlığı 86.04 kg/kmol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.1. Oleik asitin bazı teknolojik özellikleri.

Özellikler	Oleik Asit	Yöntemler
Yoğunluk, 20°C, kg/m ³	891.6	[86]
Kırılma indisi, 20°C	1.4597	[86]
Asit değeri, mg KOH/g	207.6	[86]
Sabunlaşma değeri, mg KOH/g	200.6	[86]
İyot değeri, gI/100 g	79.5	Hesaplama
Su içeriği, Hac. %’si	0.08	ASTM D 1744
Yağ asidi bileşimi, Ağır. %’si		Gaz-Sıvı Kromatografisi
Kaprilik Asit	0.08	Yöntemi
Kaprik Asit	0.14	
Laurik Asit	1.35	
Miristik Asit	1.36	
Palmitik Asit	6.32	
Stearik Asit	1.44	
Oleik Asit	88.74	
Araşidik Asit	0.38	
Gadoleik Asit	0.19	
Ortalama molekül ağırlığı, kg/kmol	278.9	Hesaplama

Tablo 3.2 Füzel yağı fraksiyonu bileşimi [20].

Alkoller	Miktar, Ağır. %'si
Etanol	0.06
1-Propanol	0.41
1-Butanol	13.03
Fermentasyon Amil Alkolleri	86.50



Şekil 3.1. Füzel yağı fraksiyonu kaynama eğrisi, (ASTM D 86) [20].

3.2. Oleik Asit-Füzel Yağı Fraksiyonu Esterleşme Tepkimesinin İncelenmesi

Esterleşme tepkimesi; manyetik karıştırıcılı elektrikli ısıtıcı (IKAMAG REC-G Marka) üzerinde, 250 ml hacminde, dibi düz, üç şilifli boyunlu balonda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrolü (-20°C-350°C) aralığına sahip kontakt termometre (ETS-D2 IKA-TRON Marka) ile yapılmıştır. Balonun boyunlarına geri soğutucu, kontakt termometre ve termometre yerleştirilmiş, termometre yerleştirilen boyun aynı zamanda örnek alma için de kullanılmıştır. Deneylerde sıcaklık $\pm 1^\circ\text{C}$ duyarlılıkta tutulmuştur. Katalizör ve su tutucu ortama deney sıcaklığı ulaşıldıktan sonra örnek alma boyunundan eklenmiştir. Esterleşme tepkimesinin yürüyüşü, balondan belli zaman aralıklarında yaklaşık 1 ml örnek pipetle tüplere alınarak kromatografik analiz ile izlenmiştir. Tüpler buz dolu beher içinde tutulmuş; alınan örneklerde tepkimenin soğutma ile durması sağlanmıştır. Örneklerle bir spatül dolusu kızgın sodyum sülfat (Carlo-Erba No:483009) eklenmiş ve santrifüjlenmiştir. Tüpteki susuz esterleşme ürün karışımı analizde kullanılmıştır. Kromatografik inceleme alev iyonizasyon dedektörü/ince yüzey kromatografisi kombine sistemi (FID/TLC) Iatroscan TH-10 MK.IV cihazında yapılmıştır.

Her bir örnek 50 ml'lik behere 0.1 gr tartılıp, üzerine 10 ml kloroform (Carlo-Erba No:334353) çözülmüştür. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler, Chromarod SIII tipi mikrotoz silika jel kaplanmış özel çubuklar üzerine 1.0 μl olacak şekilde otomatik damlatıcı (Sampler spatter Model 3200/15-01) ile enjekte edilmiştir. Enjeksiyon sonrasında çubuklar özel çerçeveleri ile yürütücü çözücü banyosunda belli bir süre bekletilmiş, daha sonra ortam sıcaklığında ve havalı etüvde kurutularak cihaza yerleştirilmiştir. Alev iyonizasyon dedektörü belli şartlarda çalıştırılarak, üretilen sinyaller, Iatroscorder TC-11 cihazında pik alanlarının hesaplanması yöntemi ile değerlendirilmiştir. Kromatografi çalışma koşulları en iyi ayırımların yapıldığı kaynak tarama verileri ve standart karışımlarla yapılan deney sonuçlarına göre seçilmiştir [88,89]. Çalışma koşulları aşağıda gösterilmiştir:

Yürütücü sistem	:
Örnek hacmi	: 1.0 μl
Örnek bileşimi	: 0.1 g örnek/10 ml kloroform

Yürütücü çözücü karışımı : Petrol Eteri (Carlo Erba No:447832) : Dietil Eter (Carlo Erba No : 447522): Asetik Asit (Merck No:212)/
70:30:2

Yürütme süresi : 20 dakika

Kurutma Sistemi : Ortam sıcaklığında havada 5 dakika, 110°C'deki havalı etüvde 5 dakika

Alev iyonizasyon dedektörü :

Hava debisi : 160 ml/dakika

Hidrojen debisi : 2000 ml/dakika

Tarama debisi : 30 saniye/tarama

Yazıcı : Iatracorder TC-11

Hesaplama Yöntemi : Mutlak hesaplama yöntemi

Oleik asit ile füzel yağı fraksiyonu arasında oluşan esterleşme tepkimesi :



şeklindedir. Bu tersinir tepkimede; oluşan ürün veya ürünlerin tepkime ortamından çekilmesi, reaktan oranı ve sıcaklık değişimi, katalizör kullanımı dönüşüm ve hız üzerinde etkilidir.

Oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme tepkimesi altı aşamada incelenmiştir:

1. Oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme tepkimesi için su uzaklaştırma yöntemi seçimi,
2. Oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme tepkimesine sıcaklığın etkisi,
3. Oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme tepkimesine reaktan mol oranının etkisi,
4. Oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme tepkimesine katalizör miktar ve cinsinin etkisi,
5. Esterleşme tepkimesinde füzel yağı fraksiyonu ile amil alkollerin davranımının karşılaştırılması.

3.2.1. Oleik Asit-Füzel Yağı Fraksiyonu Esterleşme Tepkimesi İçin Su Uzaklaştırma Yöntemi Seçimi

Esterleşme tepkimesinde, ester dönüşümünü arttırmak için genellikle su uzaklaştırılır. Su uzaklaştırılması, alkol ve esterin kaynama noktalarına bağlı olarak, su ile azeotropik karışım oluşturan bir çözücü ile yapılabilir. Ayrıca inert gaz, istim ortamında tepkime yürütülebilir veya su tutucu kimyasallar eklenerek su uzaklaştırılabilir. Bu amaçla kullanılabilecek birçok kimyasal önerilmektedir [12,13]. Bu çalışmada azeotropik distilasyon yöntemi ile su uzaklaştırma için benzen (Carlo Erba No: 426113), su tutucu kimyasal kullanımı için ise, magnezyum sülfat (Fluka No: 63135), toz silikajel (Merck No:107733) ve granül silikajel (Fluka No:85330), seçilerek aynı koşullarda esterleşme yürütülmüş tepkimenin ilerleyişi nicel olarak gözlenmiş ve ester verimleri karşılaştırılmıştır. Esterleşme başlangıç koşulları :

Süre	: 120 dakika
Sıcaklık	: 90°C,
Asit/Alkol Mol Oranı	: 1/1,
Katalizör Cinsi	: Sülfürik asit (Carlo-Erba No:306657)
Katalizör miktarı	: Asidin ağırlıkça %'1'i kadar

şeklinde, H.A. Aksoy ve arkadaşlarının önerdiği koşullar ve stökiometrik oleik asit ve füzel yağı karışımının balonda düzgün kaydığı ve geri soğutucudan uygun bir alkol geri dönüşümünün sağlandığı sıcaklık dikkate alınarak seçilmiştir. Benzen ile çalışmada deney düzeneğine bir su kapağı eklenmiş, magnezyum sülfat 110°C'de, silikajeller ise 180°C'de kurutulduktan sonra tepkimelerde oleik asidin ağırlıkça yarısı kadar kullanılmıştır. Bu miktar su tutucu kimyasal kullanımı ile, esterleşme düzgün bir karışma ile gerçekleştirilebilmiş ve yüksek dönüşümlere ulaşılabilmektedir. Bu nedenle, su tutucu kimyasal miktarının ester dönüşümüne etkisi incelenmemiştir. Tablo 3.3'te ester verimleri karşılaştırılması görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi en yüksek ester dönüşümü benzen ile elde edilmiş, magnezyum sülfat ve toz silikajel ile birbirine çok yakın dönüşümlere ulaşılmıştır. Toz silikajel, granül silikajelden yüksek yüzey alanına sahiptir, daha iyi su adsorbe etmiştir. Magnezyum sülfatla yapılan esterleşmede pipet

tıkanmaları nedeni ile örnek alma zor olmuş ve tepkime sonundaki karışım çamurumsu bir görünüm almıştır. Bu sorunlar toz silikajel deneyinde gözlenmemiştir. Silikajel su tuttukça balon cidarına yapışarak tepkime sonunda berrak bir karışım elde edilmiştir. Benzen deneyi, tüm kimyasalların sıvı olması nedeni ile düzgün yürütülmüş ve yüksek ester dönüşümü elde edilmiştir. Ancak benzen fosil kökenli, çevreye zararlı bir kimyasaldır. Bu nedenle iki doğal reaktan ile yürütülen esterleşmede su tutucu olarak tercih edilmemiş, esterleşme için uygun yöntemin toz silikajel kullanımı olduğuna karar verilerek esterleşme tepkimelerinin tümünde toz silikajel kullanılmıştır.

Tablo 3.3. Esterleşme tepkimesinde su uzaklaştırma yöntemine bağlı olarak ester dönüşümünün zamana göre değişimi.

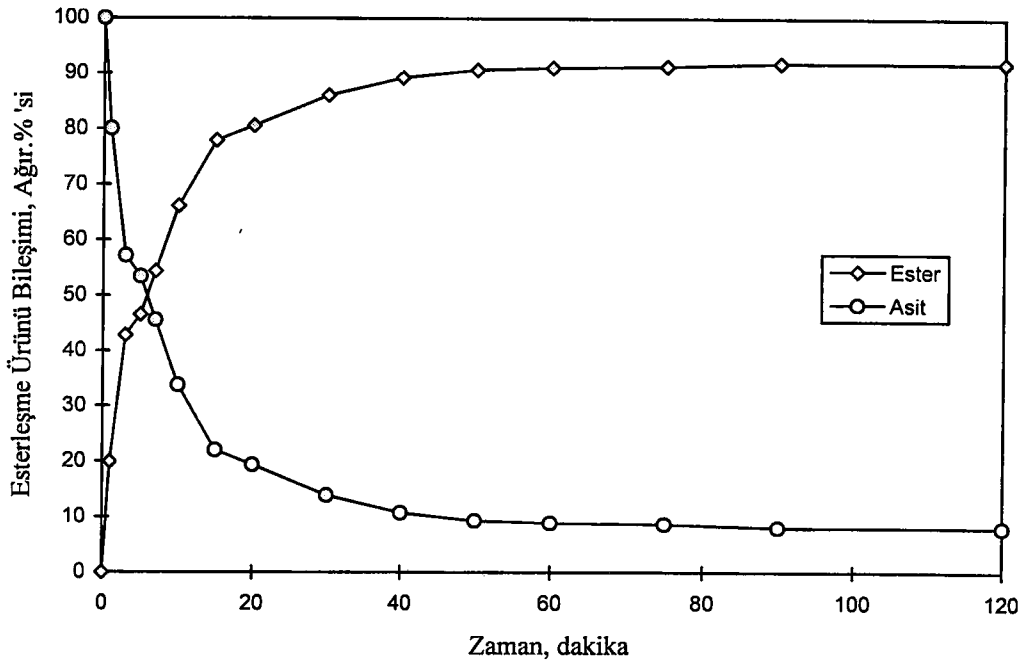
Zaman (dakika)	Ester Dönüşümü, Ağır. %'si			
	Benzen	Magnezyum Sülfat	Silikajel (toz)	Silikajel (Granül)
60	95.4	86.9	89.5	70.0
90	95.5	91.7	91.8	72.4
120	95.6	91.9	91.9	74.8

3.2.2. Oleik Asit-Füzel Yağı Fraksiyonu Esterleşme Tepkimesine Sıcaklığın Etkisi

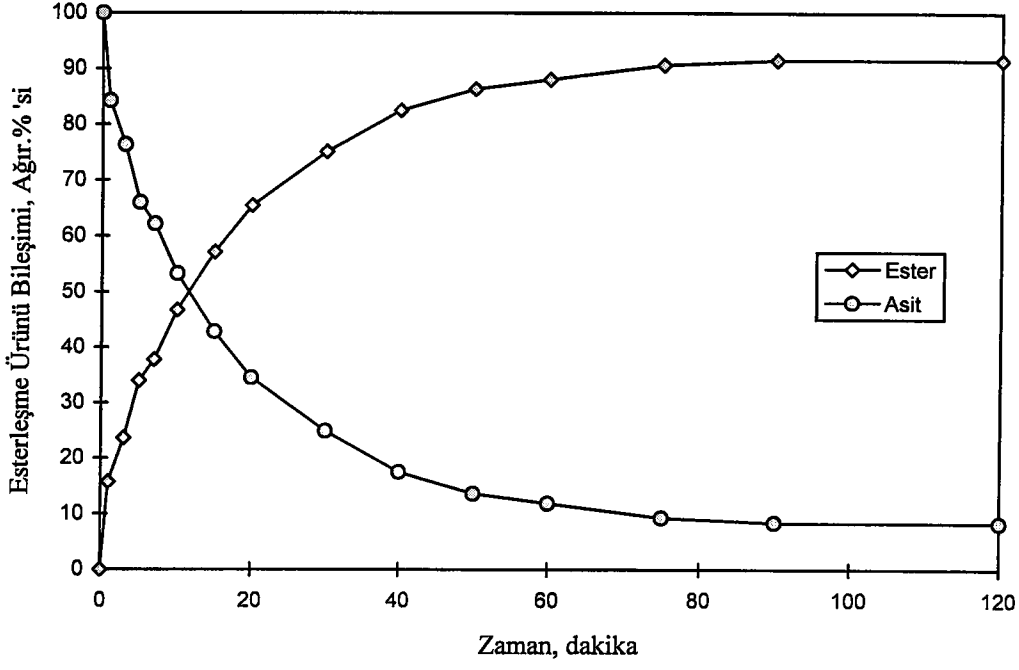
Bölüm 3.2.1.'de belirtildiği gibi, stökiometrik oleik asit - füzel yağı karışımı 90°C 'de balonda düzgün kaynamakta ve geri soğutucudan uygun bir alkol dönümü sağlanmaktadır. Bu karışıma katalizör ve su tutucu eklendiğinde heterojen bir karışım oluşmaktadır. Oleik asit - füzel yağı fraksiyonu - sülfürik asit - silikajel karışımının düzgün bir kaynama ve alkol geri dönümü ile ulaşabildiği sıcaklığı saptamak amacı ile, karışımın 90°C üstündeki sıcaklıklardaki davranımı gözlenmiş ve 110° C esterleşme için en yüksek çalışma sıcaklığı olarak saptanmıştır. Esterleşme tepkimesinde sıcaklığın etkisini görmek amacı ile yürütülen deneylerde 110°C ve altındaki dört farklı sıcaklık (100°C, 90°C, 80°C, 70°C) seçilerek deneyler aşağıdaki koşullarda yürütülmüştür:

Süre : 120 dakika,
 Asit/Alkol Mol Oranı : 1/1,
 Katalizör Cinsi : Sülfürik asit,
 Katalizör Miktarı : Asidin ağırlıkça %1'i.

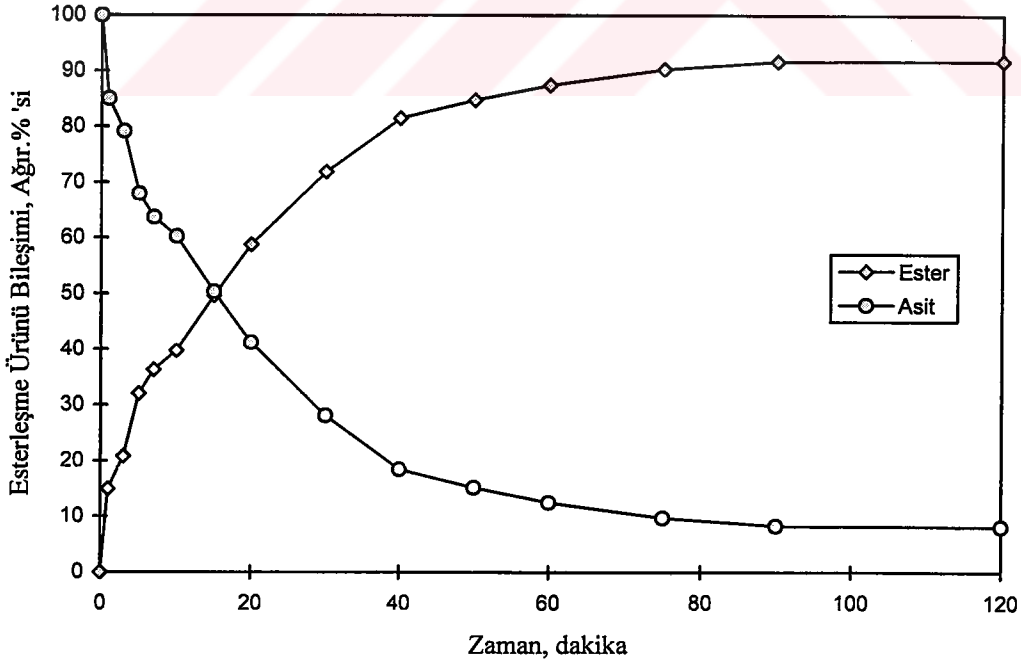
Şekil 3.2'de 110°C, Şekil 3.3'te 100°C, Şekil 3.4'te 90°C, Şekil 3.5'te 80°C, Şekil 3.6'da ise 70°C için esterleşme tepkimesinde zamana bağlı olarak değişen esterleşme ürün bileşimleri görülmektedir. Bu sıcaklıklarda elde edilen ester verimleri karşılaştırması Şekil 3.7'de yapılmıştır. Deneylerde sıcaklık ve süre değişimi ürün karışımı rengini etkilemiştir. Başlangıçta sarı olan renk, katalizör eklendikten sonra turuncu, süre ilerleyince kahverengi, sonunda da siyah olmuştur. 110°C'de tepkimenin 20. , 100°C'de 40., 90°C'de 60. , 80°C'de 70. dakikalarında renk siyah olmuştur. 70°C'de tepkime bitişinde karışım kahverengi kalmıştır. Ester verimlerini 60 dakika sonu için karşılaştırdığımızda, 110°C, 100°C, 90°C, 80°C, ve 70°C için sırası ile %91.1, %88.1, %87.5, %74.6, %53.8 sonuçları elde edildiği görülmektedir. 90 dakika sonunda ise, azalan sıcaklık ile %91.9, %91.8, %91.7, %85.4 ve %68.1 verimleri elde edilmiştir. Görüldüğü gibi 100°C ve 90°C çalışmasında 40 dakikadan sonra birbirine oldukça yakın verimlere ulaşmış ve her iki sıcaklık için de 80 dakika sonrasında hemen hemen sabit verimler saptanmıştır. Enerji tüketimi ve esterleşme ürünü kararma süresi dikkate alınarak, tepkime için 90°C uygun sıcaklık olarak seçilmiştir.



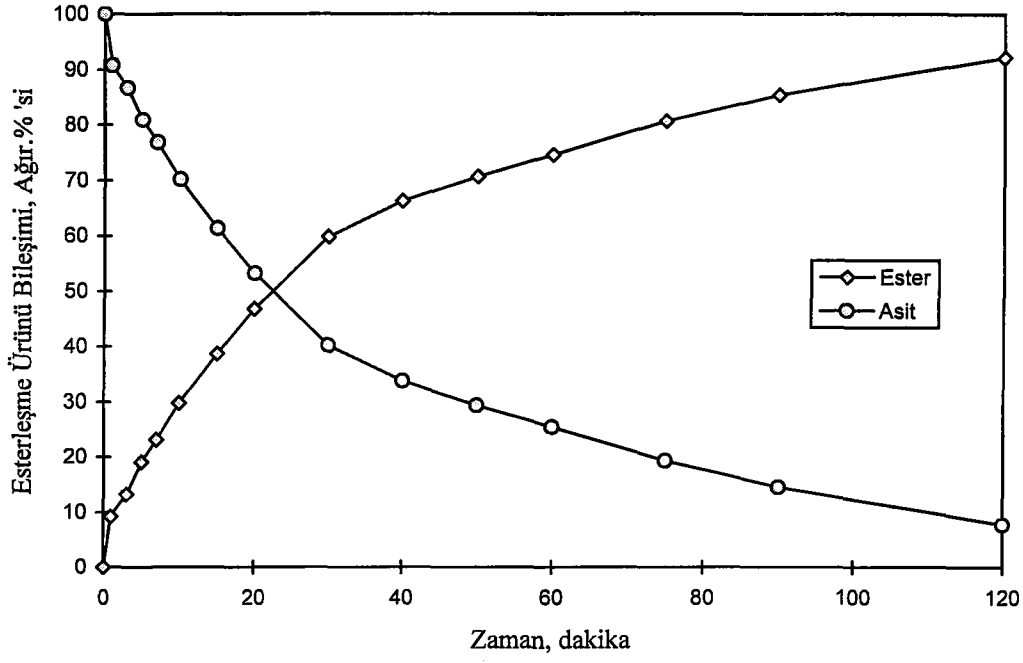
Şekil 3.2. Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (T=110°C).



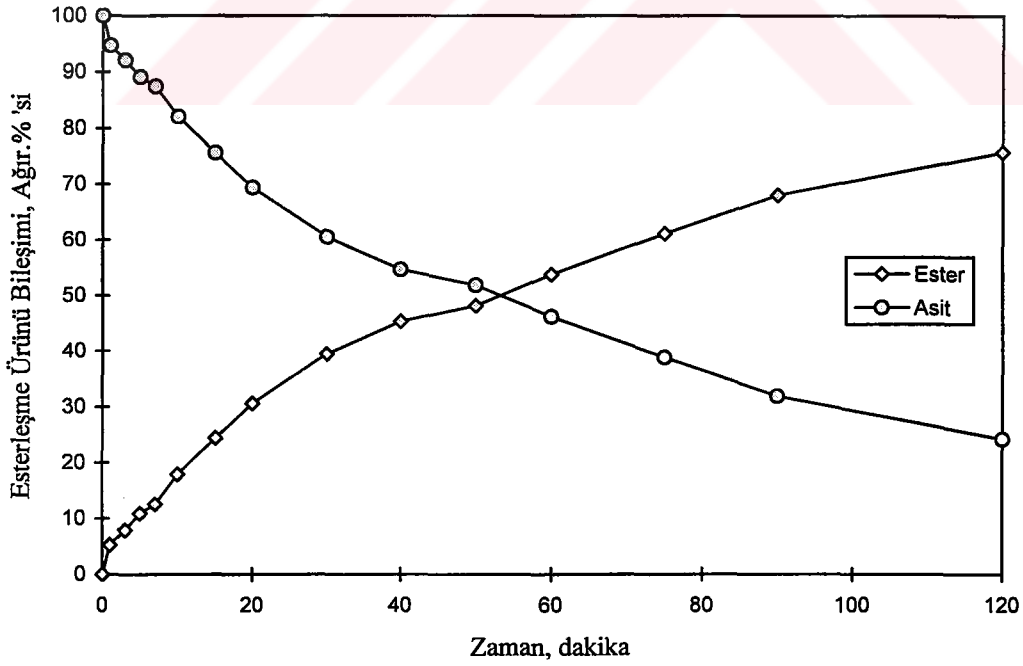
Şekil 3.3. Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, ($T=100^{\circ}\text{C}$).



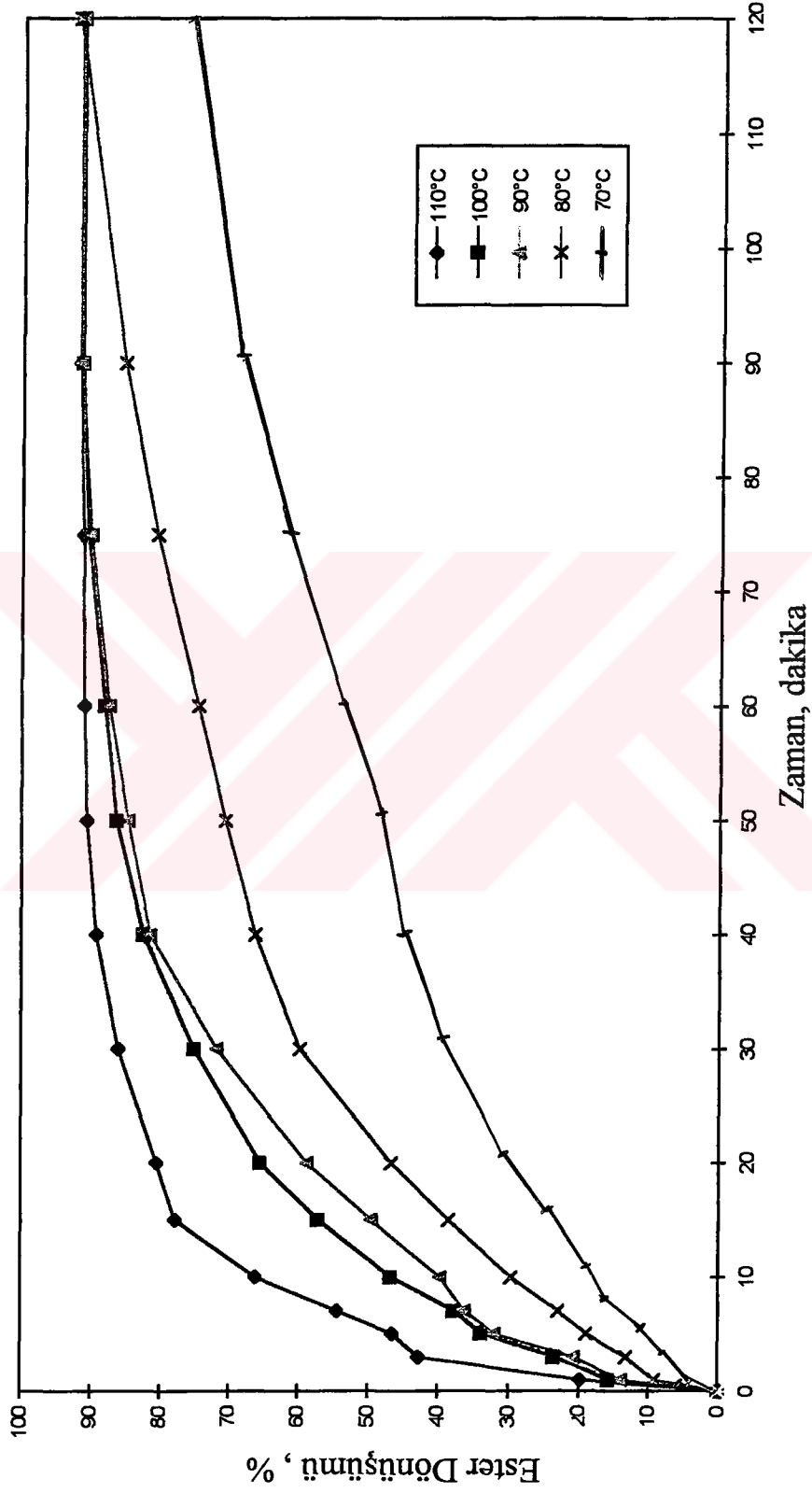
Şekil 3.4. Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, ($T=90^{\circ}\text{C}$).



Şekil 3.5. Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, ($T=80^{\circ}\text{C}$).



Şekil 3.6. Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, ($T=70^{\circ}\text{C}$).



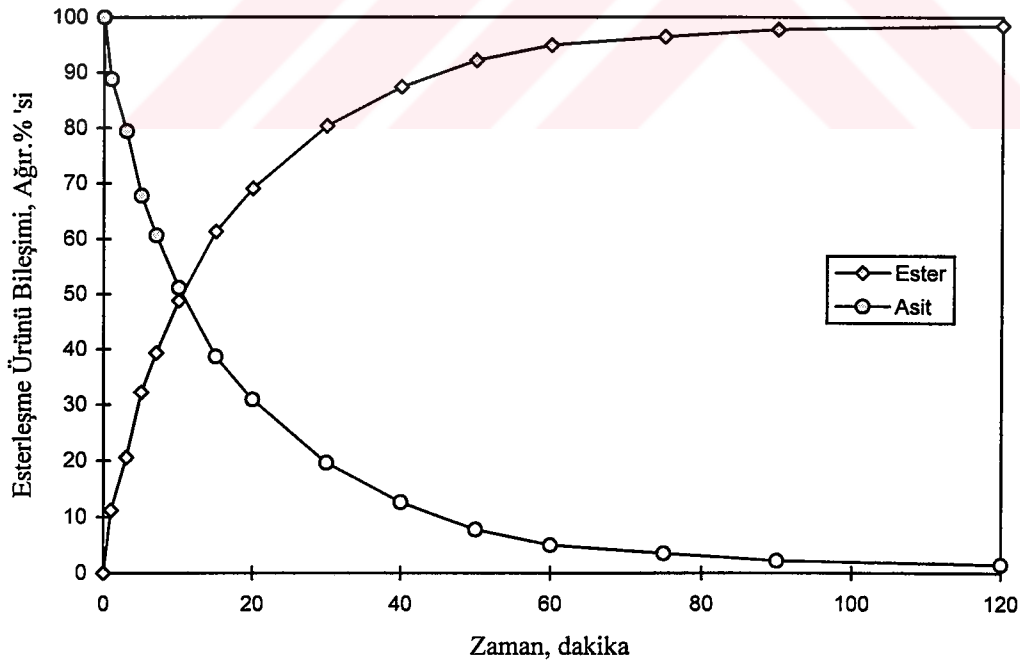
Şekil 3.7. Değişen sıcaklıklarda ester veriminin zamana göre değişimi.

3.2.3 Oleik Asit - Füzel Yağı Fraksiyonu Esterleşme Tepkimesine Reaktan Mol Oranının Etkisi

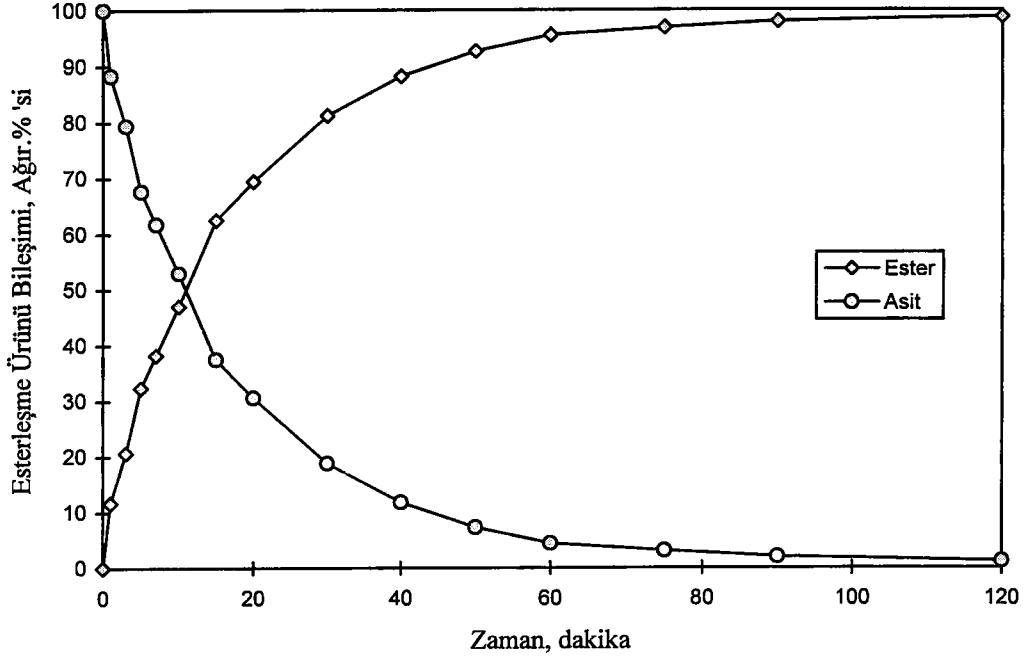
Reaktan mol oranı değişiminin esterleşme dönüşümüne etkisini gözlemek için yürütülen deneylerde asit/alkol mol oranı 1/2, 1/3 ve 2/1 alınarak aşağıdaki koşullarda esterleşme gerçekleştirilmiştir:

Süre : 120 Dakika,
Katalizör Cinsi : Sülfürik asit,
Katalizör Miktarı : Asidin ağırlıkça %1'i kadar.

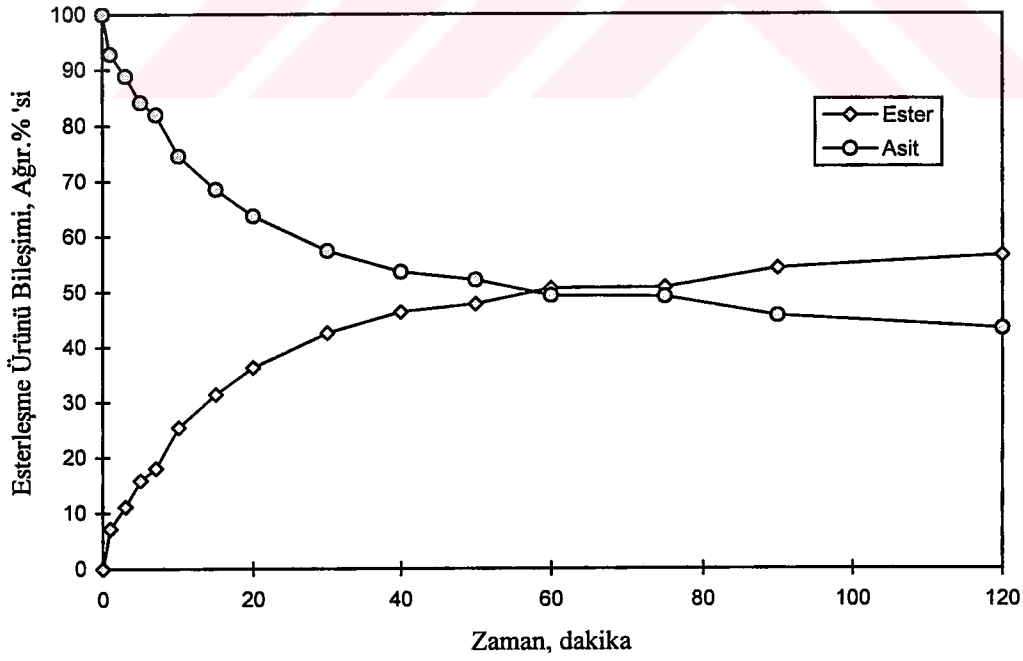
Şekil 3.8, 3.9 ve 3.10'da sırası ile 1/2, 1/3 ve 2/1 değişen asit/ alkol mol oranları için, esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi görülmektedir. Şekil 3.11'de ise, üç mol oranı ve 1/1 mol oranı için elde edilen ester verimleri birlikte karşılaştırılmaktadır.



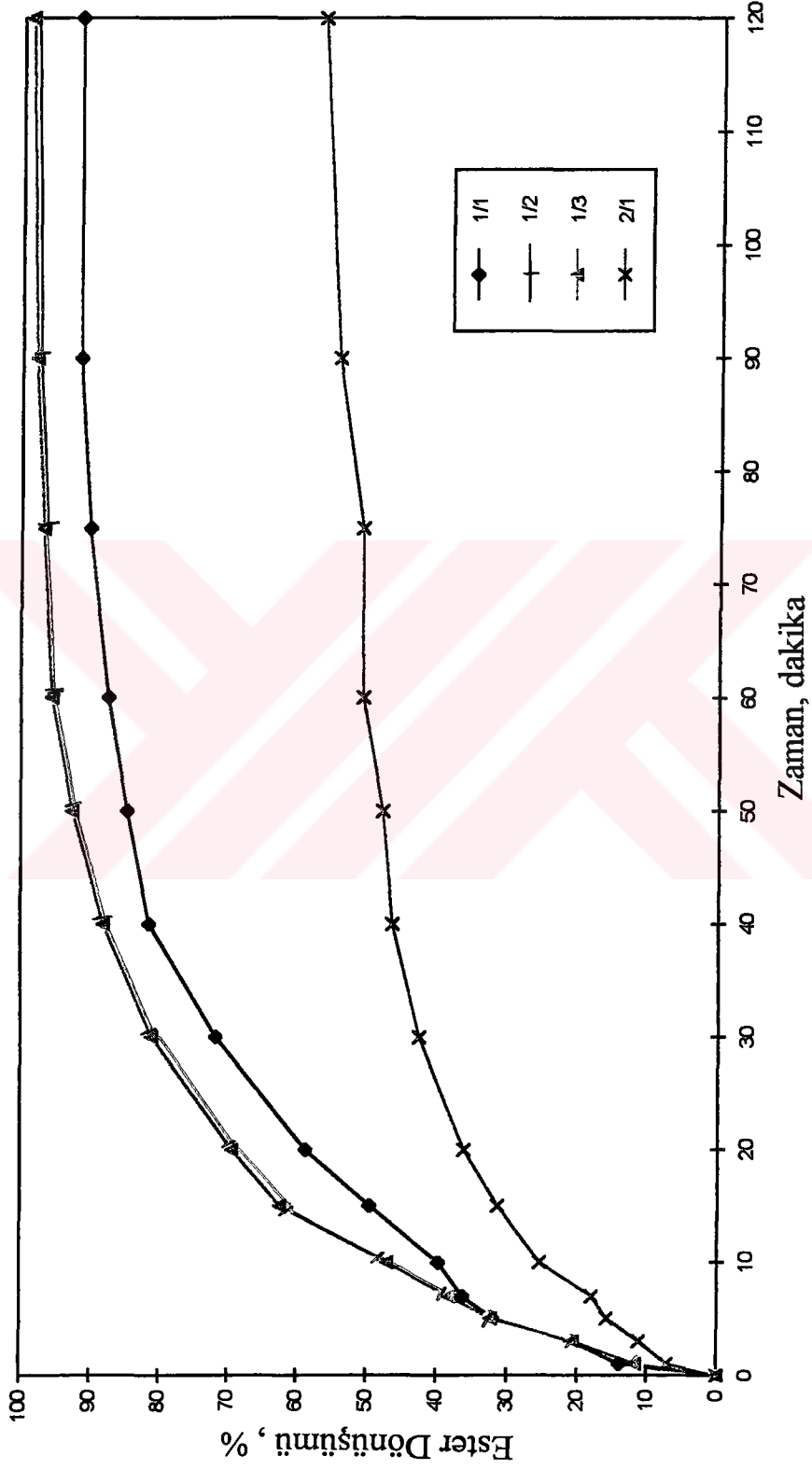
Şekil 3.8 Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (Asit/Alkol Mol Oranı : 1/2).



Şekil 3.9. Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi,
(Asit/Alkol Mol Oranı: 1/3).



Şekil 3.10. Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi,
(Asit/Alkol Mol Oranı: 2/1).



Şekil 3.1.1. Değişen asit/alkol mol oranlarında ester veriminin zamana göre değişimi.

Şekilleri incelediğimizde, 2/1 : asit/alkol mol oranı için 120 dakika sonunda %56 gibi çok düşük bir verime, 1/2 ve 1/3 mol oranları için birbirine oldukça yakın değişen ve 1/1 oranından yüksek verimlere ulaşıldığı görülmektedir. 1/2 ve 1/3 mol oranları için 50 dakika sonrasında verim %90 üzerine çıkmış ve 90 dakika sonunda ise %97 üzerinde verimler saptanmıştır. 1/2 mol oranı tepkimesinde 60. dakikada ürün karışımı turuncu renkli, tepkime sonunda ise açık kahverengi olmuş, 1/3 mol oranı tepkimesi berrak sarı renkli bitmiştir. 2/1 mol oranı çalışmasında ise, katalizör eklenmesi ile renk hemen siyahlaşmış ve tepkime siyah sonlanmıştır. Ürün karışımı rengi üzerinde sıcaklık ve alkol miktarının etken olduğu görülmüştür. Tüm saptamalar ışığında, esterleşme tepkimesi için asit/alkol mol oranı 1/2 olarak belirlenmiştir.

3.2.4 Oleik Asit-Füzel Yağı Fraksiyonu Esterleşme Tepkimesine Katalizör

Miktarı ve Cinsinin Etkisi

Bu bölümde önce buraya kadar katalizör olarak kullanılan sülfürik asit miktarı değişiminin ester dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Sülfürik asit miktarı %1.0 oranı (oleik asit miktarına göre ağırlık yüzdesi) altında ve üzerinde ikişer değer alınarak değiştirilmiştir. Şekil 3.12, 3.13, 3.14 ve 3.15'te, sırası ile %0.50, %0.75, %1.25 ve %1.50 sülfürik asit miktarları için aşağıdaki koşullarda yürütülen esterleşme tepkimesi ürün bileşimleri görülmektedir.

Süre	: 120 dakika,
Sıcaklık	: 90°C,
Asit/Alkol Mol Oranı	: 1/2,
Katalizör Cinsi	: Sülfürik asit.

Değişen sülfürik asit miktarları için ester verimleri Şekil 3.16'da karşılaştırılmıştır. Grafikte %1.0 oranı için elde edilen veriler de bulunmaktadır. Grafikten görüldüğü gibi, katalizör miktarı arttıkça tepkime daha çabuk tamamlanmakta ve yüksek ester verimlerine daha kısa sürede erişilmektedir. Katalizör %0.50 miktarında kullanıldığında 120 dakika sonunda verim %90.4'te kalmıştır. Tüm katalizör miktarları için ester verimi ilk 20 dakikada hızla artmış, %0.50 miktarı dışında 120 dakika sonunda hemen hemen

aynı yüksek ester verimine erişilebilmiştir. %0.50 oranı çalışmasında açık turuncu, %0.75 oranı çalışmasında koyu turuncu, %1.0 oranı çalışmasında açık kahverengi, %1.25 oranı çalışmasında kahverengi, %1.50 oranı çalışmasında ise koyu kahverengi esterleşme ürün karışımları elde edilmiş ve ester ürün renginde katalizör miktarının etken olduğu gözlenmiştir. %1.25 ve %1.50 katalizör oranlarında yürütülen esterleşme tepkimelerinde 60 dakika sonrasında birbirine oldukça yakın verimler elde edilerek, katalizör miktarı olarak oleik asidin ağırlıkça %1.25'i oranında sülfürik asit kullanımının yeterli olduğu saptanmıştır. %1.25 oranında sülfürik asit ile esterleşme verimi 60 dakika sonunda %97.3 olmuş, ilerleyen süre ile az oranda artmıştır. Bu nedenle esterleşme tepkime süresi 1 saat seçilmiştir. 1 saat sonunda elde edilen esterleşme ürünü bileşimi:

% 97.3 : Oleat esterleri,

% 2.7 : Oleik asit şeklindedir.

Buraya kadar yürütülen deneylerde kullanılan sülfürik asit en yaygın katalizörlerden biridir ve esterleşme tepkimeleri için pek çok araştırmacı tarafından önerilmektedir. Önerilen katalizörler içinde dikkat çeken bir diğer bileşik ise p- toluen sülfonik asittir. Esterleşme tepkimesinde sülfürik asit ve p-toluen sülfonik asidin (Fluka No:89760) etkisini karşılaştırmak için:

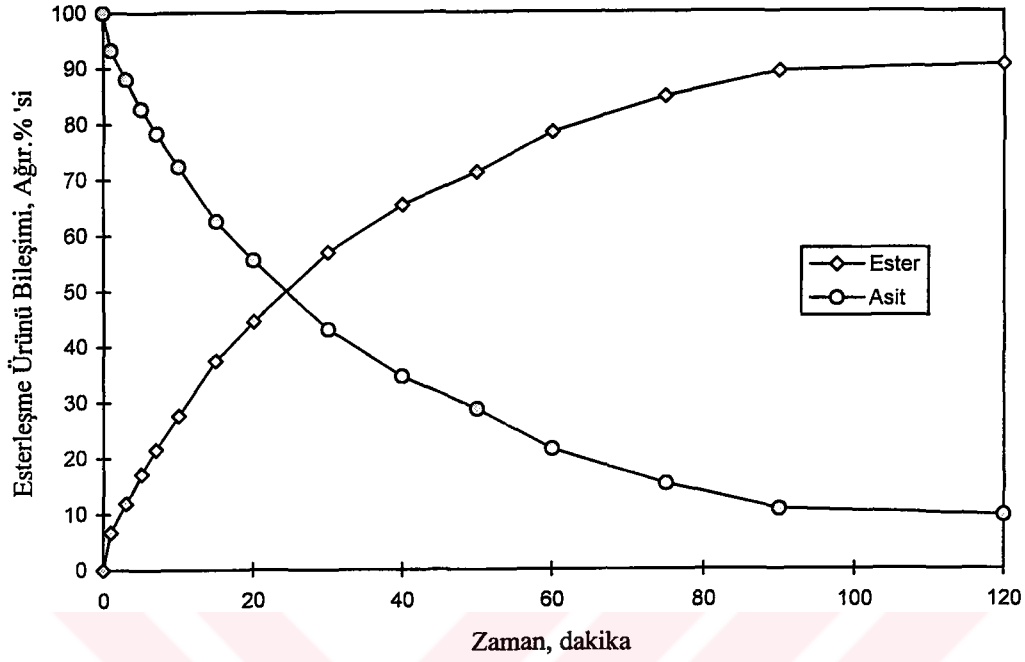
Süre : 120 dakika,

Sıcaklık : 90°C,

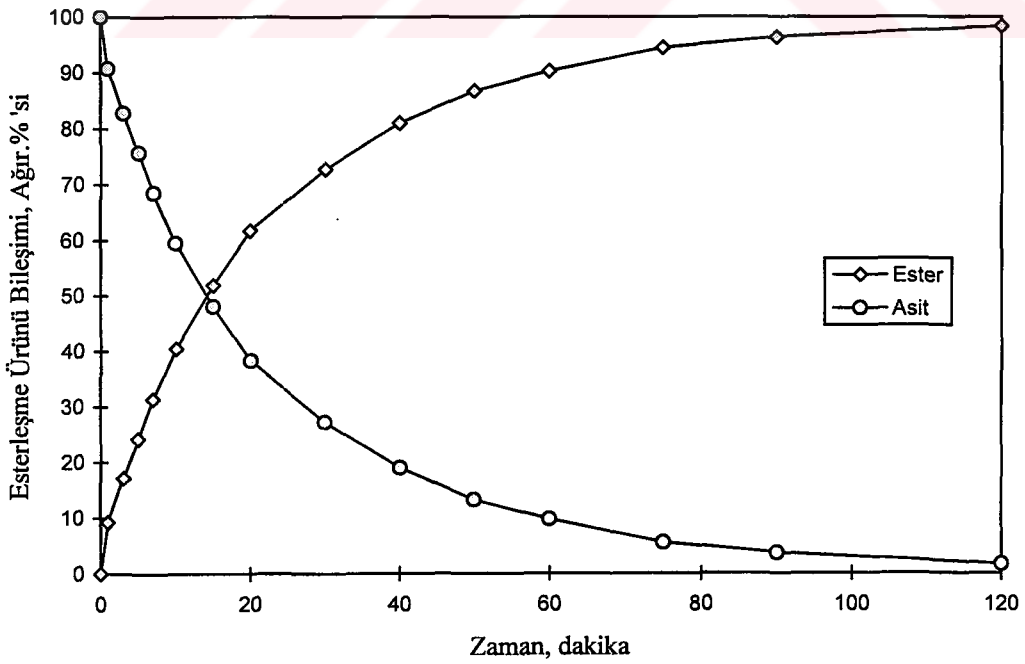
Asit/Alkol Mol Oranı : 1/2

Katalizör Cinsi : p-toluen sülfonik asit ve

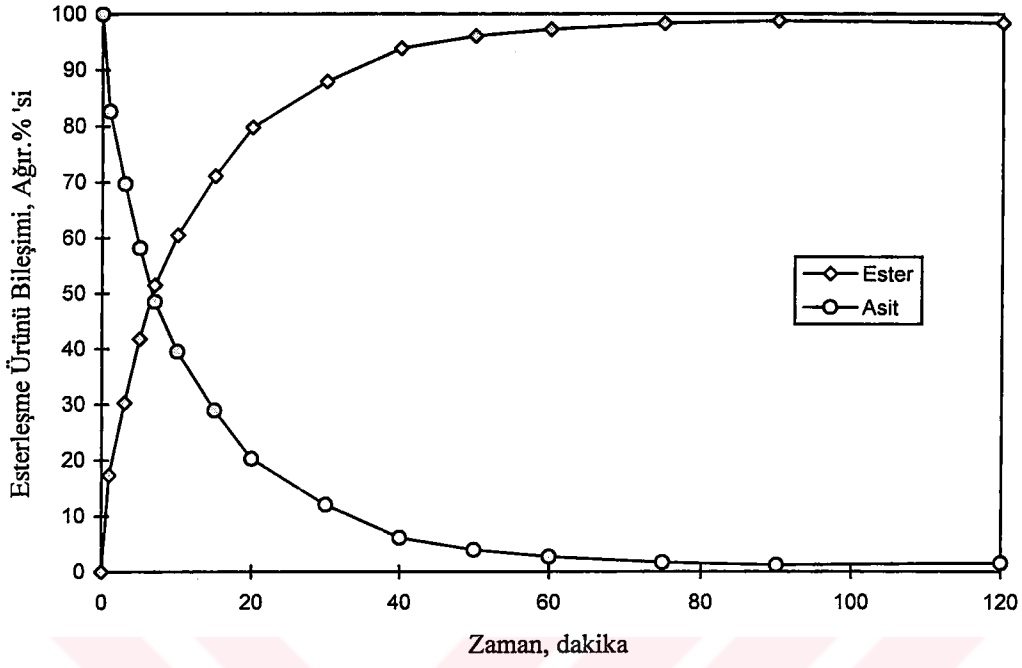
Katalizör Miktarı : Asidin ağırlıkça %1.25'i kadar alınarak esterleşme yürütülmüş ve zamana göre esterleşme ürün bileşimi değişimi Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Çalışmada ayrıca yukarıda verilen esterleşme koşulları için fosforik asitin (Merck No:467) katalitik etkisi de incelenmiştir. 120 dakika sonunda ancak %20 ester verimi elde edilmiştir. Bu nedenle Şekil 3.18'de sülfürik asit ve p-toluen sülfonik asidin katalitik etkileri karşılaştırılmıştır. Literatürde p-toluen sülfonik asidin esterleşme tepkimelerinde genellikle 150-200°C aralığında daha etkili olduğu belirtilmektedir [13].



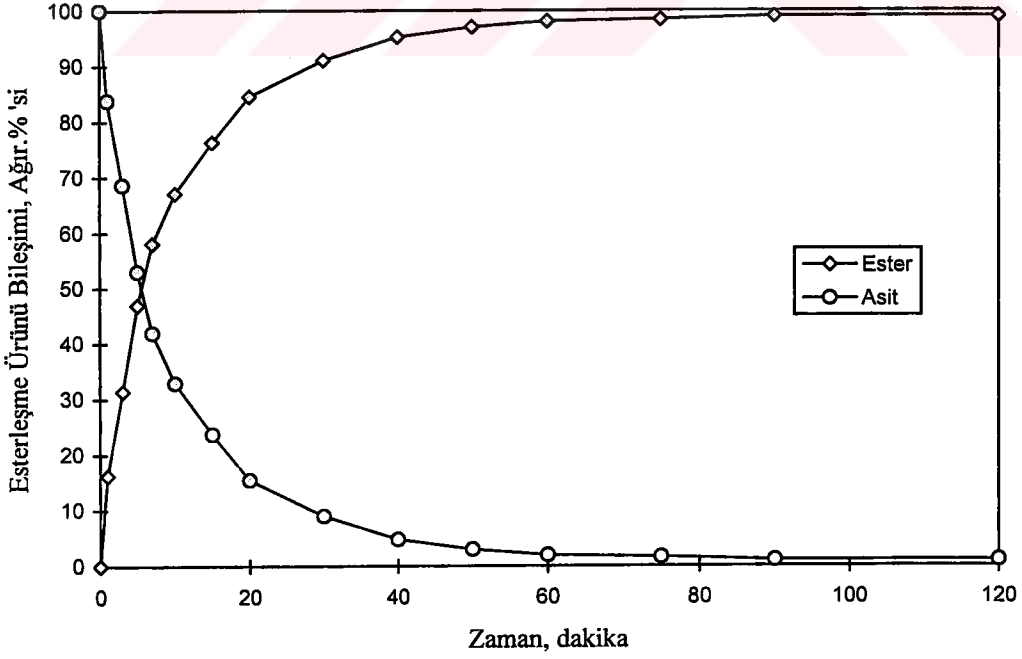
Şekil 3.12 Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi (%0.50 H₂SO₄).



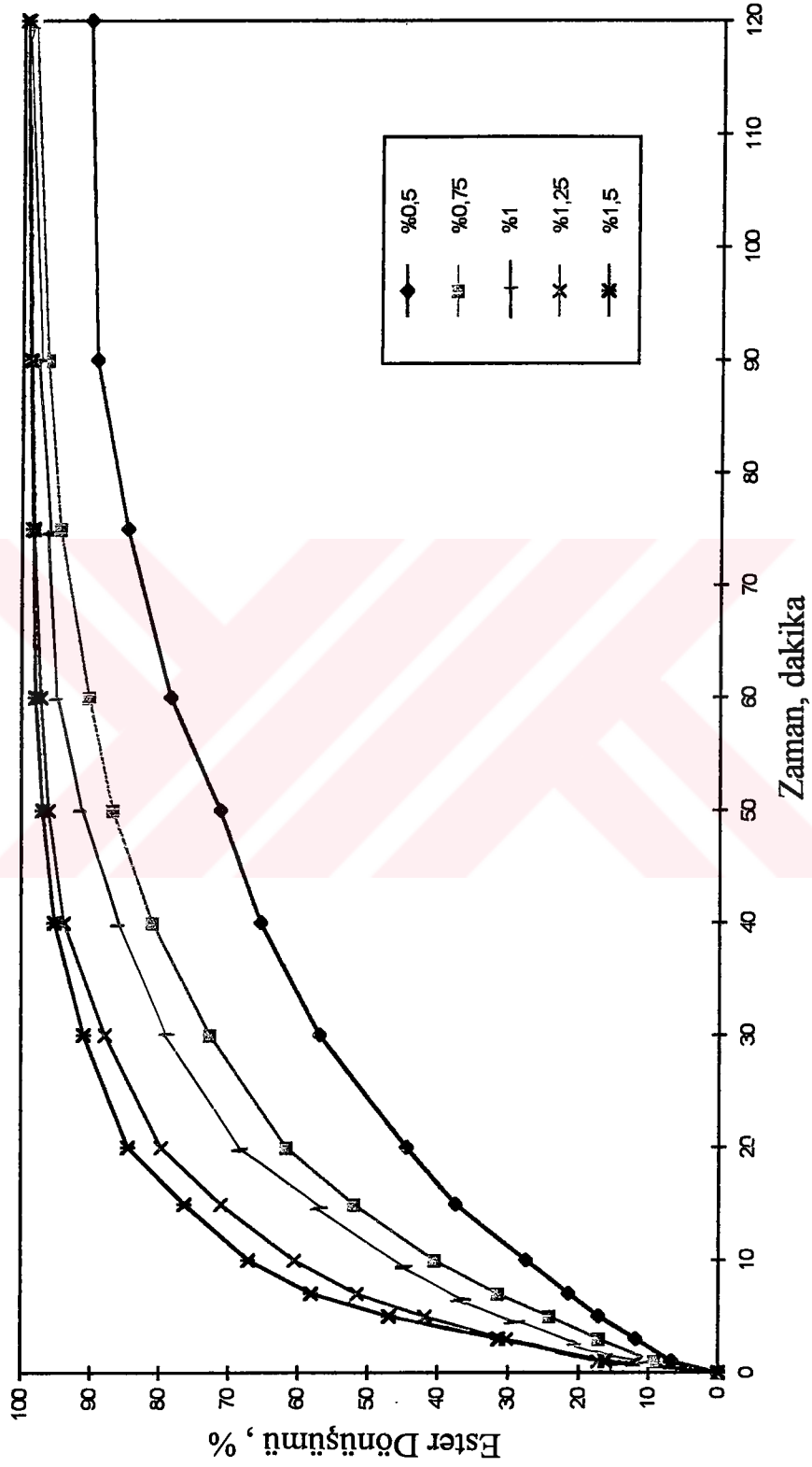
Şekil 3.13 Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi (%0.75 H₂SO₄).



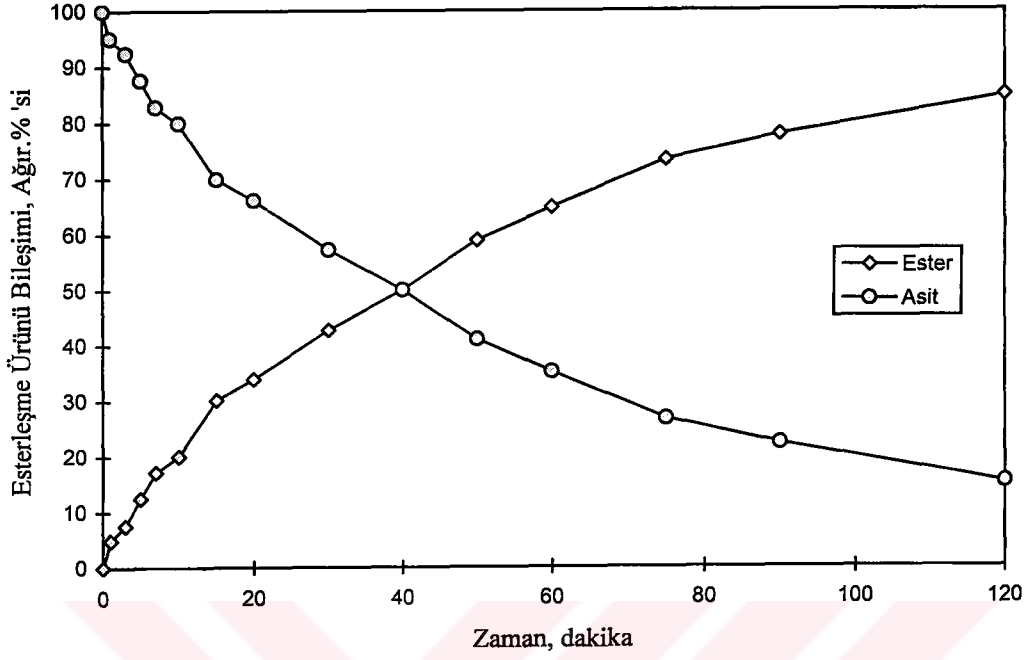
Şekil 3.14 Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (%1.25 H₂SO₄).



Şekil 3.15 Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (%1.50 H₂SO₄).



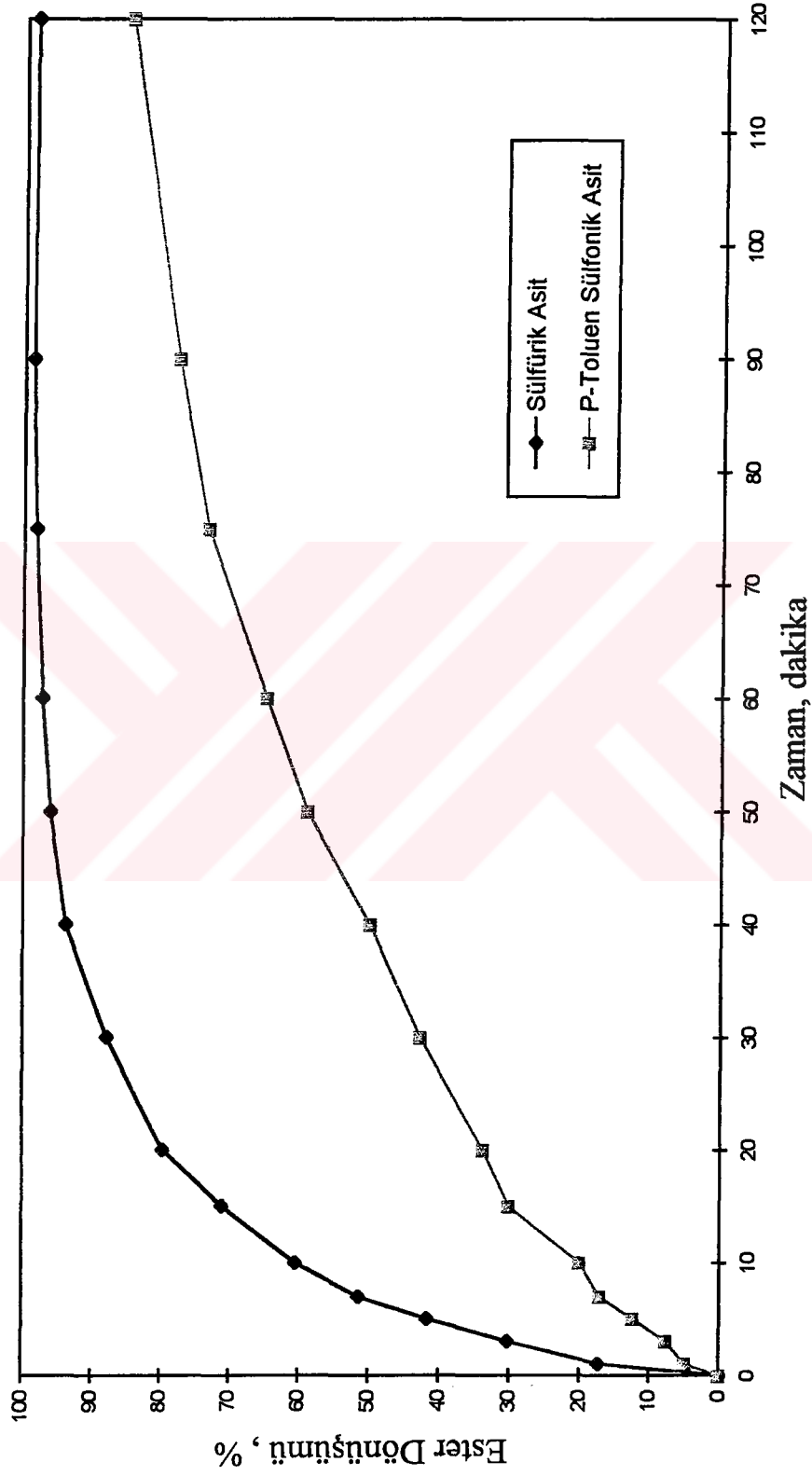
Şekil 3.16. Değişen katalizör miktarlarında ester veriminin zamana göre değişimi.



Şekil 3.17 Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (%1.25 p-toluen sülfonik asit).

Oleik asit-füzel yağı tepkimesi için uygulanan koşullarda, 90°C'de sülfürik asidin daha iyi bir katalitik etkisi olduğu saptanmıştır. Bölüm 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3. ve 3.2.4.'de elde edilen sonuç ve değerlendirmelere göre oleik asit-füzel yağı esterleşme tepkimesi için aşağıdaki çalışma koşulları seçilmiştir:

Süre	: 1 saat,
Sıcaklık	: 90°C,
Asit/Alkol Mol Oranı	: 1/2,
Katalizör Cinsi	: Sülfürik asit,
Katalizör Miktarı	: Asidin ağırlıkça %1.25'i,
Su Tutucu Kimyasal Cinsi	: Silikajel,
Su Tutucu Kimyasal Miktarı	: Asidin ağırlıkça %50'si.



Şekil 3.18. İki farklı katalizör için ester veriminin zamana göre değişimi.

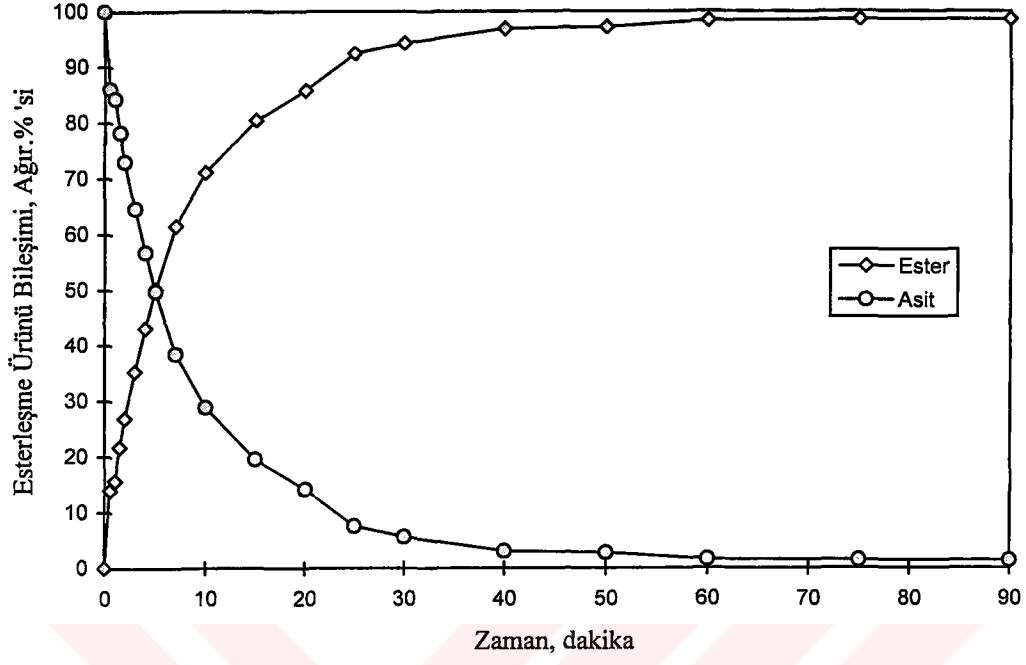
3.2.5. Esterleşme Tepkimesinde Füzel Yağı Fraksiyonu ile Amil Alkollerin Davranımının Karşılaştırılması

Bu bölümde seçilen esterleşme tepkimesi koşullarında füzel yağı fraksiyonu ile n-amil alkol (Merck No:975) ve i-amil alkolün (Merck No:977) davranımı karşılaştırılmıştır. Şekil 3.19'da n-amil alkol-oleik asit, Şekil 3.20'de i-amil alkol-oleik asit esterleşme tepkimesinde zamana göre esterleşme ürün bileşimleri verilmektedir. Şekil 3.21'de ise amil alkoller ile füzel yağı fraksiyonu için esterleşme verimleri karşılaştırması görülmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi amil alkoller ile füzel yağı fraksiyonuna göre, ilk 30 dakikada daha hızlı bir dönüşüm elde edilmiş, ancak 50 dakika sonunda alkoller ve füzel yağı fraksiyonu hemen hemen aynı verime ulaşmıştır. Alkollerin etkisi karşılaştırıldığında, n-amil alkol ile i-amil alkole göre sürekli %1-2 oranında daha fazla ester verimi saptandığı ve dallanmanın ester dönüşümünü yavaşlattığı görülmüştür.

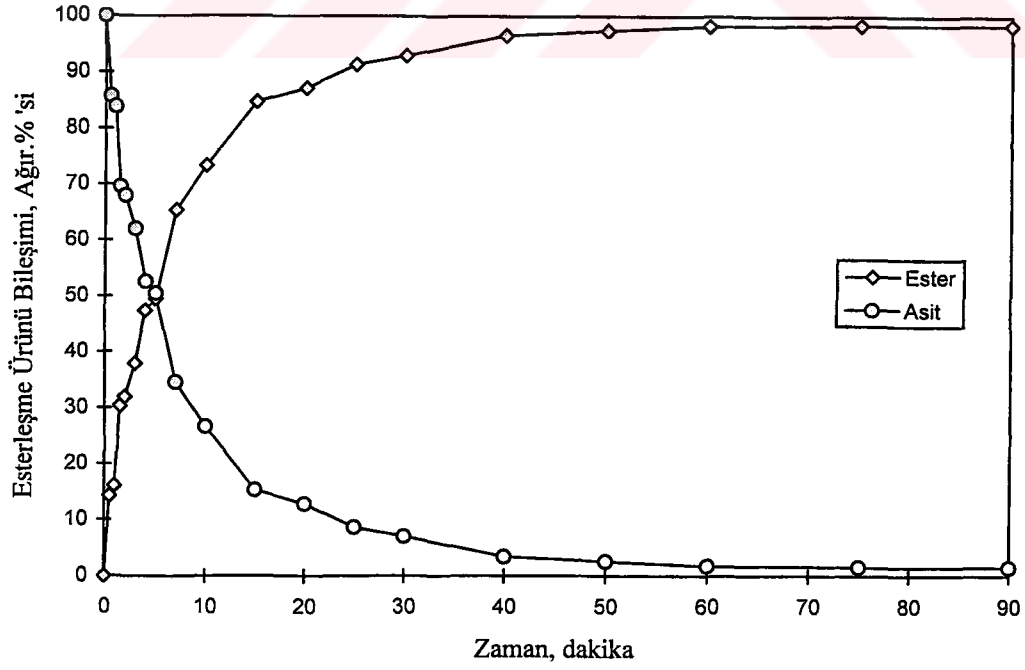
3.3 Ester Ürünün Rafinasyonu

Oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme tepkimesi Şekil 3.22'de şematik gösterilmiştir. Esterleşme tepkime ürün karışımı, füzel yağı fraksiyonu alkollerini oleat esterlerini, tepkimeye girmemiş oleik asidi, füzel yağı fraksiyonu fazlasını, sülfürik asidi ve su tutmuş silikajeli içermektedir. Bu karışımdan ester ürünün saf olarak ayrılması amacı ile rafinasyon gerçekleştirilmiştir. Rafinasyonda, ester üründen oleik asit dışındaki bileşiklerin giderilmesi hedeflenmiştir. Bölüm 2.7.1.'de belirtildiği gibi oleik asit yağlama yağı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle ester üründen oleik asit giderilmemiştir.

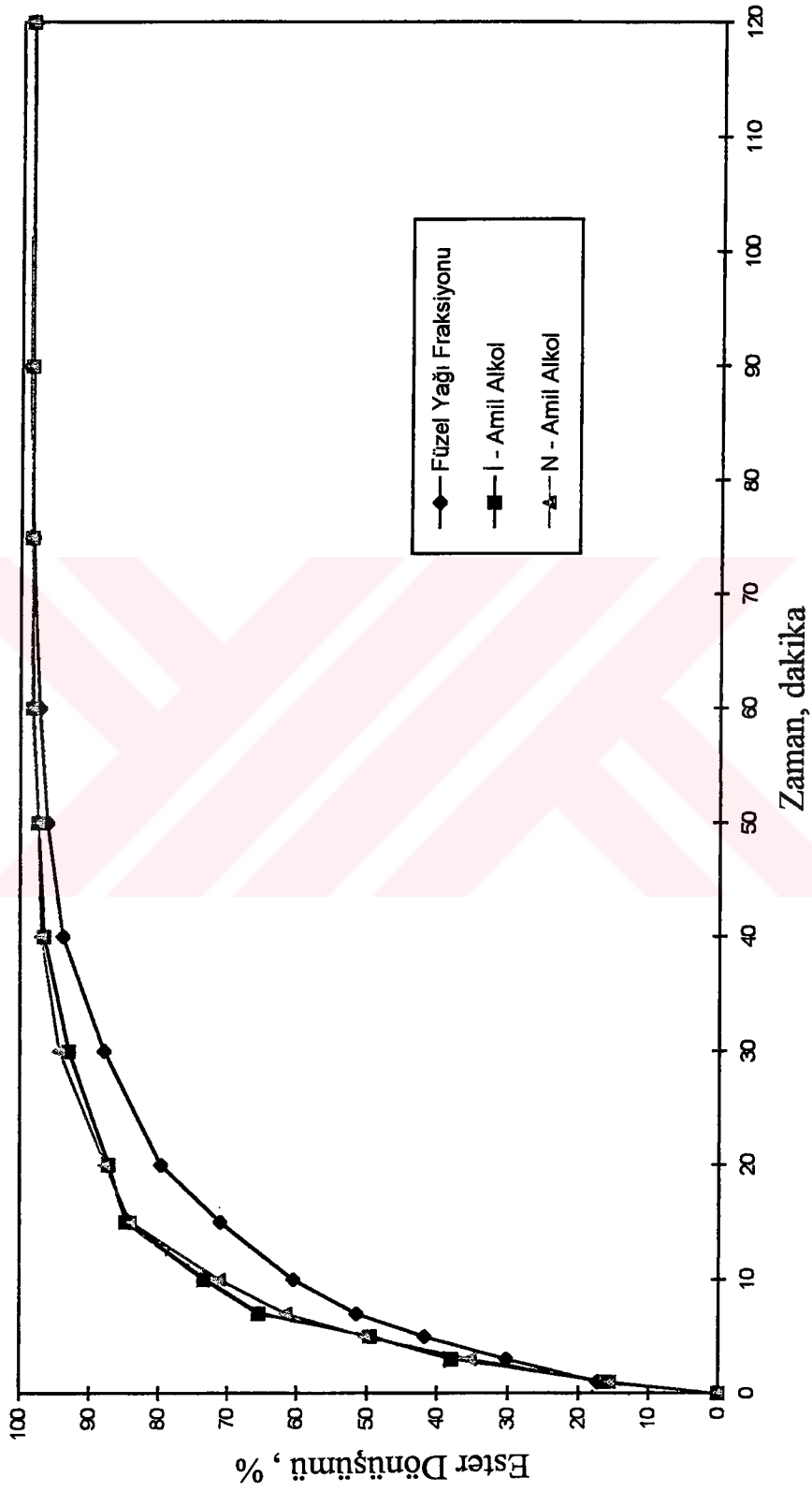
Esterleşme ürün karışımından oleat esterleri-oleik asit karışımını elde etmek için uygulanan rafinasyon işlemleri Şekil 3.23'te gösterilmiştir. Tepkime süresi bitince balon elektrikli ısıtıcı üzerinden kaldırılarak oda sıcaklığına kadar bekletilerek soğutulmuştur. Karışım sona süzgeç kağıdı üzerinde filtre edilmiş ve su tutmuş silikajel ayrılmıştır. Ürün karışımının içerdiği füzel yağı fraksiyonu fazlası döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Karışımdaki sülfürik asit 30°C'deki distile su ile defalarca yıkanarak yıkama suyuna alınmıştır.



Şekil 3.19 Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (n-amil alkol).

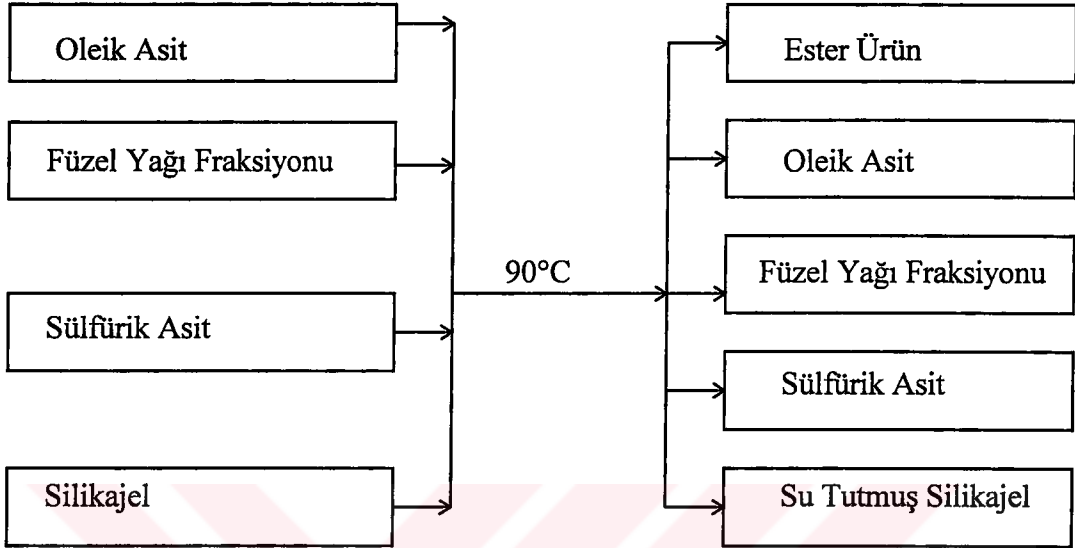


Şekil 3.20 Esterleşme ürün bileşiminin zamana göre değişimi, (i-amil alkol).



Şekil 3.21. Esterleşmede amil alkoller ve füzeli yağı fraksiyonu kullanımında verimin zamana göre değişimi.

Su ile yıkamada asit uzaklaştırma, yıkama suyuna metil kırmızısı damlatılarak izlenmiştir. Sülfürik asit giderildikten sonra ester ürünün asit değeri saptanmıştır. Asit değeri, tepkime sonunda üründe kalan oleik asit miktarına karşılık gelmektedir. Elde edilen oleik asitli ester ürünün bileşiminde %97.3 ester, %2.7 oleik asit bulunmaktadır.



Şekil 3.22. Oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme tepkimesi için şematik gösterim.



Şekil 3.23. Esterleşme ürün karışımına uygulanan rafinasyon işleminin şematik gösterimi.

3.4. Ester Ürünün Yağlama Yağı Özelliklerinin Belirlenmesi

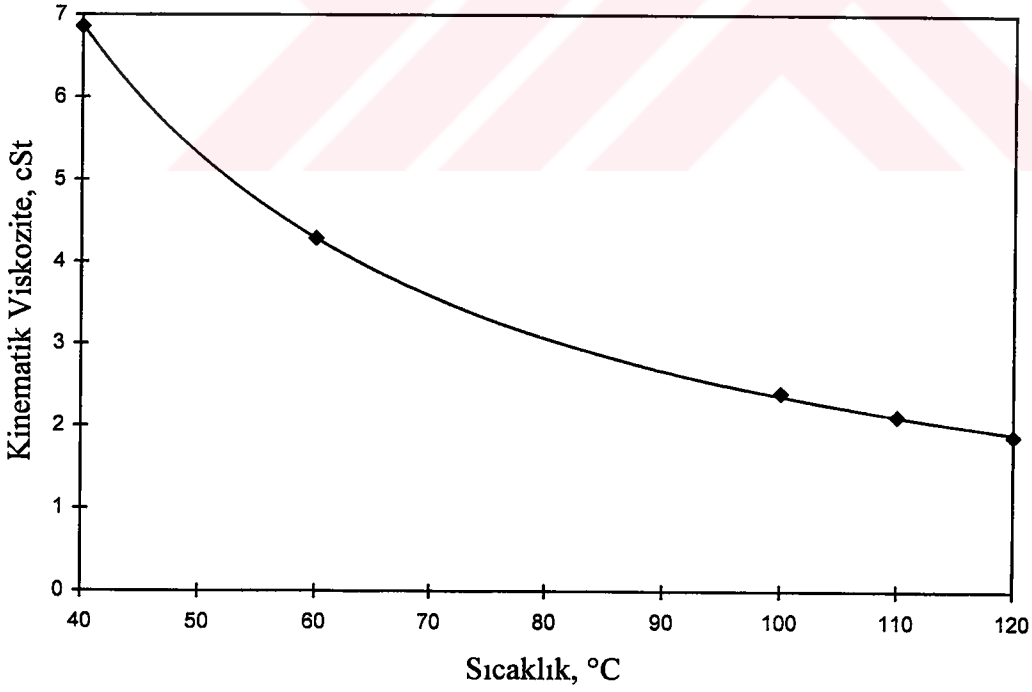
Esterleşme ürününün yağlama yağı özellikleri ASTM (American Society for Testing and Materials) yöntemlerine göre belirlenmiştir. Uygulanan testler şunlardır:

1. ASTM D 1500 : Petrol ürünlerinde renk tayini.
2. ASTM D 1298 : Petrol ürünlerinde hidrometre yöntemi ile yoğunluk, bağıl yoğunluk ve API gravitesi tayini.
3. ASTM D 92 : Petrol ürünlerinde açık kap yöntemi ile alevlenme noktası tayini
4. ASTM D 97 : Petrol ürünlerinde akma noktası tayini.
5. ASTM D 189 : Petrol ürünlerinde Conradson kok bakiyesi tayini.
6. ASTM D 445 : Saydam ve opak sıvılarda kinematik viskozite tayini.
7. ASTM D 2270 : 40°C ve 100°C'deki kinematik viskozite değerlerinden viskozite indeksi hesaplanması.
8. ASTM D 130 : Petrol ürünlerinde bakır şeridi kirlilik yöntemi ile korozyon tayini.
9. ASTM D 664 : Petrol ürünlerinde potansiyometrik titrasyon yöntemi ile asidite sayısı tayini.

Şekil 3.24 'te ester ürün viskozitesinin sıcaklıkla değişimi, Tablo 3.4'te ise ester ürünün yağlama yağı özellikleri verilmektedir. Ester ürünün yüksek alevlenme noktası depolama, taşınım ve kullanımda güvenlik açısından olumludur. Çok düşük akma noktası ise, soğuk iklimlerde kullanımda ya da soğuk işlemlerde kullanımında avantaj sağlar. Ester ürün viskozite indeksi de çok yüksektir. Bu değer ester ürünün viskozitesinin sıcaklıkla değişiminin çok fazla olmayacağını göstergesidir. Bu özellik yağlama yağlarından beklenen önemli özelliklerdendir. Ester ürün çok düşük oranda karbon bakiyesi değerine sahiptir. Bu değer ester ürünün ısı etkilerde koklaşma eğiliminin az olacağını belirtir. Tablo 3.5'te ester ürün özellikleri TÜPRAŞ madeni yağ ürünleri özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi ester ürün en düşük viskoziteli madeni yağdan biraz daha düşük viskoziteye sahiptir. Diğer özellikler de incelenerek ester ürünün TÜPRAŞ 910 Spindle Baz Yağı gibi değerlendirilebileceği belirlenmiştir. Ester tipi sentetik yağlama yağı özellikleri ile ester ürünün özellikleri ise

Tablo 3.4. Ester ürünün yağlama yağı özellikleri.

Özellikler	Ester Ürün
Görünüm	Parlak, berrak sarı sıvı
Renk	2.5
Yoğunluk, 15°C, kg/m ³	870.9
Alevlenme Noktası, °C	190
Akma Noktası, °C	-21.0
Viskozite İndeksi	204.9
Karbon Bakiyesi, Ağır. %'si	0.06
Bakır Korozyonu, 50°C, 3 saat	No.1a
Toplam Asit Sayısı	7.38



Şekil 3.24. Ester ürün viskozitesinin sıcaklıkla değişimi.

Tablo 3.6’da karşılaştırılmıştır. Ester ürünün viskozitesi, diester ve poliollerin viskozite değerlerine oldukça yakındır. Ester ürünün diğer özellikleri de ester yağlayıcıların özellikleri ile genel bir uyum göstermektedir.

Ester ürün sahip olduğu yağlama yağı özellikleri ile:

- Sentetik yağlama yağı,
- Spindle baz yağı alternatifi,
- Mevcut madeni yağlarla karıştırılarak,
- Mevcut sentetik yağlama yağlarıyla karıştırılarak,
- Mevcut veya yeni önerilecek katkı maddeleri ile özellikleri iyileştirilerek ve
- Yağlama yağı katkı maddesi

seçenekleri ile değerlendirilebilir.

Tablo 3.5. Ester ürün özelliklerinin TÜPRAŞ madeni yağ ürünleri özellikleri ile karşılaştırılması [1].

Özellikler	TÜPRAŞ Sınır Değerleri							ESTER ÜRÜN
	900 Spindle Baz Yağı	910 Light Neutral Baz Yağı	930 Heavy Neutral Baz Yağı	940 Bright Stock Baz Yağı	911 Light Neutral Türbin Yağı	931 Heavy Neutral Türbin Yağı	941 Bright Stock Yağı	
Görünüm	Temiz	Temiz	Temiz	Temiz	Temiz	Temiz	Temiz	Temiz
Renk, En Çok	1.5	2.0	2.5	5.0	1.5	2.0	5.0	2.5
Alevlenme Noktası, °C, En Az	180	220	246	292	220	240	292	190
Akma Noktası, °C, En Çok	-15.0	-12.0	-9.4	-9.4	-12.0	-9.4	-9.4	-21.0
Kinematik Viskozite, 100°C, cSt	3.3-4.0	5.2-5.7	10.8-11.6	33.0-36.0	5.2-5.7	10.8-11.6	33.0-36.0	2.4
Viskozite İndeksi, En Az	95.0	100.0	95.0	90.0	100.0	95.0	90.0	204.9
Karbon Bakiyesi, Ağır. %'si, En Çok	0.10	0.10	0.20	1.00	0.10	0.20	1.00	0.06

Tablo 3.6. Ester ürün özelliklerinin ester tipi sentetik yağlama yağı özellikleri ile karşılaştırılması [18].

Özellikler	Diersterler	Ftalatlar	Trimellitattlar	C ₃₆ Dimer Esterleri	Polioller	Polioteatlar	ESTER ÜRÜN
Alevlenme Noktası, °C	200-260	200-270	270-300	240-310	250-310	220-280	190
Akma Noktası, °C	(-70)-(-40)	(-50)-(-30)	(-55)-(-25)	(-50)-(-15)	(-60)-(-9)	(-40)-(-5)	-21.0
Kinematik Viskozite, 100°C, cSt	2-8	4-9	7-22	90-185	3-6	10-15	2.4
Viskozite İndeksi	90-170	40-90	60-120	120-150	120-130	130-180	204.9
Karbon Bakiyesi, Ağır. %'si	0.01-0.06	0.01-0.03	0.01-0.40	0.20-0.70	0.01-0.10	--	0.06

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Günümüzde sentetik yağlama yağı teknolojisi içinde ester yağlayıcıların, esterler içinde ise yağ asidi esterlerinin ayrı bir yeri vardır. Bu çalışmada oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme ürünü yağlama yağı adayı olarak incelenmiştir. Çalışmada varılan sonuç, değerlendirme ve öneriler aşağıda sıralanmıştır:

1. Oleik asit-füzel yağı fraksiyonu esterleşme tepkimesi için koşullar:

Süre	: 1 saat
Asit/Alkol Mol Oranı	: 1/2
Sıcaklık	: 90°C
Katalizör	: Sülfürik asit
Katalizör Miktarı	: Asidin ağırlıkça %1.25'i
Su Tutucu Kimyasal	: Silikajel

şeklinde belirlenmiş ve bu koşullarda %97.3 ester verimi elde edilmiştir.

2. Ester ürün rafinasyonu; filtrasyon ile su tutmuş silikajelin ayrılması, füzel yağı fraksiyonu fazlasının buharlaştırma ile uzaklaştırılması, sülfürik asidin distile su ile yıkanması ve kızgın sodyum sülfat üzerinde kurutma aşamalarında gerçekleştirilmiştir. Rafinasyon sonunda ele geçen ester ürün ağırlıkça %97.3 oranında füzel yağı fraksiyonu oleat esterini, %2.7 oranında ise oleik asidi içermektedir. Oleat esterlerinden oleik asit ayrı bir rafinasyon işlemi ile ayrılmamış; oleik asidin yağlama yağlarına kattığı olumlu özellikler (aşınma hızını düşürme,

soğukta kullanılabilirlik, buhar faz yağlama özelliklerini iyileştirme vb.) dikkate alınarak üründe bırakılmıştır.

3. Standart yağlama yağı testleri ester ürüne uygulanmış ve belirlenen özellikleri içinde belirgin olumsuz bir özelliği saptanamamıştır. Ester ürünün yağlama özelliklerinde dikkat çeken olumlu noktalar şunlardır:

- Ester ürün parlak, berrak ve sarı renklidir.
- Ester ürünün alevlenme noktası, depolama, taşınım ve kullanımda güvenlik oluşturacak düzeydedir.
- Ester ürünün çok düşük akma noktası soğuk iklimlerde kullanımda ya da çok düşük sıcaklık çalışması gerektiren işlemlerde kullanımda avantajını göstermektedir.
- Ester ürün viskozitesi, TÜPRAŞ 910 Spindle Baz Yağı ve diester ile poliol tipi sentetik yağlama yağları viskozite değerleri ile oldukça uyumludur.
- Ester ürün yüksek viskozite indeksine sahiptir; viskozitesi sıcaklıkla az oranda değişecektir.
- Ester ürünün düşük karbon bakiyesi miktarı, koklaşma eğiliminin az olduğunu göstermektedir.
- Ester ürün bakır korozyon testinde olumlu sonuç vermiştir.

4. Ester ürün eldesinde iki yenilebilir kaynak ilkel madde olarak kullanılmıştır. Oleik asidin çalışmada kullanılan füzel yağı fraksiyonu ile esterleşmesi ilk kez gerçekleştirilerek, füzel yağı alkoller fraksiyonu esteri ilk kez yağlama yağı adayı olarak sunulmuştur. Ester ürün eldesinde füzel yağı fraksiyonu yanısıra saf i-amil alkoller de kullanılabilir.

5. Bu çalışmada ester ürünün biyolojik olarak kolay ve çabuk bozunabilme testi yapılamamıştır. Ancak yağ asidi esterlerinin tüm yağlama yağları içinde bitkisel yağlar yanısıra, en kolay ve çabuk biyolojik bozunma gösterdikleri bilinmektedir. Bu nedenle ester ürün çevre dostudur.

6. Ester ürün sahip olduğu özelliklerle; sentetik yağlama yağı, Spindle baz yağı alternatifi, mevcut madeni ve sentetik yağlama yağları ile karıştırılarak, mevcut veya yeni önerilecek katkı maddeleri ile özellikleri iyileştirilerek ve yağlama yağları katkı maddesi olarak değeriendirilebilir. Ester ürünün bu seçenekler arasında yerini tam olarak bulabilmesi için çalışmanın ileri yağlama yağı testleri ile desteklenmesi gereklidir.



KAYNAKLAR

- [1] KARAOSMANOĞLU, F., ÖZGÜLSÜN, A., BAYRAKTAR, L., “Yağlama Yağları”, Mühendis ve Makina , Cilt.429, Sayı.35, s.26-31, Ankara (1995).
- [2] Mobil Madeni Yağlar Ortaklığı Firması’ndan 2 Haziran 1997’de Alınan Bilgiler.
- [3] KAUFMANN, A., “Oleochemicals-A Look at World Trend”, Inform, Vol.1, No.12, pp.1034-1048 (1990).
- [4] MARKLEY, K.S., Fatty Acids Their Chemistry, Properties, Production and Uses, Part 1, Robert E. Krieger Publishing Comp., Malabar, Florida, pp.34-213 (1983).
- [5] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Vol.8, pp.811-830, Interscience Publishers Division of John Wiley and Sons, New York (1965).
- [6] HAMMAND, E.G., The Raw Materials of the Fats and Oils Industry, Introduction to Fats and Oils Technology, American Oil Chemists’ Society, Illinois, pp.1-10 (1991).
- [7] Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4.Auflage, Band.11, s.525-539, Verlag Chemie, Weinheim-New York (1974).
- [8] SONNTAG, N.O.V., Bailey’s Industrial Oil and Fat Products, Vol.2, Fourth Edition, Interscience Publishers Division of John Wiley and Sons, New York, pp.113-127 (1982).

- [9] DEUEL, H.J., The Lipids, Interscience Publishers, Inc., New York, Vol.1, pp.8-76 (1951).
- [10] KAUFMANN, H.P., Analyse der Fette und Fettprodukte, Band I, Springer-Verlag, Berlin (1958).
- [11] SEZEN, Ü., Organik Kimya-Alifatik ve Aromatik Bileşikler, İTÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları: 135, İstanbul, s.234-247, 256-264 (1980).
- [12] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Vol.8, pp.313-356, Interscience Publishers Division of John Wiley and Sons, New York (1965).
- [13] MARKLEY, K.S., Fatty Acids Their Chemistry, Properties, Production and Uses, Part 2, Robert E. Krieger Publishing Comp., Malabar, Florida, pp.758-778 (1983).
- [14] MARKLEY, K.S., Fatty Acids Their Chemistry, Properties, Production and Uses, Part 5, Robert E. Krieger Publishing Comp., Malabar, Florida, pp.3536-3543 (1983).
- [15] FORMO, M.W., "Ester Reactions of Fatty Material", The Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol.31, pp.548-550 (1954).
- [16] ÖZGÜLSÜN, A., BAYRAKTAR, L., "Yağlama Yağları", Bitirme Tezi, İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul (1995).
- [17] NAEGELY, P.C., Environmentally Acceptable Lubricants, Seeds Oils for the Future (Editors : S.L. Mackenzie and D.C. Taylor), American Oil Chemists' Society, Illinois, pp.15-25 (1992).
- [18] MORTIER, R.M., Synthetic Base Fluids, Chemistry and Technology of Lubricants, Blackie Academic and Professional, London, pp.40-50 (1992).
- [19] THORPE, J.F., WHITELEY, M.A., Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, Fourth Edition, Longmans, Green and Co., London, Vol.9, pp.11-17, 23-24 (1965).

- [20] KARAOSMANOĞLU, F., “Alkollü Benzinlerin Alternatif Motor Yakıtı Olarak Değerlendirilmesi”, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (1990).
- [21] SAYIN, I., SUNAY, M., YILMAZ, A., “Füsel Yağlarının Oluşumu ve Eskişehir İspirto Fabrikasından Elde Edilen Füzel Yağının Tanımlanması”, TÜBİTAK Kimya Araştırma Bölümü, Yayın No. 135, Kocaeli (1984).
- [22] Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4.Auflage, Band.8, s.90-92, Verlag Chemie, Weinheim-New York (1974).
- [23] YEĞİN, S.Y., “Füsel Yağı Alkollerinden Asetik Esterlerin Elde Edilmesi Sürecinde Optimum Çalışma Şartlarının Tesbiti”, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (1993).
- [24] KARAOSMANOĞLU, F., İŞİĞİĞÜR, A., AKSOY, H.A., “Effects of a New Blending Agent on Ethanol-Gasoline Fuels”, *Energy and Fuels*, Vol.10, pp.816-820 (1996).
- [25] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Vol.2, pp.378, Interscience Publishers Division of John Wiley and Sons, New York (1965).
- [26] SZYDYWAR, J., “Ester Base Stocks”, *Journal of Synthetic Lubrication*, Vol.1, No.2, pp.153-169 (1984).
- [27] JANTZEN, E., “Origins of Synthetic Lubricants: The Work of Hermann Zorn in Germany, Part II Esters and Additives for Synthetic Lubricants”, *Journal of Synthetic Lubrication*, Vol 13, No.2, pp.113-128 (1996).
- [28] IHRIG, H., “Environmentally Harmless Lubricants in the Nineties”, *Tribologie und Schmierungstechnologie*, Vol.39, No.3, pp.121-125 (1992).
- [29] KENBEEK, D., VAN DER WAAL, G., “High Performance Ester-Based Two Stroke Engine Oils”, *Journal of Synthetic Lubrication*, Vol.8, No.2, pp.84-101 (1991).

- [30] RANGLES, S.I., WRIGHT, M., "Environmentally Considerate Ester Lubricants for the Automotive and Engineering Industries", *Journal of Synthetic Lubrication*, Vol.9, No.2, pp.145-161 (1992).
- [31] KOHASHI, H., "Application of Fatty Acid Esters for Lubricating Oil", *Proc-World Conf. Oleochem.*, pp.243-250 (1991).
- [32] MURR, T., "Comparison of Various Rapidly Biodegradable Lubricants", *Mineralöltechnik*, Vol.37, No.7 (1992).
- [33] AMUND, O.O., "Utilization and Degradation of an Ester-Based Synthetic Lubricant by *Acinetobacter Iwoffii*", *Biodegradation*, Vol.7, No.2, pp.91-95 (1996).
- [34] PRYDE, E.H., CARLSON, K.D., "Trends in Industrial Usage for Vegetable Oils", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol.62, No.5, pp.916-917 (1985).
- [35] BISHT, R.P., SIVASANKARAN, G.A., BHATIA, V.K., "Vegetable Oils as Lubricants and Additives", *Journal of Scientific and Industrial Research*, Vol.48, No.4, pp.174-180 (1989).
- [36] ANON, Papers from the Symposium for Trends in Industrial Usage for Vegetable Oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol.62, No.5, pp.916-942 (1985).
- [37] ROHR, O., "Sulfur: The Ashless Additive", *National Lubricating Grease Institute Spokesman*, Vol.58, No.5, pp.20-27 (1994).
- [38] ANON, "Oleochemicals in Lubricant Additives", *Industrial Lubrication and Tribology*, Vol.43, No.5, pp.3-8 (1991).
- [39] KULIEV, R.S., SHIRINOV, F.R., KULIEV, F.A., "Vegetable Oils as a Component of Lubricants Base", *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, No.3, pp.9-10 (1995).
- [40] VOELTZ, M., "Schmierstoffe auf Basis Natürlicher Rohstoffe", *Erdöl Erdgas Kohle*, Band.107, No.7-8, s.333-336 (1991).

- [41] KABUYA, A., BOZET, J.L., "Comparative Analysis of the Lubricating Power Between a Pure Mineral Oil and Biodegradable Oils of the Same Mean Iso Grade", *Tribology Service*, Vol.30, pp.25-30 (1995).
- [42] LAL, K., CARRICK, V., "Performance Testing of Lubricants Based on High Oleic Vegetable Oils", *Journal of Synthetic Lubrication*, Vol.11, No.3, pp.189-206 (1994).
- [43] PERMSUWAN, A., PICKEN, D.J., SEARE, K.D.R., FOX, M.F., "Engine Development and Test for Vegetable Oil Lubricant", *International Journal of Ambient Energy*, Vol.17, No.3, pp.157-161 (1996).
- [44] KRACHUN, A.T., MORAL, V.E., SVISHCHEVSKAYA, "Rheological, Wear Resistance and Anti Seizure Properties of Vegetable Oil Based Plastic Grease", *Soviet Journal of Friction and Wear*, Vol.12, No.5, pp.930-934 (1991).
- [45] THOMAS, P., SRIDHAR, S., KRISHNASWAMY, K.R., "Dielectric Liquid from Vegetable Origin Indian Beech Oil", *Proceedings of the Symposium on Electrical Insulating Materials*, pp.507-510, Tokyo, Japan (1995).
- [46] BASU, H.N., ROBLEY, E.M., NORRIS, M.E., "Preparation of Glycol Derivatives of Partially Hydrogenated Soybean Oil Fatty Acids and Their Potential as Lubricants", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol.71, No.11, pp.1227-1230 (1994).
- [47] NAPREEV, R.S., STRUK, V.A., "Study of Wear of Metals Lubricated by Vegetable Oil Tars Containing Additives", *Soviet Journal of Friction and Wear*, Vol.9, No.2, pp.111-114 (1988).
- [48] KAMMANN, K.P., PHILLIPS, A.I., "Sulfurized Vegetable Oil Products as Lubricant Additives", *Proc.of the Sym. on Trends in Industrial Usage for Vegetable Oils*, Dallas, USA, pp.917-923 (1984).
- [49] IVANOV, V.E., ZOLOTOVITSKII, Y.M., "Structurizing Lubricant Compositions Using Waste Products from the Processing of Vegetable Oils", *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, Vol.26, No.3, pp.171-173 (1990).

- [50] FELDMAN, D., BANU, D., HAWES, D., "Low Chain Esters of Stearic Acid as Phase Change Materials for Thermal Energy Storage in Buildings", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.36, no.3, pp.311-322 (1995).
- [51] KANARI, S., KOBAYASHI, M., YOKOTA, T., "Lubricating Oils for Hot Rolling Stainless Steel", *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08 27, 480* [96 27,480]. C.A. 124: 265405w (1996).
- [52] TERADA, S., OONISHI, T., "Lubricating Oil Compositions for Plastic Working", *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 07, 278, 582* [95, 278, 582]. C.A. 124 : 121843 q (1996).
- [53] TAKASHIMA, H., "Lubricating Oil Compositions", *Eur. Pat. Appl. EP 464, 491*. C.A. 116: 258903 p (1992).
- [54] STEINMEC, F., SZCZUREK, B., SETKOWICZ, B., BUCKO, J., "Lubricating Oil for Metal Working", *Pol. PL. 161, 795*. C.A. 123: 318553 f (1995).
- [55] KUPCHINOV, B.I., RODNENKOV, V.G., ERMAKOV, S.F., PARKALOV, V.P., "A Study of Lubrication by Liquid Crystals", *Tribology International*, Vol.24, No.1, pp.25-28 (1991).
- [56] GORDIENKO, F.S., KIRILENKO, A.V., KUZNICHENKO, B.V., MITROFANOV, V.I., SAFRONOVA, S.M., KUSHNIKOV, A.V., LITRIN, G.D., "Lubricant for Metallurgic Equipment", *U.S.S.R. SU 1, 723, 103*. C.A.119: 99708x (1993).
- [57] LANIK, I., KOMPRDA, B., SKRABALOVA, I., BELÍK, V., SOLTYZ, M., "Lubricant for Cold Drawing of Aluminum", *Czech. Cs 267, 226*. C.A. 119: 121050a (1993).
- [58] LIU, W., KLAUS, E.E., DUDA, J.L., "Vapor Phase Lubrication for Si₃N₄-on-Si₃N₄ and Steel-on- Si₃N₄ at High Temperature"; *Mocaxue Xuebao*, Vol.15, No.2, pp.160-164, C.A.123:291314q (1995).
- [59] COLCLOUGH, T., REEVE, P., "Lubricating Oil Anti-Wear Additives", *Brit . UK. Pat. Appl. GB 2, 288, 318* C.A. 124: 121835p (1996).

- [60] ZAIDAN, M., DOMENECH, S., GILOT, B., "Continuous Esterification Process of Oleic Acid by Different Alcohols", *Entropie*, No.129, pp.62-68 (1986).
- [61] UNNITHAN, V.R., TIWARI, K.K., "Kinetics of Esterification of Oleic Acid and Mixtures of Fatty Acids with Methanol Using Sulphuric Acid and p-Toluenesulphonic Acid as Catalysts", *Indian Journal of Technology*, Vol.25, pp.477-479 (1987).
- [62] KAMAL, F.H., EBAID, A.R., BARAKAT, A.M., ABOUL-MAGD, A.S., "Esterification of Some Organic Acids with i-propanol Catalyzed by Cation Exchange Resin: Styrene-Butadiene-Phenol-Formaldehyde", *Asian Journal of Chemistry*, Vol.3, No.1, pp.92-98 (1991).
- [63] SANCHEZ, N., COTERON, A., MARTINEZ, M., ARACIL, J., "Kinetic Analysis and Modelling of the Esterification of Oleic Acid and Oleyl Alcohol Using Cobalt Chloride as Catalyst", *Indian Engineering-Chemistry Resources*, Vol.31, No.8, pp.1895-1988 (1992).
- [64] OKAMOTO, K., YAMAMOTO, M., OTOSHĪ, Y., SEMOTO, T., YANO, M., TANAKA, K., KĪTA, H., "Pervaporation-aided Esterification of Oleic Acid", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.26, No.5, pp.475-481 (1993).
- [65] OKAMOTO, K., YAMAMOTO, M., NODA, S., SEMOTO, T., OTOSHĪ, Y., TANAKA, K., KĪTA, H., "Vapor-Permeatio-Aided Esterification of Oleic Acid", *Indian Engineering-Chemistry Resources*, Vol.33, No.4, pp.849-853 (1994).
- [66] EL-NOAMANY, H.M., SHAHEEN, H.A., EL-KENAWY, O.S., ZAHER, F.A., "Esterification of Oleic Acid with Isobutanol Using Sulphuric Acid and Amberlite IR-120 Resin as Catalyst", *Modelling Measurement Control*, C.1994, Vol.43, No.2, pp.27-35, C.A. 122:136627e (1995).
- [67] THOMAS, P., SRIDHAR, S., KRISHNASWAMY, K.R., "Synthesis and Evaluation of Oleic Acid Esters as Dielectric Liquids", *Proc. of the 1996 IEEE International Sym. on Electrical Insulation*, Piscataway, NJ, USA, pp.565-568 (1996).

- [68] ERCİYES, A.T., DANDİK, L., KABASAKAL, O.S., "The Kinetics of the Esterification Reaction Between Castor Oil and Oleic Acid", *Journal of American Oil Chemists' Society*, Vol.68, No.9, pp.639-641 (1991).
- [69] ERDEM-ŞENATALAR, A., ERENCEK, E., TÜTER, M., ERCİYES, A.T., "Effects of Lewis Acid Catalysts on the Esterification Kinetics of Castor Oil with Oleic Acid", *Journal of American Oil Chemists' Society*, Vol .71, No.9, pp.1035-1037 (1994).
- [70] GÜNER, F.S., SİRKECİOĞLU, A., YILMAZ, S., ERCİYES, A.T., ERDEM-ŞENATALAR, A., "Esterification of Oleic Acid with Glycerol in the Presence of Sulfated Iron Oxide Catalyst", *Journal of American Oil Chemists' Society*, Vol.73, No.3, pp.347-351 (1996).
- [71] MERT, S., DANDİK, L., AKSOY, H.A., "Production of Glycerides from Glycerol and Fatty Acids by Native Lipase of *Nigella Sativa* Seed", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol.50, pp.333-342 (1995).
- [72] WELSH, F.W., WILLIAMS, R.E., "Lipase-Mediated Production of Flavor and Fragrance Esters from Fusel Oil", *Journal of Food Science*, Vol.54, No.6, pp.1565-1568 (1989).
- [73] KHEDR, M.A., EL-ZANATI, E.M., "Engineering Aspects of Fusel Oil Esterification. Part I. Reaction Optimum Conditions", *Transactions Egyptian Society Chemical Engineering*, Vol.16, no.2, pp.89-101 (1990).
- [74] EL-ZANATİ, E.M., KHEDR, M.A., "Engineering Aspects of Fusel Oil Esterification. Part II. Chemical Reaction Kinetics", *Transactions Egyptian Society Chemical Engineering*, Vol.17, No.1, pp.67-83 (1991).
- [75] AL-MANSİ, N.M., KHEDR, M.A., EL-ZANATİ, E.M., "Purification of Esterified Fusel Oil by Extraction of Acetic Acid", *Modelling Measurement Control*, C 1994, Vol.46, No.4, pp.57-63, C.A. 123 : 116143m (1995).

- [76] KHEDR, M.A., AL-MANSİ, N.M., EL-ZANATİ, E.M., "Noncatalytic Esterification of Industrial Alcoholic Waste, Modelling Measurement Control, C 1994, Vol.46, No.4, pp.51-56 C.A. 123: 59430B (1995).
- [77] ÖZCAN-TAŞPINAR; Ö., "Türkiye Kökenli Pirina Yağının Füzel Yağı ile Alkolizi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (1984).
- [78] ERCİYES, A.T., ÖZCAN, Ö., CİVELEKOĞLU, H., "Türkiye Kökenli Pirina Yağının Füzel Yağı ile Alkolizi", 2.Ulusal Kimya Sempozyumu, Ankara (1985).
- [79] KAHRAMAN, İ., "Alternatif Dizel Yakıtı Olarak Pirina Yağının Değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (1987).
- [80] AKSOY, H.A., KAHRAMAN, İ., KARAOSMANOĞLU, F., CİVELEKOĞLU, H., "Evaluation of Turkish Sulphur Olive Oil as an Alternative Diesel Fuel", Journal of American Oil Chemists' Society, Vol.66, No.6 (1988).
- [81] GOTO, S., TAKEUCHI, M., MATOUQ, M.H., "Kinetics of Esterification of Palmitic Acid with Isobutyl Alcohol on Ion-Exchange Resin Pellets", International Journal of Chemical Kinetics, Vol.24, no.6, pp.587-592 (1992).
- [82] KALE, V., SUBBARAO, R., LAKSHMINARAYANA, G., RAO, M.B., "Studies on Kinetics and Preparation of C₃₆ Dimer Acid Esters", Journal of American Oil Chemists' Society, Vol.68, No.8, pp.583-584 (1991).
- [83] TKALZ, B., BUDNER, Z., KLIMIEC, J., MORAWIEC, B., KOLODENNY, R., "Method of Obtaining Esters of Monohydroxylic Alcohols", Pol. PL.162, 571. C.A.123:160103b (1995).
- [84] VIRANI, M.A., SHITOLE, A.D., MAYADEO, M.S., "Preparation of Isopropyl Esters from Fatty Acids, Refined Oils and Minor Oils", Journal of Oil Technology, Vol.32, No.2, pp.35-38 (1991).

- [85] SUGITA, T., MATSUI, K., "Lubricant for Low-Temperature Press Molding of Aluminum or Aluminum Alloys and Method for Press Molding", Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 06, 304, 688 [94,304,688] C.A. 122: 112397d (1995).
- [86] Annual Book of ASTM Standarts, Vol.06.03, pp.284-286 (1981).
- [87] PAQUOT, C., HAUTFENNE, A., Standart Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1987).
- [88] RANNY, M., Thin-Layer Chromatography with Flame Ionization Detection, D.Reidel Pub. Comp., Prague, pp. 74-77 (1987).
- [89] DANDIK, L., ARIÖĞLU, G., AKSOY, H.A., "The Enzymatic Hydrolysis of Used Frying Oil by Native Lipase", Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol.42, pp.119-126 (1993).

ÖZGEÇMİŞ

Aykut Özgülsün, 1972 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Erenköy İlkokulu'nda, orta öğrenimini ise, Cağaloğlu Anadolu Lisesi'nde tamamladı. İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1995 yılında mezun oldu. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı, halen tez aşamasındadır.

