

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PAMUK TOHUMU YAĞININ YENİ BİR YÖNTEMLE

YÖNLENDİRİLMİŞ İNTERESTERLEŞMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim.Müh. Metin ŞENGÜL

39230

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Ocak 1993

Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Şubat 1993

Tez Danışmanı : Y.Doç.Dr. Cahit KARAKAYA

Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. Tuncer ERCİYES

Doç.Dr.D.Ali ŞAŞMAZ

ÖNSÖZ

Bu çalışmada pamuk tohumu yağının, yeni bir yöntemle yönlendirilmiş interesterleşmesinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bana böyle bir konuda çalışma imkanı veren ve karşılaştığım her türlü sorunun çözümünde ilgi ve alakasını benden esirgemeyen

Sayın Hocam Yrd.Doç.Dr. Cahit KARAKAYA'ya
ve

Doç.Dr. Tuncer ERCİYES

başta olmak üzere, çalışmalarımda bana yardımcı olan Kimya Yük.Müh. Seniha GÜNER, Kimya Yük.Müh.O. Sermet KABASAKAL, Dr. Melek ERİM ve Kimya Yük.Müh. Perviz SAYAN'la birlikte tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı Elemanlarına, ayrıca tahsil hayatım boyunca beni destekleyen aileme ve daima yakın ilgilerini gördüğüm tüm arkadaşlarıma, tezimi daktilo eden sayın Zekiye GÜNDOĞMUŞ'a içtenlikle teşekkürler etmeyi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
ÖZET	iv
SUMMARY	v
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK ÇALIŞMALAR	2
2.1. Yağlar Hakkında Genel Bilgi	2
2.2. Gliseridler	2
2.2.1. Triglisericidler	3
2.2.2. Mono ve Diglisericidler	4
2.3. Yağ Asitleri	5
2.3.1. Doymuş Yağ Asitleri	6
2.3.2. Doymamış Yağ Asitleri	6
2.4. Gliserid Olmayan Komponentler	8
2.5. Yağların Sınıflandırılması	9
2.6. Pamuk Çiğidi (Tohumu) Yağı	10
2.6.1. Çiğidin Bileşimi	11
2.6.2. Yağın Elde Edilmesi	11
2.6.3. Çiğit Yağının Özellikleri	14
2.7. Yağ ve Yağ Asitleri Reaksiyonları	14
2.7.1. Esterleşme Reaksiyonu	15
2.7.2. Interesterleşme	16
2.7.2.1. Transesterleşme	17
2.7.2.2. Yönlendirilmiş Interesterleşme	19
2.8. Eriyikten Kristalizasyon	20
2.8.1. Mevcut Bilinen Prosesler	21
2.8.2. Kontrollü Soğutma Prosesleri	23
2.8.3. Tabaka Büyüme Hızının Ölçülmesi	25
2.9. Literatürde Yapılmış Çalışmalar	28
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler	30
3.2. Deney Düzenegi	31
3.3. Deneyin Yapılışı	31
3.4. Kullanılan Analiz Yöntemleri	33
3.5. DeneySEL Sonuçlar	34
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	43

ÖZET

Yağlar, kullanım alanı olarak önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle yağ ve yağ asitleri reaksiyonlarında önem kazanmaktadır. Bu çalışmada trigliserid yağlarda, yönlendirilmiş interesterleşme reaksiyonu incelenmiştir. Interesterleşme reaksiyonu bir yağın veya yağ asiti esterinin alkoller, yağ asitleri veya diğer esterlerle yeni bir ester vermek üzere yağ asidi gruplarının yer değiştirmesiyle oluşan bir reaksiyondur.

Bu çalışmada yağ olarak rafine edilmiş pamuk yağı kullanılmıştır. Pamuk yağı aynı iyod değerine sahip diğer yağlar içerisinde, doymuş yağ asiti içeriği bakımından daha zengin olduğu için seçilmiştir. Interesterleşme reaksiyonu inert bir ortamda sodyum metoksit katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir.

Interesterleşme reaksiyonu yürütülürken, katı yağ fraksiyonlarının reaksiyon ortamında oluşturulan düşük sıcaklıktaki bir yüzey üzerinde toplanması ve bu şekilde interesterleşme reaksiyonunun yönlendirilmesi amaçlanmıştır. Soğutma çubuğu kullanılarak ve zaman zaman katı yağ fraksiyonlarının uzaklaştırılmasıyla, reaksiyon sonunda elde edilen katı ve sıvı yağların iyod değerleri tespit edilmiştir. Aynı koşullarda katı yağ fraksiyonlarını uzaklaştırmadan reaksiyon tekrarlanmıştır. Buradan elde edilen sonuçlara göre ortamdan katı yağ fraksiyonlarının uzaklaştırılmasının reaksiyon üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir.

A NEW METHOD FOR DIRECTED INTERESTERIFICATION OF COTTONSEED OIL

SUMMARY

Fats and oils are water-insoluble substance of plant or animal origin. The word fat is ordinarily used to refer to triglycerides structurally, a triglyceride is the condensation product of one molecule of glycerol with three molecules of fatty acids to yield three molecules of water and one molecule of triglyceride.

When the three fatty acids are the same, the product is a simple triglyceride; when they are different, it is a mixed triglyceride. Monoglycerides and diglycerides contain only one or two fatty acids, respectively, and consequently have two or one free hydroxyl groups.

The naturally occurring fatty acids are in general normal monobasic aliphatic compounds, consisting of a single carboxyl group attached to the end of a straight hydrocarbon chain with some exceptions, most fatty acids found in nature contain an even number of carbon atoms. The individual acids differ from one another primarily in the number of carbon atoms in their chains, and the number and position of the ethylenic linkages or double bonds between the carbon atoms. Those fatty acids in which all carbon atoms in the chain contain 2 hydrogen atoms and thus contain no double bonds are termed saturated. The fatty acids which contain double bonds are termed unsaturated. The degree of unsaturation of an oil depends upon the average number of double bonds in fatty acids. The more common fatty acids are usually referred to by a trivial name such as lauric, palmitic, or oleic.

The chemical reactions of fats and fatty acids that are important. Because they are employed in the manufacture of commercial products. Unlike most edible materials, fats and oils suffer relatively little spoilage or, deterioration from bacterial action. Most of the damage incurred by fats in storage is the result of atmospheric oxidation. For this reason, particular attention will be given to the reaction occurring between fats and the oxygen in the air.

The term "interesterification" refers to that class of reactions in which a fat or other material composed of fatty acid esters is caused to react with fatty acids, alcohols or other esters with the interchange of fatty acid groups, to produce a new esters.

Thus the reaction of an ester with an acid is called "acidolysis" the reaction of an ester with an alcohol is called "alcoholysis" and the reaction of one ester with another is "ester interchange" or "transesterification".

Interesterification can change the composition and properties of a fat, simply by changing the arrangement of the different fatty acid radicals in the triglyceride molecules. Of the many possible arrangements, the one corresponding with completely random distribution of the fatty acid radicals is always approached when a given fat is interesterified by the processes previously known, in completely molten condition. In contrast, the method of directed interesterification at temperatures low enough to cause fractional crystallization.

In the study we use transesterification reaction. The reaction between two esters to produce two other esters was described by Friedel and Crafts in 1865, but has not been used as much as alcoholysis. The same general principles apply, as to reversibility of the reaction and means for driving the reaction to completion. Without a catalyst, a reaction time of several hours at temperatures above 250°C is required to bring two typical esters to equilibrium. Acid, alkaline or metal catalysts are used. Tin compounds, especially stannous hydroxide have been mentioned frequently as catalysts. More effective at lower temperatures are the acid catalysts such as sulfuric acid and sulfonic acids; and especially the alkaline catalysts such as sodium alkoxide. With an alkaline catalyst, ester-ester interchange can be carried out at temperatures as low as 0°C.

Acid value of triglycerides must be less than 1%. Because the free fatty acids in glycerides can destroy the alkaline catalyst. It is essential that no water be present to form soap and the catalyst be rapidly dispersed through the reaction mixture immediately after it is added.

The process of directed interesterification as developed by Eckey is far more versatile than random rearrangement; By conducting rearrangement and at the same time continuously removing the trisaturated glycerides that are formed (by crystallization); it is possible to concentrate the saturated acids in a fat largely into a trisaturated glyceride fraction.

In this study we use cottonseed oil as a triglyceride in the reactions. Cottonseed oil a by product of the growing of cotton, is one of the most important edible oils in the world cottonseed oil is used in the preparation of shortenings and margarines and as a cooking and salad oil. Crude cottonseed oil, derived largely from the seeds of the plants. *Gossypium hirtusutum* (American) or *Gossypium barbadense* (Egyptian), has a strong characteristic flavor and odor and a dark, reddish brown color from the presence of highly colored material extracted from the seed. The whole seed contains 15-24%

oil and the kernel about 30-38%, most of the oil is obtained by pressing, but solvent extraction methods are becoming increasingly important. The free fatty acid, content and general quality of cottonseed oil depend to a considerable extent upon the weather prevailing during the time that the cotton stands in the field after coming to maturity

Cottonseed oil contains more saturated fatty acids than most oils of an equivalent iodine number. Hence its titer is high and the itself will become partially solidified upon storage at temperatures below 10°C to 15.5°C. Cloud and Pour points at refined cottonseed oil by the ASTM method are about 0.5°C to 3°C and -3.8°C to -1.1°C respectively.

Characteristics and approximate compositions of cottonseed oils are shown Table (1) and (2).

Table-1 Characteristics of refined cottonseed oil.

Specific gravity at 25°C	0.916-0.918
Refractive index at 25°C	1.468-1.472
Iodine number	99-103
Saponification number	189-198
Free fatty acids (as oleic), %	not over 0.25

Table-2 Fatty acid composition of cottonseed oil.

Fatty acids, wt. %	Range of values
Myristic acid	0.5-1.5
Palmitic acid	20-23
Stearic acid	1-3
Oleic acid	23-35
Linoleic acid	42-54
Arachidic acid	0.2-1.5

In this study solid fat fractions separated by crystallization. The principle of separation by progressive freezing is based on the phase change liquid/solid. A binary or a multi component liquid mixture is crystallized on a cooled surface. The cooled surfaces are in most cases tubes.

In order to control the separation process it is necessary to control the dominant parameters of the process. Besides the physical properties of the material the growth rate of the crystal layer is the dominant parameter influencing the purity and the main parameter influencing the yield of product. The growth rate itself is

influenced by several parameters such as cooling rate of the surface, physical properties of the substances, volume flow rate and flow regime, feed concentration and temperature. If parameters like volume flow conditions, feed conditions of temperature and concentration are constant, the growth rate is directly proportional to the cooling rate of the crystal layer.

The growth rate of the layer is rather different compared to the growth rates of a single crystal. The cumulative growth rate in one dimension of a group of single crystals will add up to the layer growth rate. There is a linear relation between cooling rate of the cooled surface and the growth rate of the crystal layer V_w . Starting from this relation it is possible to define a factor, which describes irregularities in the growth rate occurring in industrial crystallization processes. These irregularities have an important, mostly negative, influence on the purity of the product. Among other reasons the metastable zone of the fluid and unknown impurities in ppm concentration ranges are their explanations. The irregularities of the growth rate can be qualified by a growth rate deviation here defined to:

$$d_v = \frac{V_{w,real}}{V_{w,ideal}}$$

The so called ideal growth rate of the crystal layer $V_{w,ideal}$ can be a calculated one, or can be found by several reproducible experiments. The actually measured growth rate of crystal layer $V_{w,real}$ includes all possible irregularities. The growth rate deviation d_v defined in that way has in most cases a value greater than one, because irregularities normally lead to a higher growth rates. For example irregularities in growth can lead to more liquid inclusions in the crystal layer and therefore to a larger volume but less purity of the crystal layer.

In this study collection of the solidified fat fraction on a surface of low temperature held in the reaction medium during the interestification reaction was aimed. The reaction would be directed by this way.

In order to prevent the reversion of the reaction, the portions collected on the cold surface were taken in definite periods. Reaction was also carried out without cold surface and the effect of removal of solidified fat fractions from the medium on the properties of solid and liquid fats was investigated.

In the case of using cold surface the iodine value of the solid fat portion obtained from the reaction by removal of solid fat fraction time by time was found as 95.6 and iodine value of liquid fat portion was found as 105.4. Under the same conditions iodine value of solid portion was found as 103.1 without removal of solid fat fractions. This shows that removal of solid fat fractions from the medium during the reactions effected the reaction.

However this effect was limited because cold surface area was not large enough to collect the obtained solid portion. It was concluded that a more effective separation of the solid and liquid fat fractions could be achieved by enlarging the cold surface area and design of a more convenient experimental apparatus by further studies.



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yağların kullanım alanı çok geniştir. Bu nedenle yağ ve yağ asitleri reaksiyonları da önem kazanmaktadır. Interesterleşme reaksiyonu da bunlardan biridir. Bu çalışmada interesterleşme reaksiyonu yürütülürken katı yağ fraksiyonlarının reaksiyon ortamındaki soğuk bir yüzeyde toplanmasına çalışılarak, interesterleşme reaksiyonunun yönlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu şekilde doymuş ve doymamış yağ fraksiyonları ayrılarak, farklı özelliklere sahip yağlar elde edilmeye çalışılmıştır.

Reaksiyonlarda rafine pamuk yağı kullanılmıştır. Pamuk yağı, pamuk tarımının bir yan ürünüdür. Pamuk yağı, pamuk tohumlarından presleme veya ekstraksiyon gibi yöntemlerle elde edilir. Elde edilen yağın, yenilebilir olması gibi, daha kullanışlı bir hale getirmek için rafinasyon işlemi uygulanır. Bu çalışmada pamuk yağı, aynı iyod değerine sahip yağlar içerisinde daha fazla doymuş yağ asiti içerdiği için seçilmiştir.

Interesterleşme reaksiyonu katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan deney düzeneğinde reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, soğutma çubuğu sıcaklığı gibi parametreler değiştirilerek, bunların reaksiyona etkileri incelenmiştir. Ayrıca katı yağ fraksiyonlarının reaksiyon karışımından uzaklaştırılmasının reaksiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. TEORİK ÇALIŞMA

2.1. Yağlar Hakkında Genel Bilgi [1, 2]

Yağlar, suda çözünmeyen bitki ve hayvan kökenli maddeler olup; ana komponenti trigliseridlerdir. Trigliserid yağlar, yağ asitlerinin gliserinle meydana getirdiği esterlerdir. Ayrıca petrol rafinasyonu ile sentetik olarak elde edilen yağlar mevcuttur.

Yağlarda ana komponent olan trigliseridlerin yanında çok az miktarda başka maddelerde bulunur. Bunların başlıcaları: vitaminler, pigmentler, antioksidantlar, serbest yağ asitleri ve hidrokarbonlardır.

Yağ olarak, aynı anlamda, bilhassa yabancı literatürde "fat" ve "oil" kelimeleri kullanılmaktadır. Fat kelimesi normal sıcaklıkta katı veya yarı katı trigliseridler için, oil kelimesi ise aynı şartlar altındaki sıvı trigliseridler için kullanılır. Bu iki kelime arasında kesin bir ayırım yapılmaz. Katı veya sıvı olmanın önemli olmadığı durumlarda birbirlerinin yerine kullanılabilirler.

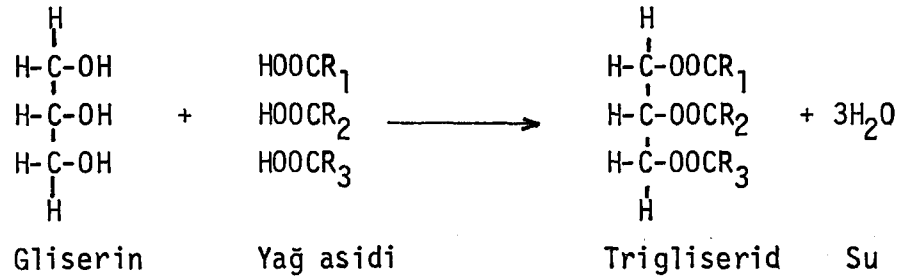
2.2. Gliseridler [1]

Gliseridler yapılarına göre üç gruba ayrılır.

1. Monogliseridler
2. Digliseridler
3. Trigliseridler

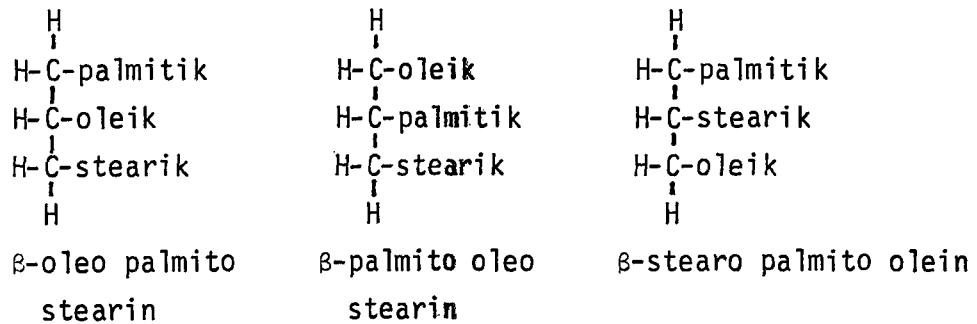
2.2.1. Trigliseridler

Yapı olarak bir trigliserid, bir molekül gliserin ile üç molekül yağ asidinin bir kondensasyon ürünüdür.

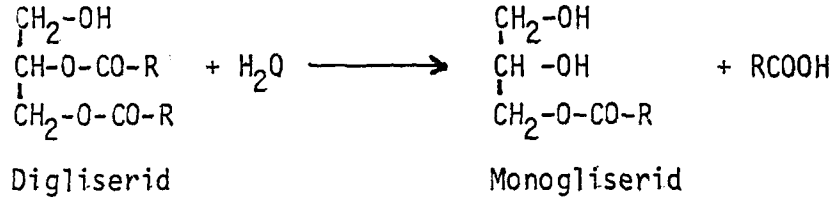


Yağ asitleri aynı olduğu zaman ürün basit bir trigliseriddir. Yağ asitleri farklı ise bu bir karışık trigliseriddir. Basit trigliseridler gliserin ve yağ asidinden kolaylıkla hazırlanabilir. Fakat bilinen yapıdaki karışık trigliseridler sadece özel metodlarla elde edilir.

Karışık trigliserid, üç farklı yağ asidi içerir. Üç izomerik yapıya sahiptir.



Karışık bir trigliserid iki farklı yağ asidi içeriyorsa dört izomerik yapıya sahiptir.



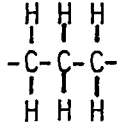
2.3. Yağ Asitleri [1,2,3]

Bir trigliserid molekülünün gliseril kısmının (C_3H_5) moleküler ağırlığı 41'dir. Yağ asidi radikalleriyle (RCOO) birleşmiş trigliseridlerin moleküler ağırlıkları yağın cinsine göre 650 den 970 e kadar değişir. Böylece yağ asidi, bir molekülün toplam ağırlığının %94 ü ile %96 sı arasında bir kısmını teşkil eder.

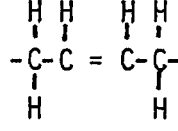
Yağ asidi, molekül ağırlığı olarak gliserid molekülünün büyük bir oranını teşkil etmesiyle birlikte, buna ilave olarak reaktif kısımların da yağ asidi radikalleri üzerinde olması sebebiyle, bir yağın fiziksel ve kimyasal özellikleri, bünyesinde içerdiği yağ asitlerinin özelliklerine bağlıdır.

Doğal olarak bulunan yağ asitleri, genellikle içerdiği tek karbonil grubu, düz hidrokarbon zincirinin sonuna bağlı maddelerdir. Bazı istisnalar dışında bunların hepsi çift sayıda karbon atomu içerirler. Her bir yağ asidinin, bir diğerinden farkı, zincirdeki karbon atom sayısı ve eğer varsa karbon atomları arasındaki çift bağların yeri ve sayısıdır.

Yağ asitlerindeki hidrokarbon zincirinde, tüm karbon atomları iki hidrojen atomu içeriyorsa, bu zincirde hiç çift bağ bulunmaz. Bu çeşit yağ asitleri doymuş yağ asitleridir. Eğer yağ asitleri çift bağ içeriyorlarsa bunlar doymamış yağ asitleri olarak adlandırılır. Bir yağdaki doymamışlık derecesi yağ asidindeki ortalama çift bağ sayısına bağlıdır.



Bir doymuş asit
karbon zinciri



Bir doymamış asit
karbon zinciri

2.3.1. Doymuş Yağ Asitleri

Doymuş yağ asitleri $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ genel formülüyle gösterilirler. Erime noktaları karbon sayısı arttıkça artar.

Yağlarda en çok rastlanan doymuş yağ asitleri şunlardır.

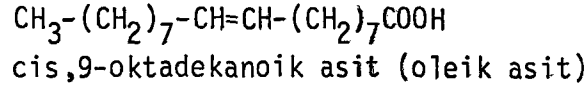
Adı	Formül	Erime Noktası (°C)
Miristik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	54,4
Palmitik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	62,9
Stearik asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	69,6

2.3.2. Doymamış Yağ Asitleri

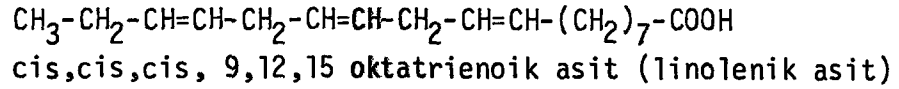
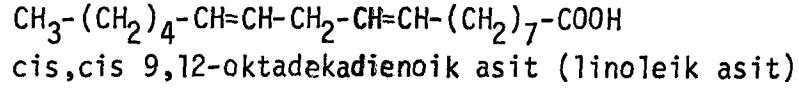
Doymamış yağ asitleri 5 grupta incelenebilir.

- 1) Tek çift bağ içeren yağ asitleri
- 2) Birden fazla çift bağ içeren yağ asitleri
- 3) Asetilenik bağ içeren yağ asitleri
- 4) Fonksiyonel grup içeren yağ asitleri
- 5) Alisiklik yağ asitleri

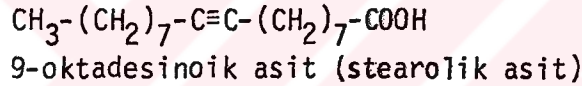
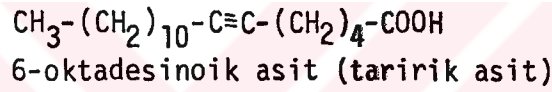
Tek çift bağ içeren yağ asitleri, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ genel formülü ile gösterilebilirler. Çift bağların verdiği katılma reaksiyonları (H_2 , Halojen katılması) karakteristiktir. En önemli tek çift bağ içeren yağ asidi oleik asittir.



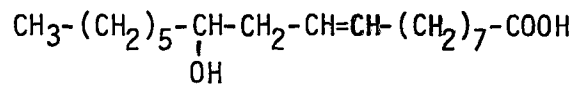
Birden fazla sayıda çifte bağ içeren yağ asitlerinin, en önemlileri linoleik asit ve linolenik asittir.



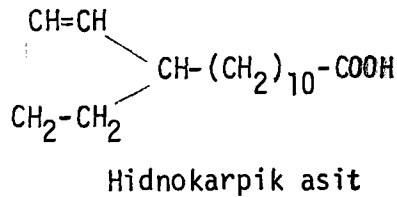
Asetilenik bağ içeren yağ asitlerine taririk ve stearolik asit örnek verilebilir.



Fonksiyonel grup içeren yağ asitlerine, hint yağında bulunan ve bir hidroksil grubu içeren risinoleik asit örnek verilebilir:



Alisiklik asitlerde ise molekül ucunda siklopentan halkası mevcuttur. Örnek olarak hidnokarpik asit verilebilir.



2.4. Gliserid Olmayan Komponentler [2]

Yağlarda gliseridlerden başka, çok daha az miktarlarda başka maddelerde bulunur. Ham yağda bunların oranı %5'i geçmez. Bunlar esas olarak şunlardır.

- | | |
|-------------------|--------------------------|
| 1) Fosfatitler | 6) Pigmentler |
| 2) Steroller | 7) Anti oksidantlar |
| 3) Vitaminler | 8) Serbest yağ asitleri |
| 4) Yağ alkolleri | 9) Koku ve tad maddeleri |
| 5) Hidrokarbonlar | |

-Fosfatitler: Bunlar gliserinin 2 molekül yağ asidi ve 1 molekül fosforik asid ile yaptığı esterlerdir. Fosforik asit, kolin ve etanolamin gibi azotlu maddelerle birleşmiş haldedir. Fosfatidler en fazla soya ve mısır yağlarında (%2-3) bulunur. En önemli fosfatit lesitin'dir.

-Steroller: Yağların sabunlaşmayan maddelerinin büyük bir kısmını steroller oluşturur. Hayvansal yağlarda sadece kolesterol, bitkisel yağlarda ise en çok β -sitosterol ve stigmasterol bulunur.

-Vitaminler: A, D, E vitaminlerinin en önemli kaynakları yağlardır. Özellikle tereyağı ve balık yağları, A ve D vitaminleri bakımından zengindirler.

Yağ alkolleri: Gerek serbest halde, gerekse yağ asitleriyle ester halinde (vakslar) bulunurlar.

-Hidrokarbonlar: Bir çok yağlarda %0,1-1 miktarında doymuş ve doymamış hidrokarbonlar bulunur. Bunlarda yağın sabunlaşmayan maddelerini oluştururlar. En çok rastlanan hidrokarbon squalen'dir ($C_{30}H_{50}$)

-Pigmentler: Yağlara sarıdan kırmızıya kadar değişen renkleri veren, yüksek doymamışlığa sahip çok sayıda konjuge çift bağ içeren karotenoidler'dir. Zeytin yağı ve soya yağı gibi yağlarda klorofil bulunmaktadır.

-Antioksidanlar: Bitkisel yağlar, atmosferik oksidasyona ve bunun sonucu olan acılaşmaya engel olan bazı antioksidan maddeleri, çok düşük miktarlarda (%0,05-0,25) içerir. Hayvansal yağlarda genellikle antioksidanlar bulunmaz. Bitkisel yağlarda en çok rastlanan antioksidanlar, tokoferollerdir. Bunlar aynı zamanda E vitamini'nin kaynağıdır.

-Serbest yağ asitleri: Ham yağlarda, trigliseridlerin enzimatik hidrolizi sonucunda oluşan bir miktar serbest yağ asitleri bulunur.

2.5. Yağların Sınıflandırılması [2]

Yağlar, doymamışlık derecelerine, ve buna bağlı olarak kuruma veya polimerizasyon özelliklerine göre sınıflandırma yapılırken, iyod sayıları temel olarak alınır. İki veya daha fazla sayıda çift bağ içeren yağ asitlerinin miktarı ne kadar fazla ise yağın iyod değeri de o kadar yüksek ve dolayısıyla yağın kuruma özelliği o kadar iyi olur. Buna göre yağlar iyod değerlerine göre 3 grupta toplanabilir.

- 1- Kurumayan yağlar: İyod değeri 90'dan daha küçüktür. Örneğin zeytinyağı (iyod değeri 80).
- 2- Yarı kuruyan yağlar: İyod değeri 90-130 arasındadır. Örneğin ayçiçek yağı (iyod değeri 130) yarı kuruyan bir yağdır.
- 3- Kuruyan yağlar: İyod değeri 130'dan büyüktür. Örnek olarak keten yağı kuruyan bir yağdır. (iyod değeri 170-180)

2.6. Pamuk Çiğidi (Tohumu) Yağı [4]

Pamuk çiğidi yağı, Malvaceae familyasından *Gossypium hirsutum* (Amerika) veya *Gossypium barbadense* (Mısır)'nin tohumlarından (çigit) elde olunur. Bilindiği gibi pamuk tarımı ve özellikle pamuk lifi ihracatı yurt ekonomisinde büyük rol oynar. Yağını elde ettiğimiz pamuk çiğidi, pamuk tarımının bir yan ürünüdür.

Pamuk tarımı, yurdumuzda Akdeniz ve Ege bölgelerimizin ve daha ziyade sulanan kısımlarında yapılır. Yurdumuzda elde olunan pamuk ve dolayısıyla çiğidin %92 kadarı, bu iki bölgede üretilir. Ülkemizde başlıca üç Amerikan çeşidi yetiştirilmektedir. Bunlardan "Delta-pine 15/21" Çukurovada; "Caroline Queen" in tamamı Çukurova'da ve nihayet "coker 100 A/2" ise, Ege bölgemizde yetiştirilmektedir [5]. Yapılan ıslah çalışmaları sonunda, bu çeşitlerin yurdumuz bölgelerine uyumları sağlanmış ve bunlar, Amerika'dan getirilen orijinal tohumlara nazaran daha verimli hale gelmişlerdir.

1975-80 yılları arasındaki pamuk tarımı ve çigit üretim durumumuz Tablo 2-1 de gösterilmiştir.

Buna göre yılda ortalama olarak 795.000 ton pamuk çiğidi elde ediyoruz. Pamuk çiğidi bu nedenle, belli başlı bitkisel yağ kaynaklarımızdandır.

Pamuk çiğidi yağı yurdumuzda nispeten yenidir. Pamuk yağı işleyen ilk tesis Adana'da 1924 yılında kurulmuştur. Bu tesiste yağ basit hidrolik preslerle elde ediliyordu. Pamuk yağı üretiminin gelişmesi ve modern ekstraksiyon tesislerinin kurulması, 1948-1958 yılları arasında olmuştur.

Pamuk yağı üretimi için yurdumuzda toplam 1.695.500 ton/yıl kapasiteli 50 işletme vardır. Bunlardan 15 adedi modern ekstraksiyon (kapasitede 861.500 ton/yıl), 12 adedi modern presleme (kapasite

337.500 ton/yıl) yöntemlerini uygulamaktadırlar [6] .

2.6.1. Çiğitin Bileşimi

Tablo 2-2 de yurdumuzdaki çiğidlerin bileşimleri verilmiştir. Karşılaştırmayı sağlamak amacıyla tabloya yabancı çiğitlere ait rakamlarda ilave edilmiştir.

Tablodanda görüldüğü gibi çiğit, yağ bakımından zengin bir ham madde değildir. Bugün de çiğidin ekstraksiyonla yağ verimi ortalama olarak %14-15 olarak kabul edilmektedir. Buna rağmen bugün çiğit, Dünya'nın en önemli yağ hammaddelerinden biridir.

2.6.2. Yağın Elde Edilmesi

Kabuklu bir tohum olması nedeniyle çiğidin yağa işlenmesi diğer yağlı tohumlarınkine benzer. Ancak pamuk çiğidi üzerinde kalan ve linter adı verilen kısa pamuk liflerinin çiğitten alınması gerekir. Linteri iki aşamada ayıran makinalarda, çiğit ağırlığının %9'u oranında linter pamuğu elde edilir. Bu oran, tek aşamada linteri ayıran makinalarda daha düşüktür. Yatay durumda bir silindirden ibaret olan linter makinası içinde, döner durumda destereleli diskler bulunur.

Linterinden ayrılan çiğitler kırılır, kabuklarından kısmen veya tamamen ayrılır, ezilir, 100-105 derecede pişirilir, preslenir. Modern presler, küspede %4-5, ilkel presler ise %8-10 yağ bırakır.

Şayet preslemeden sonra ekstraksiyon yapılacaksa, o zaman küspe, içinde %15 yağ kalacak şekilde sıkılır, kırılır, ısıtılır ve ekstraktörlere verilir. Ekstraksiyon küspesinde kalan yağ, daima %1'den az olmalıdır. Çoğunlukla %0.5-0.8 arasındadır. Elde olunan ham yağ süzülür ve depolanır.

Tablo 2-1 Pamuk Ekiliş ve Çiğid Üretim Durumumuz.

	1975	1976	1977	1978	1979	1980	Ortalama
Ekiliş, (Hektar)	670.000	581.000	777.000	653.000	612.000	671.000	661.000
Üretim, (ton)	768.000	769.000	919.000	760.000	761.000	800.000	795.000

Tablo 2-2 Türk Çiğitlerinin Bileşimi.

	Türk Çiğitleri		Yabancı Çiğitler [4]
	Yazıcıoğlu 1945 [7]	TÜBİTAK 1983 [4]	
1000 dane ağırlığı (g)	81-126	82-127	56-132
Danede kabuk %	45-53	-	37-50
Yağ kabukluda %	17,4-23,2	15,9-24,1	17-26
içte %	33-40		34-42
Protein kabukluda %	15,6-20,3	20,2-28,9	16,8-22,1
içte %	28,8-33,2		-
Sellüloz kabukluda %	21,1-25,0	16,2-28,5	19,3-23,1
içte %	2,3-3,2		1,9-4,6
Kül, kabukluda, %	2,9-3,8	3,4-5,2	3,2-4,3

Tablo 2-3 Çiğit Yağının Karakteristik Özellikleri.

	TÜBİTAK	Amerikan Yağ Kinyagerleri Cemiyetine Göre	Uluslararası Kodex standardına Göre
Özellik, 20°C	0,9147-0,9320	0,9161-0,9172 (25°C)	0,918-0,926
Kırılma indisi	1,4717-1,4740 (20°C)	1,4636-1,4698 (25°C)	1,458-1,466 (40°C)
İyot sayısı	103-114	99-115	99-119
Sabunlaşma sayısı	194,6-196,1	189-198	189-198
Sabunlaşmayanlar %	0,4-1,4	0,5-1,5	1,5

Tablo 2-4 Pamuk Çiğidi Yağının Yağ Asitleri Bileşimi, %

	TÜBİTAK [4]	SWERN [8]	Aİnom [9]	Emiroğlu [10]
Miristik asit	1-1,54	0,5-1,5	0,4-2,0	0,8
Palmitik asit	17,5-25,9	20-23	17-31	23,8-25,7
Palmitoleik asit	0,03-0,18	-	0,5-2,0	-
Stearik asit	2,9-4,3	1-3	1,0-4,0	1,56-1,75
Oleik asit	17,5-21,9	23-35	13-44	16,6-17,3
Linoleik asit	50,2-57,3	42-54	33-59	55,7-56,5
c>18	eser	0,2-1,5	0,1-2,1	-

Ham çiğit yağı keskin kokulu ve kırmızımsı renklidir. Bu yağı, rafine edilmeden yenmesi olanaksızdır.

2.6.3. Çiğit Yağının Özellikleri

Tablo 2-3 de çeşitli kaynaklara göre çiğit yağının karakteristik özellikleri gösterilmiştir. [4].

Aşağıdaki tabloda (2-4) ise pamuk yağının yağ asitleri bileşimleri gösterilmiştir.

Pamuk yağı, aynı iyod sayısına sahip bir çok yağdan daha fazla doymuş yağ asiti içerir.

Çiğit küspesinin kuru madde üzerinden ortalama bileşimi şöyledir [1] .

Kuru madde	%90,55
Protein	%52,70
Yağ	% 1,10
Kül	% 6,90
Sellüloz	%10,10

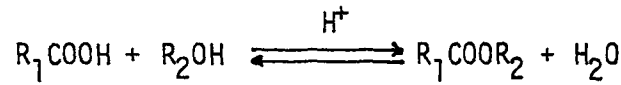
İçerdiği %52 den fazla protein dolayısıyla pamuk küspesi çok değerli bir hayvan yemidir.

2.7. Yağ ve Yağ Asitleri Reaksiyonları [1]

Yağ ve yağ asitlerinin kimyasal reaksiyonları, bir çok ticari ürünlerin elde edilmesinde uygulanan reaksiyonlardır.

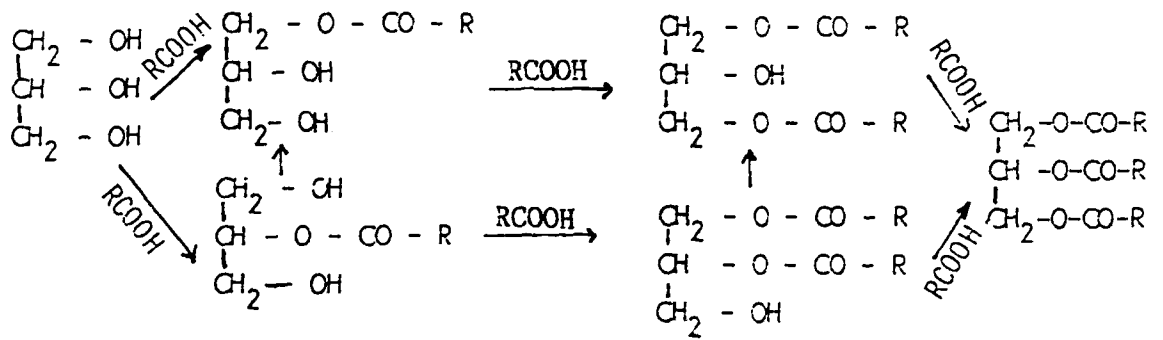
2.7.1. Esterleşme Reaksiyonu

Esterleşme reaksiyonu, aşağıda görüldüğü gibi tersinir bir reaksiyondur. Reaksiyonu sağ tarafın lehine çevirmek için ester suyunun ortamdan uzaklaştırılması gerekir.



Yağ asitinin, gliserin dışındaki polialkollerle reaksiyonundan elde edilen ürünler, değişik özellikler gösterdikleri için geniş uygulama alanı bulurlar.

Bir mol gliserin ile üç mol yağ asitinin esterleşmesi sonucunda daha öncede bahsedildiği gibi bir mol trigliserid ve üç mol su oluşur. Gerçekte bu reaksiyon, başlangıçta monogliserid oluşumu, monogliseridlerin digliserid vermek üzere daha ileri esterleşmesi ve digliseridinde trigliserid vermek üzere esterleşmesi kademelerinden yürümektedir. Ayrıca bu olay üzerinde, ısıнын ve ortamda bulunacak az miktardaki asit ve alkalilerin hızlandırıcı etkileri olduğu saptanmıştır. Bu bilgiler gözönüne alındığında esterleşme reaksiyonunun ilerleyişi daha doğru olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir. [3] .



Burada "R" monokarboksilli asitlerin alkil grubunu göstermektedir. Esterleşme reaksiyonunun tersi hidroliz reaksiyonudur. Esterleşme reaksiyonu çok sayıda asitik ve alkali maddeler tarafından katalizlenir. Aynı zamanda bu maddelerden bazıları katalizör olarak kullanıldığında hidroliz reaksiyonunu da katalizler. Esterleşme reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur.

2.7.2. Interesterleşme [1]

Interesterleşme, bir yağın veya yağ asiti esterinin alkoller, yağ asitleri veya diğer esterler ile yeni bir ester vermek üzere yağ asidi gruplarının yer değiştirmesine dayanan bir reaksiyondur. Bir trigliserid yağın, yağ asidi, radikallerinin, bu çeşit bir reaksiyonla değiştirilmesi sonucu başlangıç trigliseridinin özellikleri değişir.

Interesterleşme reaksiyonu 3 şekilde olur.

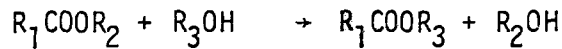
1- Asidoliz reaksiyonu:

Interesterleşme reaksiyonu bir asid ile bir ester arasında gerçekleşirse bu reaksiyon asidoliz olarak adlandırılır.



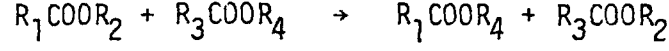
2- Alkoliz reaksiyonu:

Interesterleşme, bir alkol ile bir ester arasında ise alkoliz reaksiyonu olarak adlandırılır.



3- Ester değişimi (Transesterleşme)

Interesterleşme reaksiyonu bir ester ile başka bir ester arasında gerçekleşirse bu reaksiyon ester değişimi veya transesterleşme olarak adlandırılır.



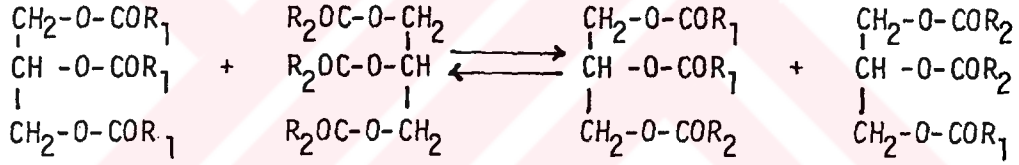
Bu esterleşme reaksiyonlarında asitik veya bazik katalizörler kullanılır.

2.7.2.1. Ester Değişimi (Transesterleşme) [11, 12]

Bu tez çalışmasında uygulanan reaksiyon ester değişimi (transesterleşme) reaksiyonudur. Ester değişimi reaksiyonu iki şekilde gerçekleşir.

1. Moleküllerarası ester değişimi:

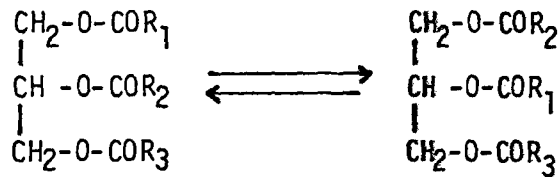
Bu reaksiyon bir esterle başka bir ester arasında gerçekleşir. Örnek olarak iki trigliserid arasında gerçekleşen ester değişimi reaksiyonunun yürüyüşü basit olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Bir gliserid molekülünün açıl grubu ile başka bir gliserid molekülünün açıl grubu direkt olarak yer değiştirmektedir. Buradaki reaksiyon denkleminde diğer açıl gruplarında bir değişme olmadığı kabul edilmiştir.

2. Molekül içi ester değişimi:

Bu reaksiyonda bir tek gliserid molekülünün içerdiği açıl gruplarının kendi aralarında yer değiştirmesi sonucunda, molekül içi bir ester değişimi olmaktadır. Bu reaksiyon aşağıdaki şekilde gösterilir.



Ester değişimi reaksiyonu sırasında yukarıda açıklanan her iki tip ester değişimi de olmaktadır.

İki ester arasında oluşan ester değişimi reaksiyonu sonucu farklı özelliklerde iki ester oluşumu 1865 de Friedel ve Crafts [13] tarafından açıklanmıştır. Ester değişimi reaksiyonu tersinir bir reaksiyondur.

Ester değişimi reaksiyonunda asidik veya bazik katalizörler kullanılabilir. Bu reaksiyon, katalizörsüz olarak 250°C ve üzerindeki bir sıcaklıkta uzun bir reaksiyon süresinde gerçekleşebilir. Bu yüzden reaksiyonu daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa bir zamanda gerçekleştirmek için genellikle katalizör kullanılır. Alkali metal alkoksitlerle reaksiyon 0°C gibi düşük sıcaklıklarda yürütülebilir [14].

Desnuelle ve Naudet [15] trigliserid karışımında yağ asitlerinin yeniden düzenlenmesi üzerine çeşitli katalizörlerin etkilerini incelemişlerdir. İncelemelerinde katalizör olarak sodyum metilat, sodyum etilat, kalay ve çinko kullanmışlardır. Bu katalizörler yazıldıkları sırayla, birbirlerine göre azalan aktiviteye sahiptirler. Bunların yanında sodyum karbonat, benzen sulfonik asit ve p-toluen sulfonik asit daha az etkindirler. Bailey [1] kalay hidroksit katalizörünün etkili bir katalizör olduğunu bulmuştur.

Alkali katalizörler, sadece yağın serbest asit miktarının %1 den az olduğu durumlarda kullanılabilir. Çünkü serbest asitler alkali katalizörü bozarlar [3]. İnteresterleşme reaksiyonlarında kullanılacak alkoksit katalizörlerin ve reaksiyon komponentlerinin hiç su içermemesi ve hava ile temasa gelmemesi gereklidir [16].

Ester değişimi random (rastgele bir düzende) gerçekleşir. Bu gerçekleşme olasılık kanunlarına göre, sonuçta bir denge bileşimine ulaşır. Burada yağ asitlerinin doymamışlık derecesi ve zincir uzunlukları ester değişiminde etkilidir.

Reaksiyonun ilerlemesiyle belli ölçüde parçalanma olacağından, bu parçalanmalar sonucunda esterleşmemiş serbest hidroksil grupları

oluşur. Oluşan bu serbest hidroksil grupları yağ asiti radikallerinin yer değiştirmesine bir ölçüde neden olur.

Bir yağın plastik özelliği ve kısmende erime noktası tam doymuş gliserid içeriğine bağlıdır. Bir tohum yağının rastgele yeniden düzenlenmesi yağların kıvamlarını, koyuluklarını ve erime noktasını yükseltir.

2.7.2.2. Yönlendirilmiş interesterleşme

Yönlendirilmiş interesterleşme reaksiyonu Eckey [14] tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde yağ asiti radikallerinin yeniden düzenlenmesi kristalizasyonla düşük sıcaklıkta gerçekleştirildiği için, oluşmuş doymuş gliseridler sürekli olarak kristallenerek ortamdan uzaklaşır ve böylelikle yağ doymuş ve doymamış olmak üzere iki fraksiyona ayrılır.

Ortamda, sodyum metilat katalizörünü bozacağı için su bulunmaması gereklidir. Aynı zamanda serbest asit'te bulunmamalıdır. Katalizör, ilave edildikten sonra hızlı bir şekilde reaksiyon karışımında dağıtılmalıdır.

%0,03-0,2 sodyum metilat kullanılması halinde reaksiyon 27-38°C de 24 saatte tamamlanır. Yağa katalizör ilave etmeden önce aşırı kristalleri ilave edilerek işlem hızlandırılabilir. Eğer reaksiyon düşük sıcaklıkta yürütülmek isteniyorsa, yağa aşırı kristalleri ilavesi kısmen avantajlıdır. Eğer yeniden düzenlenmiş yağın fraksiyonel kristalizasyonu tasarlanırsa, bir hidrokarbon fraksiyonu gibi, inert bir solvent içerisinde reaksiyon yürütülebilir.

Reaksiyondan sonra, katalizör, yağ erimeden (veya ısıtılmadan) önce reaksiyonun geriye dönmesini önlemek için inaktif hale getirilmelidir. Bunun için seyreltik fosforik asit veya buzlu asetik asit ilave edilerek katalizör nötralleştirilir.

Yönlendirilmiş interesterleşmeyle ticari ürünlerin üretiminin

gerçekleştirilmesi ancak ölçülü miktarda sodyum-potasyum karışımlarını sıvı katalizör olarak iyi bir şekilde yağ içinde dağılımının yapılmasıyla sağlanabilir. Soğutmadan sonra sürekli uygun karıştırmayla ve iki doymuş β -palmitosteorogliseridlerin uzaklaştırılmasıyla ürün 32-38°C de kristalize hale gelir. Bundan sonra katalizör, karbondioksit ve su ile yüksek hızlı karıştırıcıda yok edilir. Bu karışım daha sonra eritilir ve bilinen klasik su yıkamasıyla sabun uzaklaştırılır, santrifüjlenir ve vakumda kurutulur. Yağlar bu yolla normal yağdan daha iyi plastik özelliklerine sahip hale gelirler.

Yönlendirilmiş interesterleşme doymuş trigliseridlerde oluşan doymuş bileşenlerin ortadan kaldırılmasıyla, soya yağı, balık yağı gibi kuruyan yağların kalitesinin yükseltilmesi mümkündür.

2.8. Eriyikten Kristalizasyon [17,18,19]

Eriyikten kristalizasyon düşük enerji ihtiyacı gerektiren ayırma proseslerinden biridir. Burada eriyikten kristalizasyon proseslerinin, avantajları ve dezavantajları açıklanacaktır. Eriyikten kristalizasyonda üç proses önemlidir. Bunlar kristalizasyon, terleme ve yıkamadır. Burada önemli olan bir katı sıvı ayırımı olan kristalizasyondur. Üretilen kristallerin saflığı özellikle bu prostele kontrol edilir. Kristal ürünün saflığı terleme ve yıkama prosesleriyle arttırılır.

Piyasada saf maddelere olan ihtiyacın artması, saflaştırmada yeni teknolojilerin hızla gelişmesine neden olmaktadır. Ürünün saflığının yanında, düşük enerji kullanım zorunluluğu da önemli bir parametredir. Eriyikten kristalizasyon bu iki özelliğide sağlayan, hızla gelişen bir teknolojidir. Eriyikten kristalizasyonu, ısı transfer prosesi tarafından kontrol edilen, herhangi bir çözücü içermeyen sıvı fazın kristallendirilerek saflaştırılması prosesi olarak tanımlamak mümkündür.

Prosesin Avantaj ve Dezavantajları:

Melt kristalizasyonun avantajlarını aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz.

- Faz dönüşümünde düşük enerji ihtiyacı (Bu enerji ihtiyacı gaz-sıvı faz dönüşümünde gerekli olan ihtiyacın 1/3 ü ile 1/7 si arasındadır.)
- Proses şartları için düşük sıcaklıkta çalışma imkanı sağlar. Matsuoka[20] organik maddelerin %35 ini eriyik sıcaklığı (0-100°C), %37 sini (100-200°C) arasında olduğu binden fazla organik maddenin incelenmesi sonrasında belirtmiştir.
- Pek çok madde için yüksek seçicilik
Matsuoka, organik maddelerin %85 inin, teorik olarak tek kademede yüksek saflığa ulaşabileceğini göstermiştir.
- Kaynama noktası birbirine yakın aromatik izomerleri ayırma ve saflaştırmada kullanılabilen bir prosestir.
- Azeotropik karışımların ayrılmasında
- Isıya duyarlı, bozunabilen maddelerin ayrılmasında ve saflaştırılmasında
- Yüksek sıcaklıklarda, korozyon özelliği olan maddelerin ayrılmasında

Melt kristalizasyonunda karşılaşılan bazı zorluklar ise

- Aparat üzerinden katı maddenin alınması
- Ana çözeltiden katının ayrılması
- Geri beslemede karşılaşılan zorluklar.

2.8.1. Mevcut Bilinen Prosesler

Eriyikten kristalizasyonda soğutma proseslerini ikiye ayırabiliriz.

Birincisi çözeltiden kristalizasyon, diğeri ise kristal tabaka teknolojisidir.

Çözeltiden kristalizasyon tekniğinde nükleikler ve kristaller proses içerisinde beslenir. Bunları iki grupta incelersek;

- Birinci grup olarak büyüyen bu kristaller proses içerisinde kütle transferine neden olurlar.
- İkinci grupta ise homojen nükleik oluşumu ile dengesiz bir durum yaratılır, ve kristalizasyon sağlanır.

Bu proses hakkındaki detaylı bilgiler çeşitli araştırmacılar tarafından verilmiştir.

Birinci grup proses, sürekli veya kesikli sistemlerde uygulanmaktadır. Genellikle bu cihazlar, kristalizatör değil, yıkama cihazları olarak adlandırılır. Ters akımda melt içerisinde hareket eden kristallerin bulunduğu sürekli cihazlar endüstride başarıyla uygulanmaktadır. Bilinen örnekleri Schildknecht kolonu [21] ve Brodie [22] saflaştırıcısıdır.

Kristal tabaka teknolojileri 2 gruba ayrılabilir. Birincisi eriyiğin durgun olduğu durum, ikincisi ise ana çözeltinin hareket halinde bulunduğu durumdur. İki tipte periyodik olarak kullanılacak kesikli proseslerdir. Kristallerin kolon üzerinden ayrılması işlemine kadar, kristalizasyonda katının bir hareketi söz konusu değildir.

Eriyikten Kristalizasyonda Çeşitli Kademeler:

Eriyik kristalizasyonunda en önemli problem, kristalizasyonun yanında katı-sıvı ayırımıdır. İyi kontrol edilmiş bir proseste %100 saf kristallerin üretimi mümkündür. Esas problem bu saf kristalleri ana çözeltiden ayırmadır. Çözeltiden kristalizasyonda filtre edilebilme özellikleri, kristallerin yıkanması, aglomere oluşumu (bir kaç kristalin yapışarak bir araya gelmesi), partikül büyüklüğü ve partikül formu, bu ayırımı güçleştiren sebeplerdir.

Kristal tabaka ayırmalarında, kristal tabaka ile temasta bulunan çözelti, tabakalar arasına girmektedir. Yüzeyin temizlenmesi, yıkama işlemi ile kolayca yapılabilir. Fakat tabakalar arasındaki

safsızlığın ayrılması zordur. Kontrollü bir kristalizasyonla bu işlem başarılabilir. Daha sonra terleme işlemi uygulanır. Terleme işlemi kısmi eritme olarak açıklayabiliriz. Örneğin, çok dikkatli bir şekilde duvar sıcaklığının eriyik sıcaklığı üzerine çıkarılması, safsızlıkların ilk eriyen damlacıklar ile birlikte bir terleme şeklinde dışarıya atılmasına neden olacaktır. Terlemeden sonra bir yıkama işlemi yapılır.

Yıkama işleminde kullanılan eriyik, eriyik sıcaklığından biraz daha yüksektir. Böylece terleme işlemi tamamlanmış olur; ve bir kısım safsızlığında yüzeyden atılmasına yardımcı olur. Terleme prosesi (Sweating proses) ürünün saflığı üzerine oldukça etkilidir. Kristal ürünün saflığını yükseltir. Yıkama işlemide ürünün saflığı üzerinde oldukça büyük önem taşır. Aynı zamanda saf maddelerin üretimi prosesin ekonomisini zorlayacaktır. Terleme kısmi eritme prosesidir ki soğutma sonucu ele geçen kristal madde eriyik sıcaklığının çok az yukarısına çıkarılarak bekletilir. Bu olay tatbiki kısmi erime ve yüzeyde terleme şeklinde kendini gösterir. Bu atılan madde kristal maddenin içerdiği safsızlığın önemli bir kısmını içermektedir. Bu ek işlem, ikinci bir saflaştırma sağlamaktadır.

2.2.2. Kontrollü Soğutma Prosesleri [23]

Kontrollü soğutma ile ayırmanın prensibi sıvı-katı faz değişimini temel alır. İki veya daha çok komponentli sıvı karışımı soğutulmuş yüzeyde kristallendirilir. Bu proses genellikle, düşen film tipinde uygulanır. Soğutulmuş yüzeyler genellikle paslanmaz borulardır. En son tip bir aparat Sulzer [24] tarafından, soğutulmuş yüzey olarak plakalar kullanılmıştır. Gösterilen proste dinamik olarak eriyik sirküle ettirilir ve statik metotla eriyik soğutulmuş yüzeyde hareketsiz durur. Kristalizasyon soğutulmuş yüzeyde gerçekleşir ve kristalizasyon yüzeye diktir. Katı kristal tabaka, beslenen sıvıdan farklı bileşime sahiptir. Bu etkiyle eski yöntemler kadar eriyik saflaştırılır. Kalanlar prosten sıvı halde ayrılır. Aynı zamanda saflaştırılmış ürün de aparattan sıvı halde ayrılır. Daha sonra tekrar eriyik haline getirilir.

Ayırma prosesini kontrol etmek için prosesin etken parametrelerini kontrol etmek gerekir. Maddenin fiziksel özellikleri yanında, kristal tabakasının büyüme hızı saflığı etkileyen en önemli parametredir. Büyüme hızı, yüzeyin soğuma hızı, maddenin fiziksel özellikleri, hacimsel akış hızı, akış rejimi besleme konsantrasyonu ve sıcaklık etki eden diğer parametrelerdir. Eğer hacimsel akış koşulları, besleme şartlarındaki sıcaklık ve konsantrasyon gibi parametreler sabit ise büyüme hızı doğrudan kristal tabakanın soğuma hızı ile orantılıdır.

Tabakanın büyüme hızı, bir single (tek) kristalin büyüme hızıyla karşılaştırıldığında oldukça farklıdır. Bir single kristalin tek boyuttaki kümülatif büyüme hızı, tabaka büyüme hızına ulaşır. Soğutulmuş yüzeyin soğutma hızı ile kristal tabakasındaki büyüme hızı V_w arasında lineer bir ilişki vardır. Bu ilişkiden hareketle endüstriyel kristalizasyon proseslerinde büyüme hızında oluşan düzensizlikleri belirten bir faktör tanımlanması mümkündür. Bu düzensizlikler, ürün saflığı üzerinde önemli etkilere, çoğunlukla olumsuz etkilere sahiptirler. Diğer sebepler arasında sıvının metastabil bölgesi ve ppm konsantrasyondaki bilinmeyen safsızlıklar bulunur. Büyüme hızındaki düzensizlikler, büyüme hızı sapmasıyla değerlendirilerek burada tanımlanabilir.

$$dv = V_w \text{ gerçek} / V_w \text{ ideal}$$

Kristal tabakasının ideal büyüme hızı olarak adlandırılan V_w ideal hesaplanabilir veya birkaç tekrarlanabilir deneylerle bulunabilir. Gerçekte ölçülen kristal tabakanın büyüme hızı V_w gerçek mümkün olan tüm düzensizlikleri içerir. Büyüme hızı sapması dv 'nin değeri birçok durumda birden büyük olarak tanımlanır. Çünkü düzensizlikler normalde yüksek büyüme hızları verirler. Örneğin büyümede düzensizlikler kristal tabakasından daha fazla çözelti içermesine sebep olur ve böylece fazla hacim fakat daha az saf kristal tabakası olur.

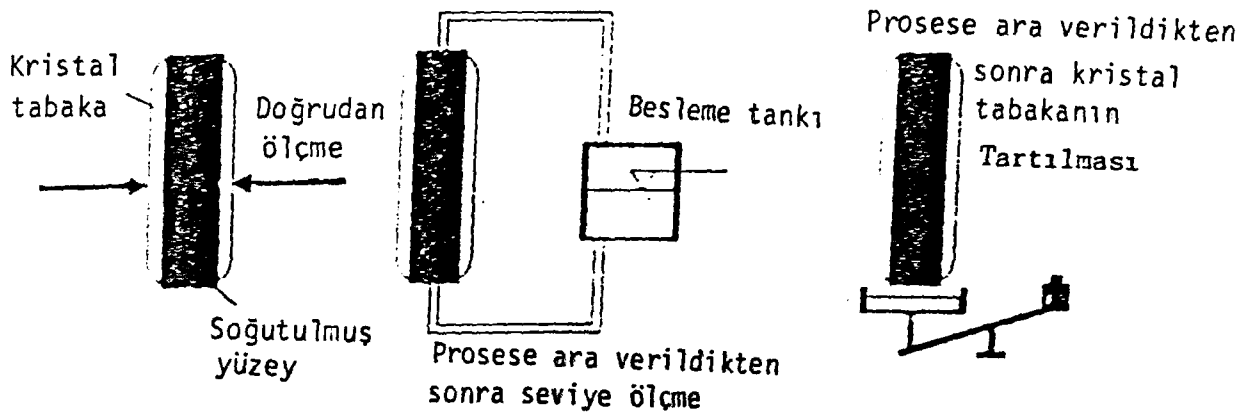
Kontrollü soğutmanın amacı mümkün olan en yüksek saflıkta kristal tabakasına ulaşmaktır. Kristalizasyonun saflaştırma kalitesi genellikle efektif dağılım katsayısı k_{eff} yardımıyla verilir.

Kristalizasyon prosesinde besleme konsantrasyonu sabit olarak alınır-
sa, efektif dağılım katsayısı kristal ürünündeki safsızlık konsantras-
yonunun, besleme konsantrasyonundaki safsızlığa oranı olarak tanım-
lanır. Efektif dağılım katsayısı keff, teorik olarak ürünün %100 saf
olduğu gerçekçi olmayan durumlar için sıfırdır.

Bir çok araştırmalar[25] göstermiştir ki efektif dağılım katsa-
yısı, büyüme hızının bir fonksiyonu olarak tanımlanabilir. Yapılan
deneylere göre büyüme hızı ile kristalizasyon kalitesini dikkate al-
lan model oldukça gerçekçi olabilir. Düzensizlikleri hesaba kata-
rak keff nin hesaplanması, efektif dağılım katsayısı, kristal taba-
kanın ideal büyüme hızının (V_w ideal) ve büyüme hızı sapması d_v nin
bir fonksiyonu olarak gösterilebilir. Tabakanın büyüme hızının tah-
mini için gerekli olan, kristal tabakanın kalınlığı pek çok ölçüm
teknigi ile bulunabilir.

2.8.3. Tabaka Büyüme Hızının Ölçülmesi

Klasik yolla, kristal tabakaların ölçülmesi her zaman kesikli
bir kristalizasyon süreciyle mümkündür. En çok kullanılan büyüme
hızı ölçme yöntemleri, kristalizasyondan sonra besleme tankındaki
eriyik kaybını saptamak veya kristalize edilmiş maddenin miktarını
tartmaktır. Kesikli ölçüm teknikleri Şekil 2-1 de görülmektedir.



Şekil 2-1 Kesikli Yöntemle Tabaka Büyüme Hızının Ölçülmesi

Ortalama bir büyüme hızı, tabaka kalınlığının sabit büyümesi,

tahmin edilerek hesaplanabilir. Besleme tankındaki kayıp saptanır. Büyüme hızı, bu kayıp ve zamanla orantılıdır. Tartım metoduyla, tabaka büyüme hızı, kristal kalitesi ve zamanla orantılıdır. Prosese ara verildikten sonra, ürünün tartılması yerine besleme tankının tartılması mümkündür. Bahsedilen bu yöntemler herhangi bir kristalizatöre uygulanabilir. Laboratuvarlarda prosese ara verildikten sonra, bu tabaka kalınlığının doğrudan ölçülmesi mümkündür.

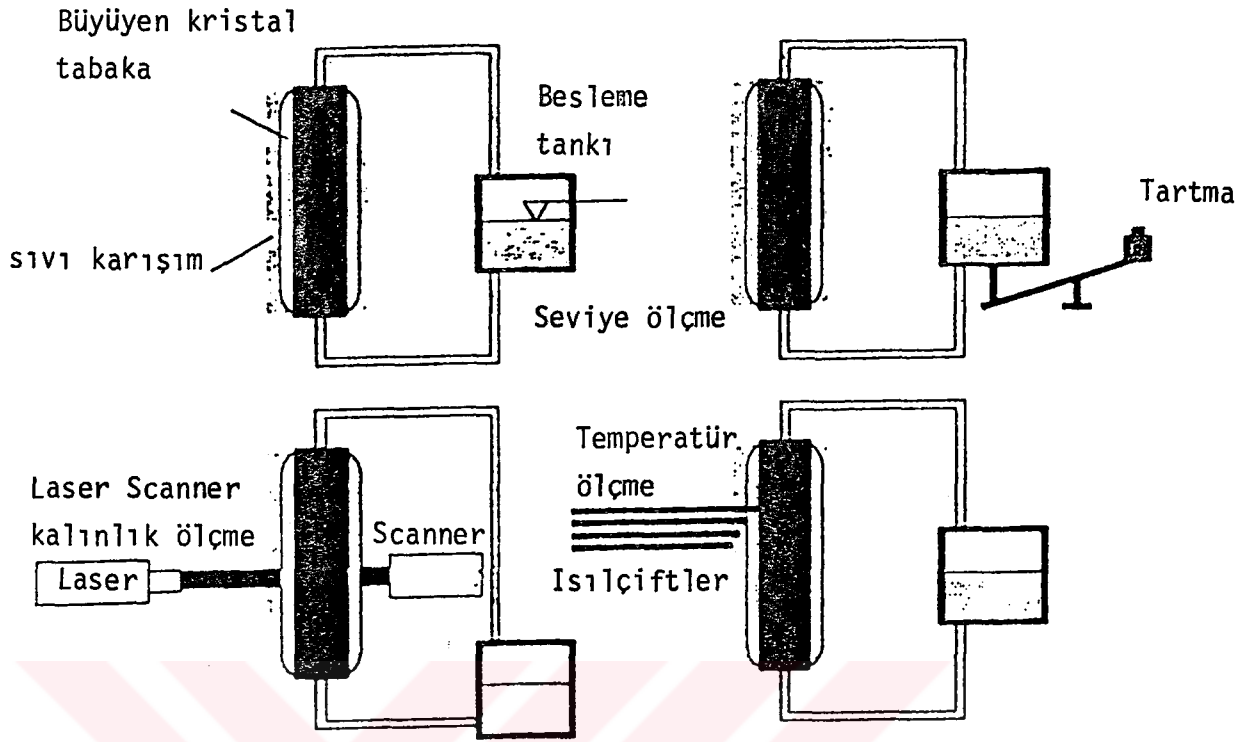
Prosese ara verdikten sonra kristal tabakasının kalınlığının ölçülmesi yöntemi, yine prosese ara verildikten sonra besleme tankındaki hacim kaybının ölçülmesi yöntemiyle aynıdır. Şimdiye kadar bahsedilen ölçme metodları kristalizasyon prosesinin sürekli kontrolüne izin vermez.

Tabaka Büyüme Hızının Sürekli Ölçülmesi:

Sürekli ölçme tekniğinde besleme tankı seviye kontrolü vardır. Burada işlemler prosese ara verilmeden yapılabilir. Bu sistem, endüstriyel uygulamalarda prosesin sonuçlandırılmasını sağlayan, istenen optimum tabaka kalınlığını bulmak için kullanılır. Bu yöntemin dezavantajı ise büyüme hızının sadece ölçülen seviye ve zamanın fonksiyonu olmamasıdır. Aynı zamanda tabakanın kristal yapısı da bir fonksiyon değildir. Bunun yanında besleme tankı seviye ölçümü ve soğutulmuş yüzeydeki büyüme hızı arasındaki oluşan büyük zaman farklarını da dikkate almak gereklidir.

Şekil 2-2 de eriyik kristalizasyonu uygulamaları için kristal tabakadaki büyüme hızının sürekli ölçüldüğü örnekler gösterilmiştir.

Endüstriyel olarak kullanılan sıvı seviye kontrolü metodu şimdiye kadar sadece kristalizasyon prosesinin sonuçlandırma noktasını bulmak için kullanılır. Geliştirilmiş bir şekilde büyüme hızı ölçümü ise bilgisayar sisteminden faydalanabilir. Eğer kristal yüzeydeki soğutma hızının düzeltilmesini gerektirecek, kristal büyümesinde bir düzensizlik ölçülebilmisse, böylece büyüme hızının düzeltilmesi mümkündür. Bu yöntemle kristal ürünün saflığının kontrolü mümkündür. Sıvı seviye ölçümü, tüpün içinde olan kristalizasyon kadar, tüpün dışında olan kristalizasyon prosesleri veya diğer yüzeyler



Şekil 2-2 Sürekli Büyüme Hızı Ölçümü Teknikleri

içinde kullanılabilir. Bu ölçme metodu kristalizasyon aparatından bağımsızdır. Ölçme metodunun kristal tabakaya hiçbir etkisi yoktur. Bu yüzden bu metod tüm endüstriyel uygulamalar için kullanılabilen bir ölçme tekniğidir. Bu tekniğin bir dezavantajı, büyüme hızı hakkında kesin yeterli bilgi almak için, sıvı seviyesinde yüksek farkların olmasını gerektirmesidir. Bu yüzden bu metod sadece büyük besleme tanklarına uygulanabilir. Laboratuvar deneyleri için uygun değildir.

Sıvı seviye ölçümlerinin tüm avantajları, besleme tankının hassas tartımıyla bulunabilir. Çünkü kütle farkları, küçük değişimlerde bile daha kolay ölçülebilir. Bu teknik laboratuvar ekipmanlarında başarıyla uygulanabilir.

Modern ve çok hassas bir metod olarak, büyüme hızının ölçüm yöntemi Laser-Scannerin kullanımıdır. Bu yöntem akış rejiminden bağımsız olarak doğrudan tabaka kalınlığının ölçümüne izin verir. Bu

metodun dezavantajı ise sadece tüpün dışında kullanılabilir olmasıdır. Endüstriyel uygulamalarda ilave bir dezavantaj olarak, paket halindeki tüplerden sadece bir tanesini aynı zamanda ölçebilmesidir. En büyük avantaj ise ne akış rejiminden ne de kristal büyümesinden etkilenmemesi direkt ve hemen bir ölçüm alabilmemizdir.

Laser-Scanner'le aynı hassasiyete, ısılcıft ölçme tekniğiyle ulaşılabilir. Bu bilgisayar kontrollü ölçme tekniğidir. Bir grup ısılcıft kristalizasyon yüzeyinden farklı uzaklıklara yerleştirilir. Ölçme noktaları sayısı ısılcıft sayısıyla sınırlıdır. Kristalizasyon tabakası ısılcıftlardan birine ulaştığı zaman, sıcaklık sapması gözlenir. Büyüme hızı, iki farklı ısılcıft tarafından ölçülen iki sapma noktası arasındaki zaman farkından hesaplanabilir.

2.9. Literatürde Bu Konuda Yapılmış Çalışmalar

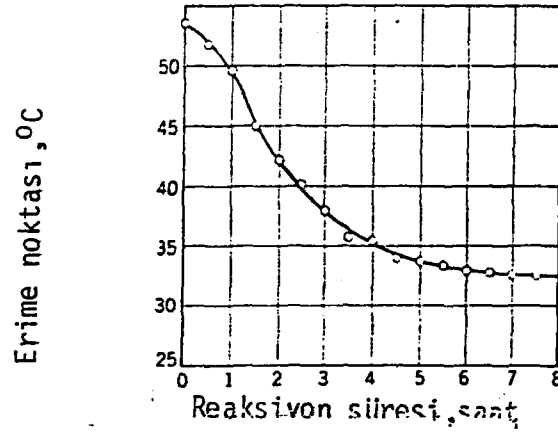
Literatürde, yönlendirilmiş interesterleşme reaksiyonu ile ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlardan bazıları şunlardır.

Yönlendirilmiş interesterleşme reaksiyonu Eckey [14] tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde, yağ asidi radikallerinin yeniden düzenlenmesi düşük sıcaklıkta gerçekleştirildiği için, doymuş gliseridler sürekli olarak kristallenerek ortamdan uzaklaşır ve böylelikle yağ doymuş ve doymamış olmak üzere iki fraksiyona ayrılır.

Katalitik ester değişimi reaksiyonunun, esterlerden birinin sürekli olarak distilasyonla uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilmesi patentlenmiştir [26]

Karışım olarak, %85 soya yağı ile %15 pamuk yağının 232.2°C sıcaklıkta, %0.39 kalaya ekvivalent kalay hidroksit katalizörüyle, rastgele yeniden düzenlenmesi sonunda erime noktası oldukça düşürülmüştür. Erime noktası değişimi Şekil 2-3 de gösterilmiştir [1]

Rastgele moleküler yeniden düzenlenmenin, çeşitli yağ ve yağ



Şekil 2-3 Reaksiyon Süresi, Erime Noktası Değişimi

karışımlarının erime noktaları üzerine etkisi araştırılmıştır [27,28]. Bu düzenlenmenin tipik sonuçları Tablo 2-5 de gösterilmiştir.

Tablo 2-5 Çeşitli Yağ ve Yağ Karışımlarının, Rastgele Yeniden Düzenlenme Reaksiyonundan Önce ve Sonraki Erime Noktaları

Yağ	Erime Noktası (°F)	
	Önce	Sonra
Soya yağı	19.4	41.9
Pamuk yağı	50.9	93.2
Palm oil	103.7	116.6
Donyağı	115.2	112.3
Hindistan cevizi yağı	78.8	82.8
(%10 yüksek hidrojene pamuk yağı)+(%60 Hindistan cevizi yağı)	136	106

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Çalışmada, yağ olarak, iyod değeri 108.5 ve asit değeri, 0.405 olan rafine pamuk yağı kullanılmıştır. Pamuk yağı aynı iyod değerine sahip diğer trigliserid yağlar içerisinde, daha çok doymuş yağ asidi içerdiği için seçilmiştir. Reaksiyonda katalizör olarak sodyum metoksit katalizörü kullanılmıştır. Kullanılan diğer reaktifler analitik saflıkta Merck ürünleridir.

Reaksiyonda kullandığımız pamuk yağı rafine edilmiş bir yağdır. Ancak kullanılan katalizör bazik karakterlidir. Katalizörün zarar görmemesi için yağ, tekrar nötralize edildi. Böylece yağın asit değeri daha da düşürüldü. Rafine pamuk yağının asit değerinden hareketle, reaksiyonda kullanacağımız yağı nötralize etmek için gerekli NaOH miktarı hesaplanır. Hesaplanan miktarda NaOH tartılır. Az miktardaki metanol içerisinde çözülür. Yağ biraz ısıtılır, metanol içerisinde çözülen NaOH karıştırılarak yavaş yavaş yağa ilave edilir. Böylece nötralizasyon işlemi tamamlanır. Daha sonra NaOH ile birlikte ilave edilen metanol evaporatörde uçurulur.

Bu yöntemle reaksiyonda kullanılacak yağın asit değeri 0.158 civarına kadar düşürülür.

Katalizörün Hazırlanması

Yapılan deneylerde, katalizör olarak %20'lik sodyum metoksit çözeltisi kullanılmıştır. Katalizör su içermeyen saf metanol ve metalik sodyumdan hazırlanmıştır. %20 lik sodyum metoksit oluşacak şekilde, metalik sodyum metanole yavaş yavaş ilave edilir. Metalik sodyum ilavesinde ısı ve hidrojen gazı açığa çıkar. Katalizörün bozulmaması için hava ile temas ettirilmemesi gereklidir.

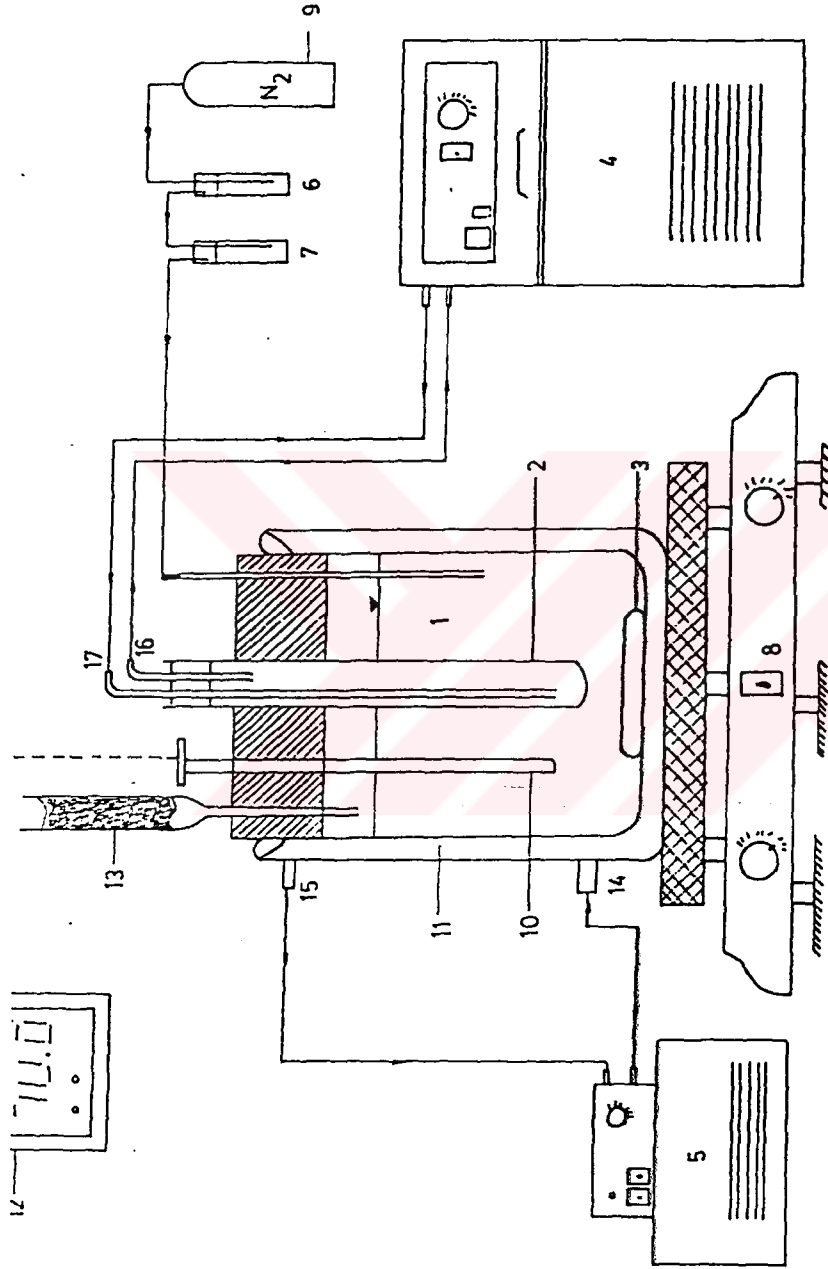
3.2. Deney Düzenegi

Deney düzenegi Şekil 3-1 de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi reaksiyon çeketli bir reaktörde gerçekleştirildi. Reaktörün içerisine, üzerinde kristalizasyonun gerçekleştirildiği bir soğutma çubuğu ve sıcaklığı ölçmek için bir ısı çift yerleştirildi. Ayrıca reaksiyon inert bir ortamda gerçekleştiği için, reaktörde azot girişi ve çıkışı bulunmaktadır. Reaksiyonda sürekli bir karıştırma mevcuttur. Bu karıştırma işlemi ise, reaktörün bir karıştırıcı üzerine yerleştirilmesiyle sağlandı.

Deneyde, yağı reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtmak ve istenen sıcaklıkta tutabilmek için, bir termostat yardımıyla reaktörün dışındaki çeketten sıcak su geçirildi. Soğutma çubuğunda kristalizasyonun sağlanması için, istenen sıcaklıktaki su ise, soğutmalı termostat yardımıyla soğutma çubuğunun içinden geçirildi. Reaksiyon sıcaklığını devamlı kontrol edebilmek için ısı çift dijital bir göstergeye bağlanmıştır. Reaktöre beslenen azotun su içermemesi için azot reaktöre silikajel ve gliserin üzerinden geçirilerek beslendi. Reaksiyon ortamının hava ile temas etmesini önlemek için azot çıkışı, içinde CaCl_2 bulunan bir cam boru ile yapıldı.

3.3. Deneyin Yapılışı

Gerekli miktarda nötrale edilmiş pamuk yağı reaktöre konulur. İçerisine soğutma çubuğu ve ısı çift yerleştirildikten sonra, karıştırıcı çalıştırılır. Soğutma çubuğundan istenen sıcaklıkta soğuk su geçerken, reaktörün çeketinden ise sıcak su geçirilir. Termostat yardımıyla yağ, istenen reaksiyon sıcaklığına getirilir. Azot beslemesi yapılarak sistemin hava ile teması önlenir. Gerekli miktarda katalizör ilave edilir ve reaksiyon başlatılır. Reaksiyon süresince, belli zamanlarda, soğutma çubuğunda toplanan yağ alınır. Katı ve



Şekil 3-1 Deney Düzenegi

- 1- Reaktör, 2- Soğutma çubuğu, 3- Karıştırıcı manyet, 4- Soğutmalı termostat, 5- Termostat, 6- Silikajel, 7- Gliserin, 8- Karıştırıcı, 9- Azot tüpü, 10- Isılçift, 11- Isıtıcı çeket, 12- Dijital gösterge, 13- CaCl_2 'li N_2 çıkışı, 14- Sıcak su girişi, 15- Sıcak su çıkışı, 16- Soğuk su girişi, 17- Soğuk su çıkışı.

sıvı kısımları süzülerek ayrılır. Reaksiyon bu şekilde istenilen süre boyunca devam ettirilir. Reaksiyon sonunda reaktörde kalan yağın katı ve sıvı kısımları da süzülerek ayrılır. Deneylerde yağın sıcaklığı, soğutma çubuğu sıcaklığı ve reaksiyon süresi gibi parametreler değiştirilerek bunların prosese etkileri incelenmiştir.

3.4. Kullanılan Analiz Yöntemleri

Asit Değeri [29]

Asit değeri, 1 gram yağı nötralize etmek için gereken KOH in miligram cinsinden miktarıdır. Asit değeri, yağlardaki serbest yağ asitlerinin miktarını belirleyen bir değerdir.

Asit değerinin tayini için, bir miktar yağ tartılır. Daha sonra benzen-alkol çözeltisinde çözülür ve alkollü KOH çözeltisiyle titre edilir. Aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\text{Asit değeri} = \frac{N \times V \times 56.1}{W}$$

Burada

N= Kullanılan alkollü KOH çözeltisinin normalitesi

V= Titrasyonda harcanan alkollü KOH çözeltisinin hacmi, ml

W= Yağ miktarı, g

Iyod Değeri [29]

Standart deney koşullarında 100 gram yağın absorbladığı iyodun veya absorblanan halojene ekivalent iyodun gram miktarıdır. Kullanılan reaktiflere ve deney koşullarına göre değişen farklı iyod değeri tayin yöntemleri vardır. Çalışmada kullanılan yöntem HANUS yöntemi- dir [30].

Bu yöntemde, önce beklenen iyod değerine göre numune alınır, çözülür. Daha sonra iyod reaktifi ilave edilir. Karanlıkta bekletilir. KI çözeltisi ilave edildikten sonra, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisiyle nişasta indikatörü varlığında titre edilir. İyod değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\text{iyod değeri} = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 12.69}{W}$$

Burada

V_2 = Şahit deney için harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hacmi, ml

V_1 = Numune için harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hacmi, ml

N = Kullanılan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinin normalitesi

W = Yağ miktarı, g

3.5. Deneysel Sonuçlar

Soğutma Çubuğu Kullanılmadan Yürütülen Deney:

Reaksiyon sıcaklığı: 40°C

Reaksiyon süresi : 5 saat

Reaksiyonda kullanılan yağın asid değeri: 0.22

Reaksiyonda yağın %0.3'ü kadar sodyum metoksit katalizörü kullanıldı.

Bu reaksiyon, soğutma çubuğu olmadan yürütüldü. İlk yarım saatte sonra 10 dakikada bir pipetle reaksiyon karışımından numune alındı. Bu numuneler süzülerek katı ve sıvıları ayrıldı.

Reaksiyon sonunda yağ süzülerek katı ve sıvı kısımlar ayrıldı. Alınan numunelerin iyod değerleri tespit edildi.

Pipetle alınan numunelerin katı kısımlarının iyod değerleri:

70. dak.	I=103.798
120. dak.	I=103.5094
170. dak.	I=106.297
220. dak.	I=107.00
270. dak.	I=106.556

Reaksiyon sonunda süzülen katı ve sıvının iyod değerleri

Katı	I=103.125
Sıvı	I=107.61

Soğutma çubuğu kullanılarak yapılan deney:

Reaksiyona giren yağın sıcaklığı 40°C, soğutma çubuğunun sıcaklığı 1.5°C

Reaksiyonda asit değeri 0.189 olan nötralize edilmiş yağ kullanıldı.

Reaksiyonda yağ miktarının 20.3'ü kadar katalizör kullanıldı.

Reaksiyon süresi 5 saat

Deneyde ilk yarım saat numune alınmadı. İlk yarım saatten sonra her 10 dakikada bir soğutma çubuğunda toplanan yağ alındı.

Bunlar 5'erli gruplar halinde toplandı.

Soğutma çubuğundan alınan yağlar soğuk ortamda vakumda süzülde, katı ve sıvı kısımlar ayrıldı.

Deney sonunda reaktörde kalan yağ da aynı şekilde süzülerek katı ve sıvılar ayrıldı.

Katı ve sıvıların iyod değerleri saptandı.

Soğutma çubuğundan toplanan numunelerin, katı kısımlarının iyod değerleri:

70. dak sonunda	I=101.69
120. dak sonunda	I=102.609
170. dak sonunda	I=103.538
220. dak sonunda	I=104.05
270. dak sonunda	I=103.786

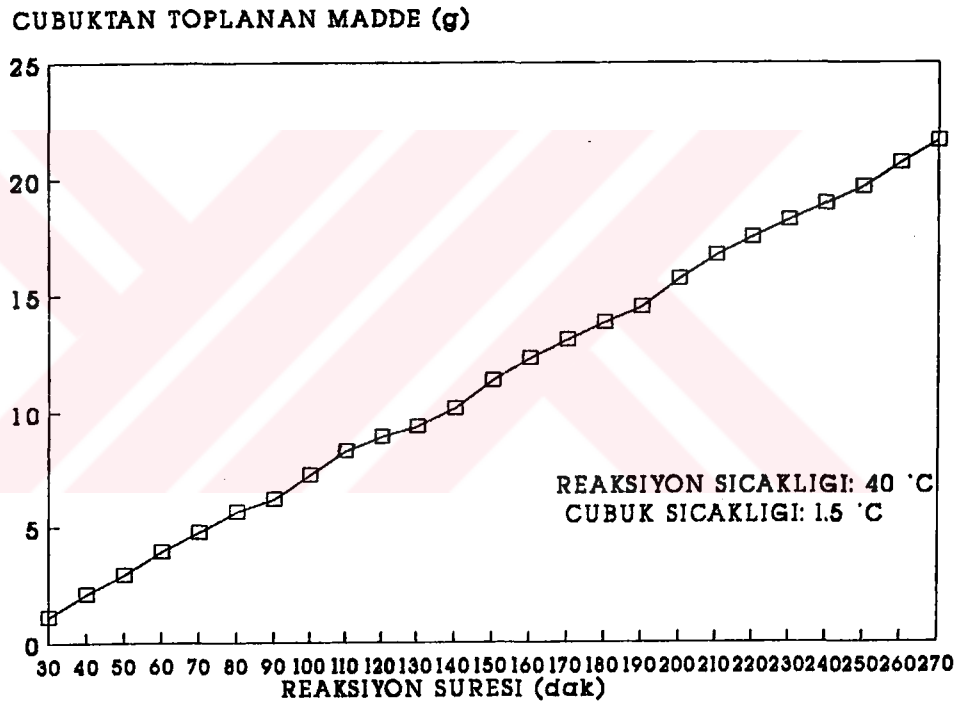
Deney sonunda süzülen katı ve sıvının iyod değerleri:

Katının iyod değeri : $I_1=95.3235$ $I_2=95.8480$ $I_{ort}=95.5887$

Sıvının iyod değeri : $I_1=105.559$ $I_2=105.3186$ $I_{ort}=105.438$

Bu deneyden elde edilen verilerle, reaksiyon süresine bağlı olarak çubuktan toplanan madde miktarının ve iyod değerlerinin değişimi grafikte gösterilmiştir.

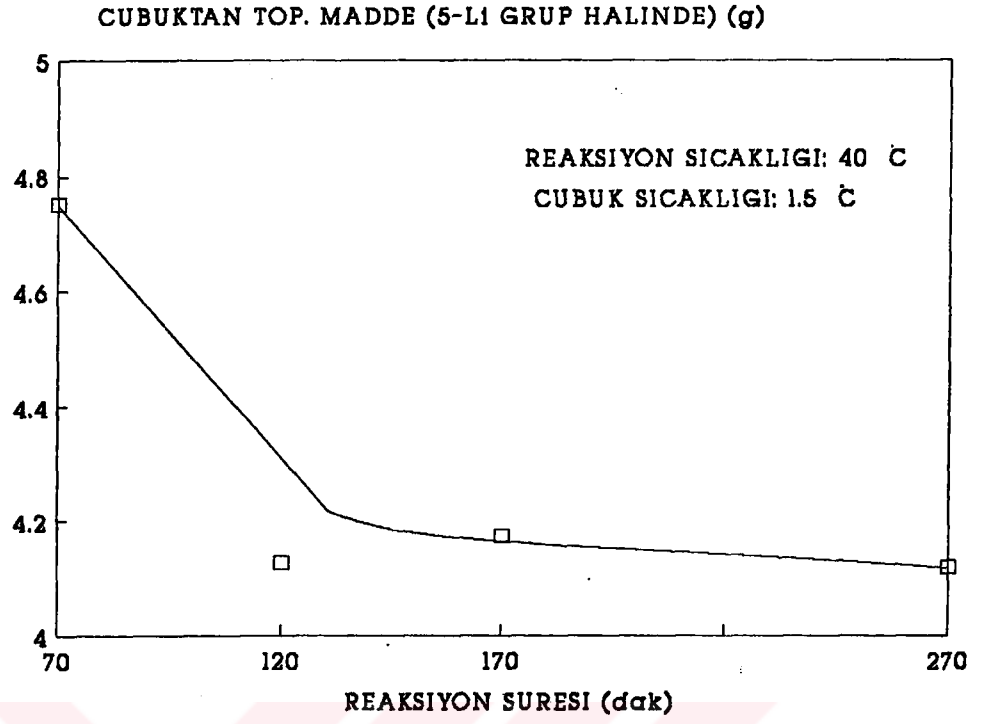
Şekil 3-2'deki grafikte deney başladıktan ilk yarım saat sonra her on dakikada bir soğutma çubuğundan alınan numunelerin toplam miktarlarıyla, reaksiyon süresi arasındaki değişim görülmektedir.



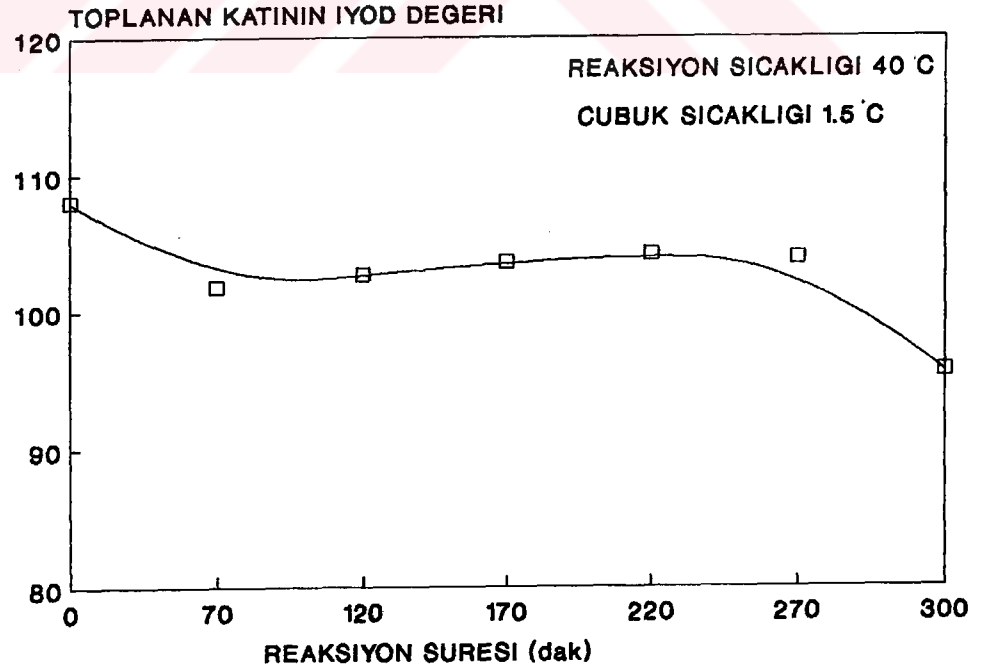
Şekil 3-2 Reaksiyon Süresi-Çubuktan Toplanan Madde Miktarı Grafiği.

Şekil 3-3'deki grafikte çubuktan 5'erli gruplar halinde toplanan madde miktarının reaksiyon süresiyle değişimi gösterilmektedir.

Şekil 3-4'deki grafikte reaksiyon süresiyle toplanan katı madde-nin iyod değerinin değişimi gösterilmektedir.



Şekil 3-3 Reaksiyon Süresi-5'erli Gruplar Halinde Çubuktan Toplanan Madde Miktarı Grafiği.



Şekil 3-4 Reaksiyon Süresi-Toplanan Katının İyod Değeri Grafiği.

Deneysel çalışmalarda reaksiyon sıcaklığı ve soğutma çubuğu sıcaklıkları, daha önce yapılmış interesterleşme reaksiyonlarında gözönüne alınarak ve değişik sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda reaksiyonun en iyi şekilde gerçekleştiği sıcaklıklar tespit edilerek bulunmuştur. Deneyler 90, 80, 40°C derecelerde yapılmış ve soğutma çubuğu sıcaklığında bu reaksiyon sıcaklıklarında 15, 10 ve 1°C derecelerde sabit tutulmuştur.

Reaksiyon süresi tüm denemeler için 5 saat olarak sabittir. Bu denemeler sonucunda reaksiyonunun en iyi şekilde gerçekleştiği, katı yağ fraksiyonlarının en fazla olduğu ve buna paralel olarakta toplanmanın en iyi olduğu reaksiyon sıcaklığı 40°C, soğutma çubuğu sıcaklığında 1°C olarak tespit edilmiştir.

Reaksiyonlarda kullanılan yağ miktarında reaktörün hacmine bağlı olarak, soğutma çubuğunun maksimum bir şekilde yağın içine daldırılabilceği miktar seçilmiştir. Buda yaklaşık olarak 55-60 gram arasında değişmektedir.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmada interesterleşme reaksiyonu yürütülürken, katı yağ fraksiyonlarının, reaksiyon ortamında oluşturulan düşük temperaturdeki bir yüzey üzerinde toplanması ve bu şekilde interesterleşme reaksiyonunun yönlendirilmesi amaçlanmıştır.

Soğuk yüzeyin (soğutma çubuğu) üzerinde toplanan kısımlar zaman zaman alınarak reaksiyonun geri dönüşüne engel olunmak istenmiştir. Reaksiyon, soğutma çubuğu kullanılmayarak da yürütülmüş ve ortamdan katı yağ fraksiyonlarının uzaklaştırılmasının katı ve sıvı yağların özelliklerine nasıl etki ettiği incelenmiştir.

Soğutma çubuğu kullanılarak ve zaman zaman katı yağ fraksiyonlarının uzaklaştırılmasıyla reaksiyon sonunda elde edilen katı yağ kısmının iyod değeri 95.6 sıvı yağ kısmının iyod değeri ise 105.4 olarak bulunmuştur. Aynı koşullarda katı yağ fraksiyonlarının uzaklaştırılmaması durumunda ise katı kısmın iyod değeri 103.1 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, ortamdan katı yağ fraksiyonlarının reaksiyon süresince uzaklaştırılmasının reaksiyon üzerinde etkili olduğunu göstermektedir.

Ancak bu etki, soğutma çubuğu alanının oluşan katı kısmı toplayabilecek büyüklükte olmaması nedeniyle sınırlı kalmıştır.

Daha ilerdeki çalışmalarda soğuk yüzey alanının büyütülerek uygun bir deney düzeneği tasarımı ile daha etkin bir şekilde katı ve sıvı yağ fraksiyonlarının ayrılabilceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] SWERN,D., Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Interscience Publisher, s.3-965, New York, (1964).
- [2] CİVELEKOĞLU,H., ve Arkadaşları, Sınai Kimya Öğrenci Laboratuvarı Çalışma Yönergeleri (2.baskı), İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, Ofset Atölyesi, s.104-107, İstanbul, (1990).
- [3] BECERİK,İ., İspirto ve Alkollü İçkiler Fabrikası Atıklarının Alternatif Yakıt Olarak Değerlendirilmesi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya-Metalurji A.B.D., s. 7-15, İstanbul, (1983).
- [4] YAZICIOĞLU,T., KARAALI,A., Türk Bitkisel Yağlarının Yağ Asitleri Bileşimleri, TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü, Yayın No: 70, s.18-22, Kocaeli, (1983).
- [5] ANON., Bitkisel Yağlar Sanayii, T.C., Başbakanlık D.P.T., IV. ve V. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporları, D.P.T., Ankara, (1977) ve (1982).
- [6] ANON., Türkiye'de Yağlı Tohumlar ve Bitkisel Yağ Sorunları, İktisadi Araştırma Vakfı, No. 44, İstanbul, (1979).
- [7] YAZICIOĞLU,T., Türkiyenin Nebati Yağ Zenginliği, Türkiyenin Yağlı Tohum ve Meyveleri ile Nebati Yağları Üzerine Araştırmalar, Yüksek Ziraat Enstitüsü Çalışmaları, Sayı. 150, Ankara, (1945).
- [8] SWERN., Daniel Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol. I ve II, John Wiley and Sons Inc., (1979).
- [9] ANON., ALINORM, 79/17 Report of The Tenth Session of The Codex Committee on Fats and Oils, (1979).
- [10] EMİROĞLU,S.H., Gosipollü ve Gosipolsüz Pamuk Tohumlarında Yağ Kompozisyonları Üzerine Bir Araştırma, Ege Univ. Ziraat Fakültesi Dergisi, V.T. Özel Sayısı, s. 131-135, (1979).
- [11] GÖKÇEN,J., Yağlı Tohum Küspelerinden Protein İzolatları Elde Edilmesi Olanakları, TÜBİTAK, MBEAE, Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü Yayını, No. 40, Gebze, (1979).

- [12] TAŞPINAR,Ö., Türkiye Kökenli Prina Yağının Fuzel Yağı ile Alkolizi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Metalurji A.B.D., s. 2, Haziran, (1984).
- [13] FRIEDEL and CRAFTS, Ann., 133, 207-11, (1865).
- [14] ECKEY,E.W., Industrial and Engineering Chemistry, 40, s.1183-1190, (1948).
- [15] DESNUELLE,P., and NAUDET,M., Bull. Soc. Chim., 13, 90-94, (1946).
- [16] FREEDMAN,B., PRYDE,E.H., ve MOUNTS,T.L. Variables Affecting The Yields of Fatty Esters From Transesterified Vegetable Oils., JAOCS, Vol. 61, No. 10, s. 1638-1643, (1984).
- [17] ULRICH,J., Chem.Eng. Symp. Series of Japan, 18, s. 172-175, (1988).
- [18] MATSUOKA,M., and SUMITANI,A., J.Chem. Eng. of Japan, s. 181-185, (1986).
- [19] YAMAZAKI,Y., ENOMOTO,Y., NAKANO,T., and TOYOKURA,K., 10 th Symp. on Ind. Crystallization, Bechyne CSSR, Proceedings, Sep. (1987).
- [20] MATSUOKA,M., In Industrial Crystallization 84, (Jancic S.J. and de Jong E.J., Eds). s. 351-364, Elsevier, (1984).
- [21] SCHILOKNECHT,H. and VETTER,H., Angeus Chem., 71 (23), s. 723-726. (1959).
- [22] BRODIE/Union Carbide Australia, Patentschrift, 251, East Germany, (1947).
- [23] ULRICH,J., (Editor), Bremer International Workshop for Industrial Crystallization, Verfahrenstechnik at the Universitat Bremen, September 12 and 13, s. 58-63, (1990).
- [24] JANCIC,S.J.: Int. Meeting On Chem. Eng. and Biotechn., Proc. Achemasia s. 41-61, Dechema, (1989).
- [25] KASAYMZEKOV,B.A., MYASNIKOV,S.K., MALYUSOV,V.A., Theor. Found of Chem. Eng., s. 17-23, 19, (1985).
- [26] U.S.Pat. 1, 860, 092, G.D. Graves (to Du Pont), (1932).

- [27] NORRIS, F.A., and MATTEL, K.F., J. Am. Oil, Chemists Soc. 24, s. 274-275, (1947).
- [28] GOODING, C.M., (To Best Foods, Inc.), U.S. Pat 2, 309, 949, (1943).
- [29] COCKS, L.V., Van REDE, C., Laboratory Handbook For Oil and Fat Analysts, Academic Press, London and New York, s. 109-117, (1966).
- [30] KAUFMANN, H.P., Analyse der Fette und Fettprodukte, Vol. 1 Springer Verlag, s. 271, Berlin (1958).



ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Bolu da doğdu. Lise öğrenimini İstanbul Pertevniyal Lisesi'nde tamamladı. 1983 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1987 yılında mezun oldu. Halen İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı Kimya-Metalurji Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimini sürdürmektedir.

İM EKİM
GÜVENLİK MANTASYON MERKEZİ

PAMUK TOHUMU YAĞININ YENİ BİR YÖNTEMLE YÖNLENDİRİLMİŞ INTERESTERLEŞMESİ

Metin ŞENGÜL

Anahtar Kelimeler: Pamuk tohumu yağı, interesterleşme, doymuş yağ fraksiyonu.

Özet: Bu çalışmada interesterleşme reaksiyonu yürütülürken, katı yağ fraksiyonlarının reaksiyon ortamında oluşturulan düşük sıcaklıktaki bir yüzey üzerinde toplanması ve bu şekilde interesterleşme reaksiyonunun yönlendirilmesi amaçlanmıştır. Soğuk yüzeyin (soğutma çubuğu) üzerinde toplanan kısımlar zaman zaman alınarak reaksiyonun geri dönüşüne engel olunmak istenmiştir. Reaksiyon, soğutma çubuğu kullanılmayarak yürütülmüş ve ortamdan katı yağ fraksiyonlarının uzaklaştırılmasının katı ve sıvı yağların özelliklerine nasıl etki ettiği incelenmiştir. Sonuç olarak katı yağ fraksiyonlarının reaksiyon süresince uzaklaştırılmasının reaksiyon üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

A NEW METHOD FOR DIRECTED INTERESTERIFICATION OF COTTONSEED OIL

Metin ŞENGÜL

Keywords: Cottonseed oil, interesterification, saturated fat fractions.

Abstract: In this study collection of the solidified fat fraction on a surface of low temperature held in the reaction medium during the interesterification reaction was aimed. The reaction would be directed by this way. In order to prevent the reversion of the reaction, the portions collected on the cold surface were taken in definite periods. Reaction was also carried out without cold surface and the effect of removal of solidified fat fractions from the medium on the properties of solid and liquid fats was investigated. As a result it could be seen that the removal of solid fat fractions during the reaction effected the course of reaction.