

146757

**KETEN YAĞININ OKSİDATİF POLİMERİZASYON
REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ**

146757

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Müh. Önder Kemal GÜLER
(506001123)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Aralık 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Ocak 2004

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Seniha GÜNER
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Sema Tülbentçi (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ayşen Önen (İ.TÜ.)

Seniha Güner

Sema Tülbentçi

Ayşen Önen

ARALIK 2003

Y.A. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında derin bilgi ve deneyimleri ile çalışmalarımı yönlendiren, mesai saatleri dışında bile kıymetli zamanlarını ayıran değerli hocam Sayın Doç. Dr. F. Seniha GÜNER'e ve desteklerinden dolayı hocam Sayın Prof. Dr. A. Tunçer ERCİYES'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Pozitif düşünce, hareket ve prensipli hayatıyla her zaman örnek aldığım hocam Sayın Prof. Dr. Ayla Çalıklı'ya ilgi ve desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Kim. Yük. Müh. Sami Çalica, Orçun Yılmaz'a, Taner Bostancı'ya ve Umut Özkaynak'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımda maddi ve manevi desteklerinden dolayı MAYASAN A.Ş. yetkili ve çalışanlarına, her zaman yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen babam Faruk GÜLER'e, annem Aysel GÜLER'e , kardeşim Ebru GÜLER'e ve kardeşim Kimyager Ender GÜLER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Aralık, 2003

Önder Kemal Güler

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1. Yağların Yapısı ile İlgili Genel Bilgiler	3
2.1.1. Doymuş yağ asitleri	6
2.1.2. Doymamış yağ asitleri	6
2.2. Yağların Oksidatif Polimerizasyonu	7
2.3. Yağların Termal Polimerizasyonu	10
2.4. Kuruyan Yağların Başlıca Kullanım Alanları	11
2.5. Havalandırılmış(Blown) yağlar	12
2.5.1. Elde Edilmesi, Özellikleri ve Kullanım Alanları	12
2.6. Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri Arasında Geliştirilen Matematiksel Modeller	13
2.7. Reaksiyon Kinetiği	15
2.8. Akış Özellikleri (Reoloji)	15
2.8.1. Akış ve Viskozite Grafikleri	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	18
3.1. Deneyde Kullanılan Başlıca Kimyasallar	18
3.2. Deney Düzenekği	19
3.3. Deney Koşullarının Belirlenmesi	19
3.4. Oksipolimerizasyon Reaksiyonu ile Ürünlerin Elde Edilmesi	20
3.5. Analiz Yöntemleri	20
3.5.1. Kinetik Çalışma	21
3.5.2. Akış Özelliklerinin İncelenmesi	22
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	23
4.1. Kimyasal Özellikler	23
4.2. Fiziksel Özellikler	25
4.3. Reaksiyon Süresince Ürün Özelliklerinin Değişiminin Matematiksel Olarak Modellenmesi	27
4.4. Modellerin Belirlenmesi	28
4.4.1. Viskozite – İyot Sayısı Değişimi	28

4.4.2. Viskozite – Peroksit Sayısı Değişimi	30
4.4.3. Viskozite-Yoğunluk Değişimi	30
4.4.4. Kırılma İndisi-İyot Sayısı Değişimi.	31
4.4.5. Kırılma İndisi-Peroksit Sayısı Değişimi	32
4.4.6. Kırılma İndisi-Yoğunluk Değişimi	32
4.4.7. Yoğunluk-İyot Sayısı Değişimi	34
4.4.8. Yoğunluk-Peroksit Sayısı Değişimi	35
4.4.9. Viskozite-Kırılma İndisinin Değişimi	35
4.5. Reaksiyonun Kinetik İncelemesi	36
4.5.1 Reaksiyon Mertebesi ve Hız Sabitlerinin Bulunması	36
4.6. Reolojik Özelliklerin İncelenmesi	37
KAYNAKLAR	40
EKLER	42
ÖZGEÇMİŞ	51

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Bazı yağların içerdikleri yağ asitleri yüzdesi	3
Tablo 2.2. Doymuş yağ asitleri	5
Tablo 2.3. Doymamış yağ asitleri.....	6
Tablo 2.4. Yağlar için iyileştirme yöntemleri	12
Tablo 4.1. Viskozite-iyot modeline ait denklemin sabitleri	29
Tablo 4.2. Viskozite-yoğunluk modeline ait katsayılar	30
Tablo 4.3. Kırılma İndisi-iyot sayısı denkleminin sabitleri	31
Tablo 4.4. Kırılma indisi-yoğunluk denkleminin sabitleri	33
Tablo 4.5. Yoğunluk-iyot sayısı denkleminin sabitleri	34
Tablo 4.6. Viskozite-kırılma indisi denkleminin sabitleri	35
Tablo 4.7. Reaksiyon mertebesi ve hız sabitleri	36
Tablo 4.8. Ürünlerin model parametleri	39
Tablo A.1. Viskozite-iyot eşitliklerinin katsayıları	42
Tablo A.2. Viskozite-peroksit eşitliklerinin katsayıları	43
Tablo A.3. Viskozite-yoğunluk eşitliklerinin katsayıları	44
Tablo A.4. Kırılma indisi-iyot sayısı eşitliklerinin katsayıları	45
Tablo A.5. Kırılma indisi-peroksit sayısı eşitliklerinin katsayıları	46
Tablo A.6. Kırılma indisi-yoğunluk eşitliklerinin katsayıları	47
Tablo A.7. Yoğunluk- iyot sayısı eşitliklerinin katsayıları	48
Tablo A.8. Yoğunluk- peroksit sayısı eşitliklerinin katsayıları	49
Tablo A.9. Viskozite- kırılma indisi eşitliklerinin katsayıları	50

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Akış ve viskozite grafikleri	16
Şekil 3.1 : Deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	19
Şekil 4.1 : Peroksit sayısının reaksiyon süresiyle değişimi	23
Şekil 4.2 : İyot sayısının reaksiyon süresiyle değişimi	24
Şekil 4.3 : Kırılma indisinin reaksiyon süresiyle değişimi	25
Şekil 4.4 : Yoğunluğun reaksiyon süresiyle değişimi	26
Şekil 4.5 : Viskozitenin reaksiyon süresiyle değişimi	27
Şekil 4.6 : Viskozite-iyot sayısı modeline ait grafik.....	29
Şekil 4.7 : Viskozite-Yoğunluk değişimine ait grafik	31
Şekil 4.8 : Kırılma İndisi-iyot sayısı modeline ait grafik	32
Şekil 4.9 : Kırılma indisi-yoğunluk değişimi grafiği	33
Şekil 4.10 : Yoğunluk-iyot sayısı değişimi grafiği	34
Şekil 4.11 : Viskozite-kırılma indisi denkleminde ait grafik	36
Şekil 4.12 : Ürünlere ait akış grafikleri	37
Şekil 4.13 : Ürünlere viskozite eğrileri	38

SEMBOL LİSTESİ

η	: Dinamik viskozite
η_b	: Reaksiyonun başlangıç viskozitesi
η_0	: Görünen viskozite
τ	: Kayma gerilimi
τ_y	: Akma gerilimi
$\dot{\gamma}$	: Kayma hızı
F	: Kuvvet
A	: Alan
n_D	: Kırılma indisi
d	: Yoğunluk
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
k	: Reaksiyon hız sabiti
K_1, K_2	: Hız modellerinde katsayılar
n	: Reaksiyon mertebesi
A, B, C	: Model denklemlerinde katsayılar
r^2	: Regresyon
V	: Hacim
N	: Normalite
W	: Numune miktarı

ÖZET

Yağların ana kullanım alanlarından birini boya ve vernik endüstrisi, alkid reçineleri, laklar ve matbaa mürekkepleri ile dekoratif ve koruyucu yüzey kaplamaları oluşturur. Kuruyan yağların yüzeye uygulandıklarında kuruyarak yüzeye bağlı sert, geçirimsiz ve aşınmaya dayanıklı bir film oluşturmaları, yüzey kaplama malzemelerinde kullanılmalarına olanak sağlar. Yağların kullanılmaları sırasında viskozitelerinin düşük olması ve geç kuruma, düşük parlaklık gibi kötü film özellikleri nedeniyle modifiye edilmeleri gerekir. Bunların özelliklerini geliştirmek amacıyla değişik yöntemler kullanılmaktadır. En çok kullanılan modifikasyon yöntemlerinden biri de oksidatif polimerizasyondur(oksipolimerizasyon). Prosesin kontrolü ve taşınım olayları açısından viskozite, yoğunluk, iyot sayısı gibi bazı özelliklerin bilinmesi ve matematiksel bağıntılarla ifade edilmesi önemlidir.

Oksipolimerizasyon reaksiyonunda ilk basamak yağ molekülündeki çift bağların arasındaki metilen grubundan bir hidrojen atomunun ayrılması ile serbest radikalın meydana gelmesidir. Bu serbest radikal bir rezonans hibrittir. Serbest radikal merkezlere oksijen katılması ile peroksit radikalleri ve bu radikallere diğer bir yağ asidi molekülünden gelen hidrojen atomlarının katılması ile hidroperoksitler oluşur. Sonuç karışımında izole çift bağlı hidroperoksit ürünün miktarı çok azdır. Karışım, çift bağları konjuge durumda izomerik cis, trans hidroperoksitleri içermektedir. Oluşan hidroperoksit grupları farklı moleküller arasında peroksit bağları, eter bağları veya karbon-karbon bağları oluşturacak şekilde bozularak çapraz bağlanmayı gerçekleştirirler. Yüzeye sürülen sıvı madde filmi oksidasyon ve polimerizasyon reaksiyonları sonucunda büyük moleküllerin meydana gelmesi nedeniyle katılaşıp ve sürüldüğü yüzeyi korur.

Yapılan çalışmada, kuruyan bir yağ olan keten yağının oksipolimerizasyonu incelenmiştir. Reaksiyon 80, 120 ve 200 °C' da hava ve azot gazı atmosferinde gerçekleştirilerek, gaz geçiş hızı 2 lt/dk. ve 5 lt/dk. olarak belirlenmiştir. Reaksiyon, termometre, mekanik karıştırıcı, gaz giriş ve çıkış boruları bulunan dört boyunlu bir balonda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresince ürünlerin viskozite, yoğunluk, kırılma indisi, peroksit sayısı ve iyot sayısı gibi özelliklerinin değişimi incelenmiştir..

Peroksit sayısı üç değişik sıcaklıkta tamamen farklı bir eğilim göstermektedir. 80 °C' de reaksiyon süresinin artmasıyla peroksit değeri artarken, 200 °C'de azalmakta, 120 °C'de ise belirli bir aralıkta dalgalanmaktadır. 120 °C'de hava debisinin artışının peroksit bağları üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla 5 lt/dk. lık hava debisiyle yapılan deney sonucunda öncekine paralel sonuçlar elde edilmiştir. 120 °C'de peroksit bağlarının belirli bir değerde kalması bu sıcaklıklarda başka bir reaksiyonun daha olduğunu göstermektedir. Bu reaksiyon termal polimerizasyon olabileceği gibi, peroksit bağlarının eter veya karbon-karbon bağlarına dönüşümü şeklinde olabilir. Oksipolimerizasyon reaksiyonu süresince iyot sayısı azalmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü reaksiyon boyunca çift bağlar harcanmaktadır. Azot atmosferinde

yapılan deneyde iyot sayısının sabit kaldığı görülmektedir. Bu da termal polimerizasyonun gerçekleşmediğini ortaya koymaktadır. Kırılma indisi ve yoğunluğun reaksiyon süresince tüm sıcaklıklarda arttığı görülmektedir. Bu artış 200 °C’ de diğer sıcaklıklara göre daha hızlı olmaktadır. Azot atmosferinde gerçekleşen reaksiyonlarda ise kırılma indisi ve yoğunluk değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Viskozite değerleri 200 °C’de hızlı olmak üzere artmıştır.

Ölçülen tüm parametrelerin birbirleri ile olan değişimleri incelenmiştir. Çalışmada viskozitenin peroksit, iyot sayısı ve yoğunluk $\eta = f(\text{ID}, \text{PD}, d)$; kırılma indisi ile peroksit, iyot sayısı ve yoğunluk; $KI = f(\text{ID}, \text{PD}, d)$; yoğunluk ile peroksit ve iyot sayısı; $d = f(\text{ID}, \text{PD})$; viskozite ile kırılma indisi; $\eta = f(KI)$ eşitliklerinin geliştirilmesi üzerinde durulmuştur. Denklemlerin regresyonlarına(r^2) bakarak uygun olan modeller belirlenmiştir. Tüm korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Geliştirilen modellerden bir tanesi Eşitlik 1’de verilmiştir. Viskozite ile yoğunluk arasında A, B, C katsayıları tabloda verilen;

$$\ln \eta = A d^2 + B d + C \quad (1)$$

polinomial bir bağıntı geliştirilmiştir.

Tablo 1. Viskozite-yoğunluk denkleminin katsayıları

Reaksiyon	A	B	C	r^2
M1	682,86	-1205,2	534,66	0,9952
M2	1280,2	-2356,6	1089	0,9922
M3	-858,96	1685,5	-820,48	0,9915
M4	654,39	-1172,4	528,87	0,99

M1= 200 °C, 2 lt/dk. hava; M2= 120 °C, 2 lt/dk. hava;

M3= 80 °C , 2 lt/dk. hava; M4= 120 °C, 5 lt/dk. hava;

Reaksiyonun kinetik olarak incelenmesinde integral metodu kullanılmıştır. Oksipolimerizasyon reaksiyonu süresince viskozite artmaktadır. Reaksiyon hızı belirlenirken viskozite verileri kullanılmıştır. Reaksiyon mertebelerini belirlemek ve hız sabitlerini hesaplamak amacıyla $\ln \eta$, $1/\eta$ and $1/\eta^2$ değerleri zamana karşı grafiğe geçirilerek, reaksiyon mertebesi (n) ve hız sabitleri (k) elde edilmiştir.. Buna göre; 200 °C’da gerçekleştirilen reaksiyon 1. mertebe; 120 °C’deki 2. mertebe; 80 °C ‘deki ise 3. mertebe reaksiyonu olarak bulunmuştur.

Ürünlerin akış özellikleri Bingham, Power-law ve Casson modelleri kullanılarak araştırılmış, reaksiyon sonundaki ürünün non-Newtonian akışkan gibi hareket ettiği bulunmuştur.

Investigation of Oxidative Polymerization of Linseed Oil

SUMMARY

The drying oils are used in large quantities in the paint, varnish, lacquer, linoleum, oilcloth, printing-ink and related industries. They constitute the major portion of the vehicle of most protective coatings. The value of the drying oils rests in their ability to form dry, tough, durable films over surfaces to which they are applied in a wet form, and to act as a binder for pigments which are used for protective and decorative effects. Since raw and refined oils have low viscosity, and give easy brushing, poor leveling, slow drying, and relatively low gloss, various methods have been used for their modification. one of the most common method is oxidative polymerization(oxypolymerization).

From the point of design and process control, knowledge of some physical properties such as viscosity, density, is essential. It should be useful in monitoring the process how these properties change during polymerization and how chemical changes in by-product or/and product affect the physical properties of reaction mixture. At that point, it is important to obtain some empirical equations between chemical and physical properties of the reaction mixture.

As the oils are oxidized, they undergo polymerization reaction. During oxypolymerization reaction while the double bonds is consuming, peroxide/carbon-oxygen/carbon-carbon bonds are been forming. Type of the bonds formed depends on the reaction temperature. At lower temperatures peroxide, hydroxy, ether and other oxygen-containing components build-up. When the processing is carried out in the higher temperature, the peroxides that formed initially decompose and polymers with carbon-oxygen and carbon-carbon linkages are formed.

In this study, oxypolymerization of linseed oil was investigated. The reaction was carried out at 80, 120 and 200°C with the airflow of 2 and 5 L/min. Changes in viscosity, density, refractive index, iodine and peroxide values were determined during reaction and some empirical equations were obtained. Additionally, a kinetic investigation was achieved and, the reaction order and the rate constant were determined for each reaction. Change in the reaction order with the temperature could be explained with different reaction mechanism for each temperature.

Rheological behavior of the final product was investigated using Bingham, Power-law and Casson equations. It is well known that at high temperatures, 260-310°C, thermal polymerization occurs for triglyceride oils. Chemical and physical properties of oil change during the reaction. In order to determine the effect of this reaction on the properties of linseed oil, we also repeated the reactions being 120 and 200°C, in nitrogen atmosphere.

Peroxide value (PV) and iodine value (IV) of the reaction mixture were determined during the reaction. Trend of change in PV is completely different for the reactions at three different temperatures. This can be explained the relationship between temperature and reaction mechanism as explained before. PV increased for the reaction at 80°C and it decreased for the reaction at 200°C. In the case of 120°C, the reaction was carried out in both 2 and 5 L/min of airflow in order to understand the effect of oxygen amount on the reaction. For both reactions, the value of PV was changing in a narrow range. IV decreases during the oxypolymerization reaction for all temperatures. This is an expected result because double bonds consume during the reaction. In the case of the reaction carrying out nitrogen atmosphere, IV was almost the constant during the reaction. This shows that the effect of thermal polymerization can be negligible.

Refractive index (RI) and density (DS) increased during the oxypolymerization reaction. There was not significant change in the case of nitrogen atmosphere. Viscosity(VI) increased by the reaction time. Reaction temperature is also an important parameter for VI. It increased dramatically at 200°C. At 80°C increasing in VI was very slow. The effect of airflow was only investigated at 120°C. There was not significant change between the VI s carried out with 2 and 5 L/min of airflow. Although thermal polymerization did not occurred, the dramatic differences in viscosity with temperature can be explained with the different reaction mechanism explained above.

Some empirical equations between chemical and physical properties of the reaction mixture were obtained. One of the models derived between viscosity and density is given as an example in Equation 1. Equation constants are given in Table 1.

$$\ln \eta = A d^2 + B d + C$$
(1)

Table 1. Coefficients of the viscosity-density equation

Reactions	A	B	C	r ²
M1	682,86	-1205,2	534,66	0,9952
M2	1280,2	-2356,6	1089	0,9922
M3	-858,96	1685,5	-820,48	0,9915
M4	654,39	-1172,4	528,87	0,99

M1= 200 °C, 2 L/min. air; M2= 120 °C, 2 L/min. air;
M3= 80 °C , 2 L/min. air; M4= 120 °C, 5 L/min. air;

Integral method was used in data analysis for kinetic study. To define reaction orders and rate constants $\ln \eta$, $1/\eta$ and $1/\eta^2$ were plotted against t , respectively. In fitting a straight line to the experimental data, least square approximation was applied and each case coefficient of determination (r^2) were determined. The viscosity increased during the oxypolymerization reaction. Rates of the reaction were estimated from changes in viscosity. Reaction orders were found first, second and third order for the reactions are done 200 °C, 120 °C and 80 °C, respectively.

Three rheological models, Bingham, Power-law and Casson equations, were tested for determinations of rheological properties of the polymers Flow curve is the diagram of the plot of shear stress (τ) versus shear rate ($\dot{\gamma}$). According to Newton's law of viscosity, the flow curve of a Newton fluid is a straight line through the origin. All those fluids for which the flow curve is not linear through the origin at a given temperature are said to be non-Newtonian. The products behaved as non-Newtonian fluid when the carbon-oxygen and carbon-carbon bonds formed.



1. GİRİŞ

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Havalandırılmış yağlar, 50-200 °C aralığında içerisinde hava veya oksijen geçirilerek elde edilen ürünlerdir. Bu işlem sonucunda yağın viskozitesi, spesifik ağırlığı ve kırılma indisi artar, iyot değeri azalır. Ürünün hidrokarbon çözücülerde çözünürlüğü azalırken, etil alkol ve aseton gibi polar çözücülerde çözünürlüğü artmaktadır. Yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılacak olan yağlar viskozitelerinin düşük olması ve geç kuruma, düşük parlaklık gibi kötü film özellikleri nedeniyle modifiye edilmeleri gerekir. Bunların özelliklerini geliştirmek amacıyla değişik yöntemler kullanılmaktadır. Havalandırma işlemi en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu işlem sırasında gelişen reaksiyon oksidatif polimerizasyon(oksipolimerizasyon) reaksiyonudur. Reaksiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilirse peroksit, hidroksil, eter ve diğer oksijen içerikli bileşenler oluşur. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlarda oluşan peroksitler başlangıçta bozunmaya uğramakta, karbon-oksijen ve karbon-karbon bağlarına dönüşmektedir. Bu işlem sonunda elde edilen yağlar iyi parlaklık ve akış özelliklerine sahip olmaktadır. Havalandırılmış keten yağı boya, vernik ve cila endüstrisinde kullanılır.

Prosesin kontrolü ve taşınım olayları açısından viskozite, yoğunluk, iyot sayısı gibi bazı özelliklerin bilinmesi ve matematiksel bağıntılarla ifade edilmesi önemlidir. Bu parametrelerin bilinmesi ısı değiştiriciler, reaktörler, distilasyon kolonları ve proses boruları gibi ekipmanlarının dizaynında ve değerlendirilmesinde yararlıdır. Viskozite ısı transfer ekipmanları, proses boruları, reaktörler, koku gidericiler ve yağ endüstrisinde kullanılan diğer ekipmanların dizaynında gereklidir.

Yapılan çalışmada, kuruyan bir yağ olan keten yağının oksipolimerizasyonu incelenmiştir. Reaksiyon 80, 120 ve 200 °C' de hava ve azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Gaz geçiş hızı 2 lt/dk. ve 5 lt/dk. olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süresince ürünlerin viskozite, yoğunluk, kırılma indisi, peroksit sayısı ve

iyot sayısı gibi özelliklerinin değişimi incelenmiş, bu parametreler arasında matematiksel bağıntılar geliştirilmiştir.

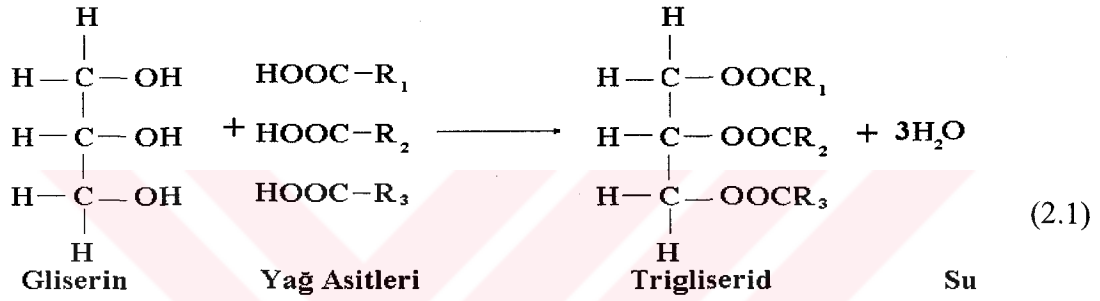
Peroksit sayısı üç değişik sıcaklıkta tamamen farklı bir eğilim göstermektedir. 80 °C' de reaksiyon süresinin artmasıyla peroksit değeri artarken, 200 °C'de azalmakta, 120 °C'de ise belirli bir aralıkta dalgalanmaktadır. Oksipolimerizasyon reaksiyonu süresince iyot sayısı azalmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü reaksiyon boyunca çift bağlar harcanmaktadır. Kırılma indisi ve yoğunluğun reaksiyon süresince tüm sıcaklıklarda arttığı görülmektedir. Bu artış 200 °C' de diğer sıcaklıklara göre daha hızlı olmaktadır.. Viskozite değerleri 200 °C'de daha hızlı olmak üzere artmıştır. Ölçülen tüm parametrelerin birbirleri ile olan değişimleri incelenmiştir. Denklemlerin regresyonlarına(r^2) bakarak uygun olan modeller belirlenmiş ve tüm korelasyon katsayıları elde edilmiştir.

Ayrıca reaksiyonun kinetik olarak incelenmesi yapılmış ve ürünlerin reolojik özellikleri incelenmiştir. 200 °C'de gerçekleştirilen reaksiyon 1. mertebe; 120 °C'deki 2. mertebe; 80 °C 'deki ise 3. mertebe reaksiyonu olarak bulunmuştur. Ürünlerin akış özellikleri Bingham, Power-law ve Casson modelleri kullanılarak araştırılmış, reaksiyon sonundaki ürünün non-Newtonian akış davranışı gösterdiği bulunmuştur.

2. TEORİK KISIM

2.1 Yağların Yapısı ile İlgili Genel Bilgiler

Trigliseridler yada yağ asitlerinin gliseril esterleri olarak adlandırılan yağlar, bitki ve hayvan kaynaklı suda çözünmeyen maddelerdir. Yağ asitlerinin gliserin ile yapmış olduğu kondenzasyon ürünü trigliserid olarak adlandırılır. Yapısal olarak bir mol trigliserid, bir mol gliserinin üç mol yağ asidi ile üç mol su vererek oluşturduğu kondenzasyon ürünüdür[1].



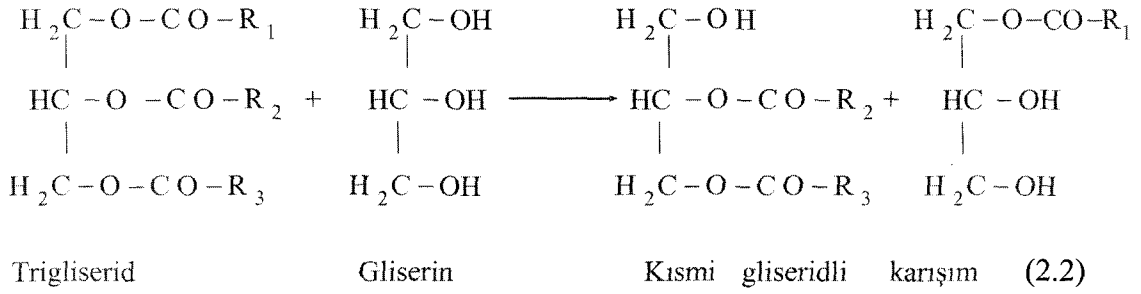
Üç yağ asidi aynı olduğu zaman oluşan ürün basit trigliserid, yağ asitleri farklı olduğu zaman oluşan ürün karışık trigliserid olarak adlandırılmaktadır. Gerçekte trigliseridi oluşturan yağ asidi her zaman bir cins yağ olmayıp, birden fazla cinsteki asitler dağılım oluşturacak şekilde gliserin hidroksillerine bağlanmış durumdadırlar. Bitkisel yağların birbirinden farklı özellikte olmalarının sebebi trigliserid yapıda bulunan yağ asitlerinin cinsleri ve miktarlarındaki farklılıktır. Tablo 2.1’de trigliserid yapıda sık görülen bazı yağ asitleri görülmektedir.

Tablo 2.1. Bazı yağların içerdikleri yağ asitleri yüzdesi [2].

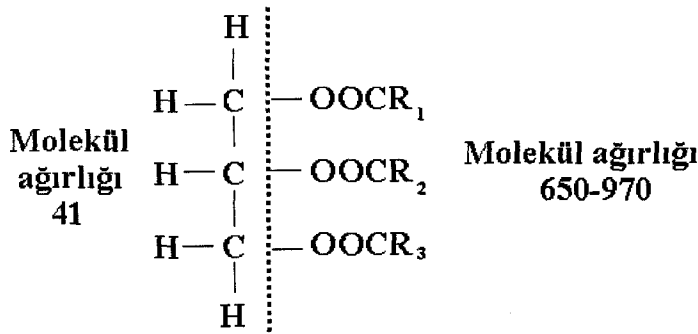
Yağ asidi	Formülü	Mısır	Pamuk	Keten	Soya	Ayçiçek
Palmitik	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	8	21	5,5	8	4
Stearik	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	3,5	2	4	4	3
Oleik	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	46	29	22	28	33
Linoleik	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	42	45	17	54	59
Linolenik	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	...	2	51	5	...

* Arakidonik, Palmitoleik gibi diğer yağ asitleri de az oranlarda bulunmaktadır.

Mono gliseridler ve digliseridler bir yada iki tane yağ asidi ve buna bağlı olarak bir yada iki tane hidroksil grubu içeren bileşiklerdir. Bitkisel ve hayvansal yağlar hemen hemen tamamıyla trigliseridlerden oluşmuş olmasına rağmen çok az da olsa mono- ve digliserid içerirler. Mono ve digliserid karışımı yağ veya yağ asitleri ile gliserinin uygun bir katalizör, örneğin $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ile reaksiyonundan oluşur.



Hayvansal ve bitkisel yağlarda gliserinin üç hidroksil grubu nadir olarak aynı asitle esterleşir. Genellikle yağlarda palmitik, stearik, oleik asitler gliserin ile esterleşmiş olarak bulunur. Bu esterlere gliserid adı verilir. Bir trigliserid molekülünde gliseril (C_3H_5) kısmının ağırlığı 41, yağ asidi kısmının ($\text{R}-\text{COO}-$) ağırlığı ise 650 ile 970 arasındadır. Böylece yağ asitleri bir trigliserid molekülünün ağırlıkça % 94-96 'sını oluşturmaktadır. Buna ilave olarak reaktif kısımların da yağ asidi kökü üzerinde olması, bir yağın özelliklerinin yağı oluşturan yağ asitlerinin özelliklerine bağlı olduğu gerçeğini ortaya çıkarmaktadır[1].

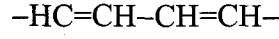


Bazı istisnalar dışında, doğada bulunan yağ asitleri, çift sayıda karbon atomu içerirler. Her bir asidin bir diğerinden farkı, zincirindeki karbon atomu sayısı ve eğer mevcut ise karbon atomları arasındaki çift bağların yeri ve sayısıdır. Çift bağ içermeyen yağ asitleri doymuş yağ asitleridir. Bir veya daha çok çift bağ içeren yağ asitleri doymamış yağ asitleridir. Çift bağlar birbirlerinden metilen grubu ile

ayrılmışsa bu tip bağlar izole bağlardır. Eğer iki çift bağın arasında metilen grubu yok ise bu çift bağlar konjuge dir. İzole ve konjuge yapıdaki bağların birbirlerine göre konumları aşağıda görülmektedir.



Izole çift bağ



konjuge çift bağ

Doymamışlığın ölçüsü yağdaki yağ asitlerinin ortalama çift bağlarının sayısına bağlıdır ve iyot değeri ile belirlenir. İyot değeri, standart deney koşullarında 100 gram yağın absorpladığı halojenin iyot cinsinden gram olarak miktarıdır. Yağın yapısında bulunan çift bağlar, kaplama malzemelerinden beklenen kuruma özelliğini birinci derecede etkiler. İyot değeri 90'dan küçük olan yağlar kurumayan yağlardır. İyot değeri 90-130 arasında olan yağlar yarı kuruyan yağlardır. Buna karşılık iyot değeri 130'dan büyük olan yağlar kuruyan yağlar olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmaya örnek olarak zeytin yağı, ayçiçeği yağı ve keten yağı verilebilir. Bu yağların iyot değeri aralıkları sırasıyla 80-88, 125-136 ve 165-200 'dür[3]. Tablo 2.2 ve 2.3'de doymuş ve doymamış yağ asitlerine örnekler verilmiştir.

Tablo 2.2 Doymuş yağ asitleri [2].

Asit	Formülü	Karbon atomu sayısı
Laurik*	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	12
Dodekanoik†		
Miristik*	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	14
Tetradekanoik†		
Palmitik*	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	16
Heksadekanoik†		
Stearik*	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	18
Oktadekanoik†		

Tablo 2.3. Doymamış yağ asitleri

Asit	Formülü	Karbon Atomu Sayısı
Oleik* 9-Oktadesenoik†	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18
Linoleik* 9,12- Oktadekadienoik†	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18
Linolenik* 9,12,15- Oktadekatrienoik†	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18

* Yaygın ismi

† IUPAC' a göre ismi

2.1.1. Doymuş yağ asitleri

Palmitik asit ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) : Palmitik asit yaygın olarak tüm hayvanlardan, bitkilerden ve deniz hayvanlarından sağlanmaktadır. Erime noktası 63°C ' dir. Don yağında(tallow) % 25-30, hurma yağında %30-50, tereyağında % 25 palmitik asit bulunmaktadır.

Stearik asit ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) : Erime noktası 70°C ' dir. Ticari olarak önemli özelliğe sahip olmayan stearik asit don yağı ve soya fasulyesinin hidrojenasyonundan elde edilmektedir.

Laurik asit ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$) : Palmitik ve stearik asitlerden sonra üçüncü sırada bulunan doymuş asitlerdendir. Özellikle Hindistan cevizi, hurma yağı ve tereyağında yaklaşık % 50 oranlarında laurik asit bulunmaktadır.

2.1.2. Doymamış yağ asitleri

Doymamış yağ asitlerinin çoğu doğal olarak bulunmaktadır. Bunların saflaştırılması, izole edilmesi ve karakterize edilmesi oldukça zordur. Doğal olan doymamış yağ asitleri çoğunlukla çift sayıda karbon atomu içermektedirler(genellikle 18). Çift

bağlar çoğunlukla cis yapısındadır. Çift bağların bir yağ asidi zincirinde 9. ve 10. karbon atomlarında bulunması tercih edilmektedir.

Doğada en yaygın olan yağ asidi oleik asit bir ikili bağ taşır. Birden fazla ikili bağ taşıyan yağ asitleri de vardır. Bunlar genellikle bitkisel yağlarda bulunurlar. Doğal yağ asitlerinde ikili bağlar daima cis-durumundadır. Cis-yapı yağların düşük sıcaklıkta erimelerini sağlar. Doymuş yağ asidinin oluşturduğu zig-zag yapı, moleküllerin birbirine yaklaşmasına ve dolayısıyla güçlü van der Waals çekimlerine neden olur. Bu yüzden doymuş yağlar katıdır. Eğer zincirlerinde az sayıda ikili bağ varsa, moleküller düzenli ve sıkı örgüler oluşturamazlar ve helezon yapılar meydana getirirler. Doymamışlığı çok trigliseridler sıvı yağ durumunda bulunurlar[4].

Oleik asit ($C_{17}H_{33}COOH$) : Bir ikili bağ taşıyan doymamış yağ asitleri doymuş yağ asitleri ile karşılaştırıldığında doymuş yağ asitlerinden iki hidrojen atomu eksiktir ve $C_nH_{2n-2}O_2$ ampirik formülü ile gösterilir. Bunların en önemlisi oleik asittir. Zeytin yağında %80, yerfıstığına %60, çay tohumu yağında %85, oranında oleik asit bulunmaktadır.

İki ve daha fazla çift bağ içeren yağ asitlerine bakıldığında, bunlar sırasıyla $C_nH_{2n-4}O_2$ ve $C_nH_{2n-6}O_2$ ampirik formülleriyle gösterilmektedir. Bunlardan en yaygın olanları ise linoleik asit ($C_{18}H_{32}O_2$) ve linolenik ($C_{18}H_{30}O_2$) asitlerdir.

Linoleik asit ($C_{17}H_{31}COOH$) : Bu asit iki çift bağ içermektedir. Çift bağların bağlandığı noktada yüksek kimyasal aktiviteye sahiptir. Bu yüzden bulunduğu yağa kuruma özelliği kazandırmaktadır. Erime noktası $-5^{\circ}C$ ' dir.

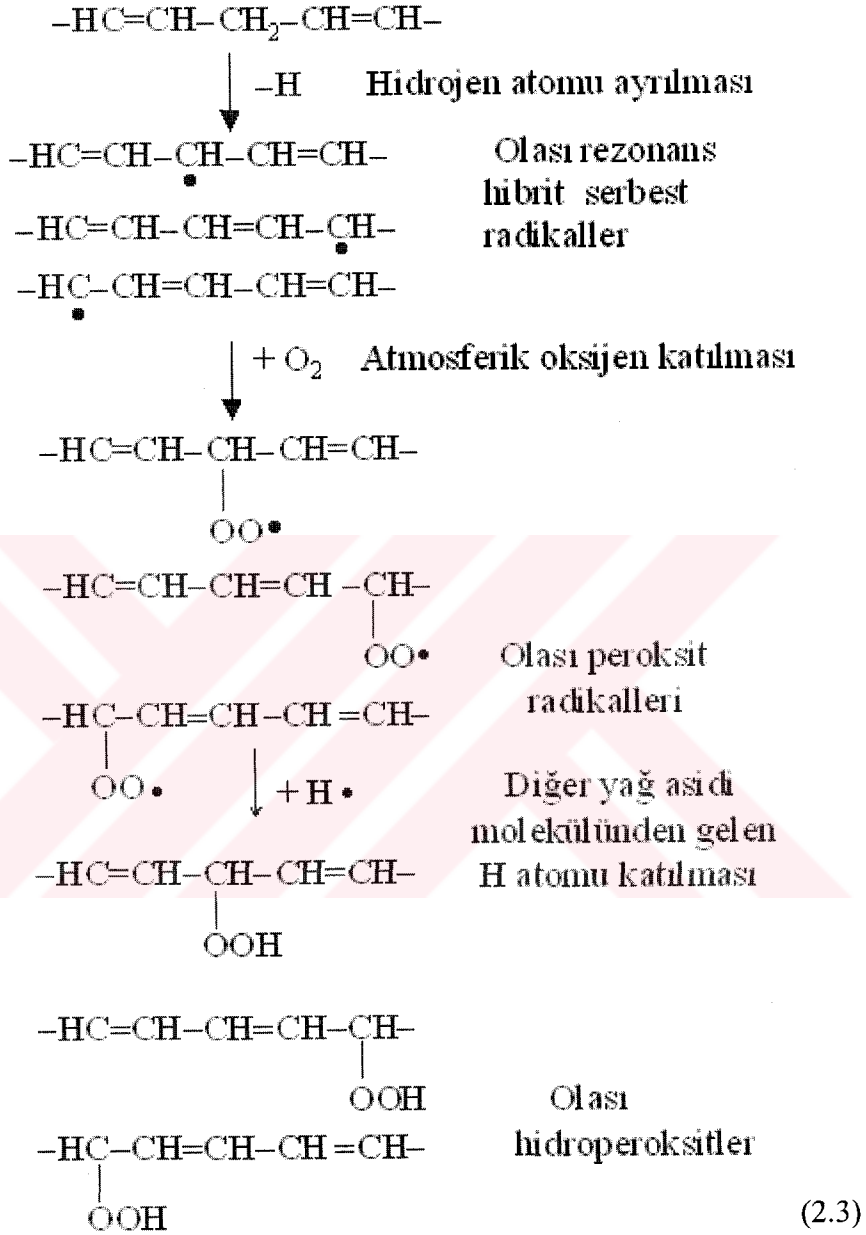
Linolenik asit ($C_{17}H_{29}COOH$) : Oleik asitten daha düşük bir erime noktasına sahiptir ($-11^{\circ}C$). Linolenik asit içeren keten yağı kuruyan özellik göstermektedir.

Özellikle termal polimerizasyon ve oksidatif polimerizasyon reaksiyonlarında gerçekleşen reaksiyonun hızı doymamış yağ asitlerindeki çift bağların sayısına ve bunların pozisyonuna büyük ölçüde bağlıdır.

2.2. Yağların Oksidatif Polimerizasyonu

Modifiye edilmiş organik yüzey kaplayıcılarda yarı kuruyan ve kuruyan yağlar kullanılır. Bu yağların yapısında bulunan çift bağlar atmosferik oksijenle oksidasyon ve polimerizasyonu sağlamaktadır. İzole çift bağ içeren yapıların oksidasyon hızı zincirinde tek çift bağ içeren sistemlere göre 20-40 defa daha

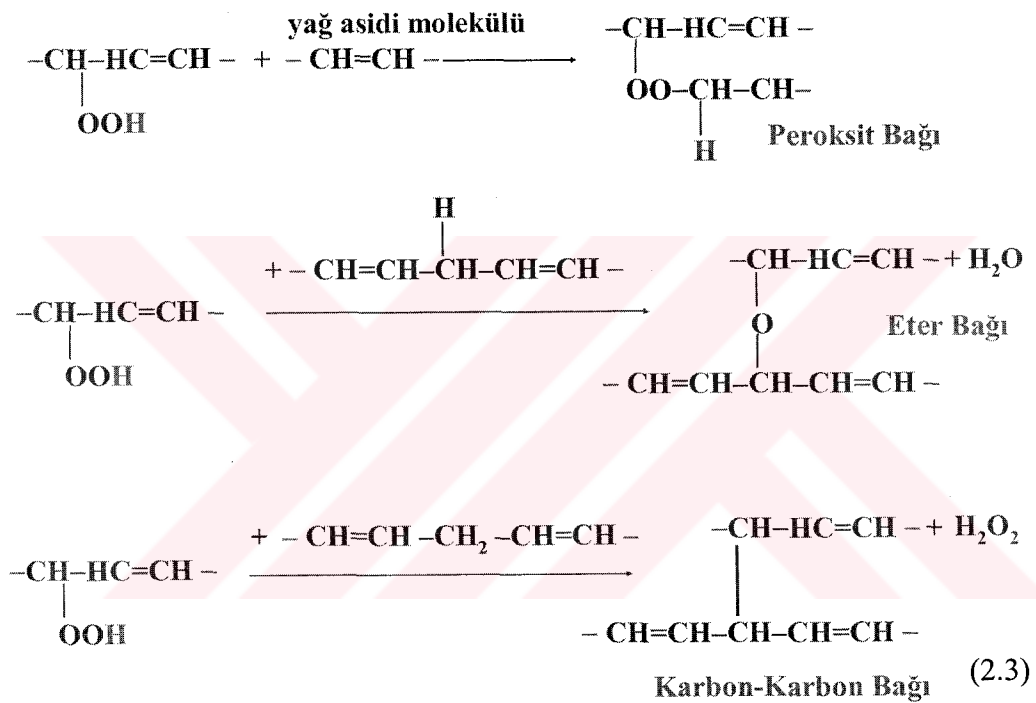
hızlıdır. Havalandırılmış ve okside edilmiş yağların üretiminde gerçekleşen reaksiyon oksidatif polimerizasyondur. Çift bağların izole olması durumunda atmosferik oksidasyonla hidroperoksit oluşumu aşağıda gösterilmiştir[5].



Kuruma olayında ilk basamak, yukarıdaki denklemlerden görüleceği gibi, çift bağların arasındaki metilen grubundan bir hidrojen atomunun ayrılması ile serbest radikalin meydana gelmesidir. Bu serbest radikal bir rezonans hibrittir. Serbest radikal merkezlere oksijen katılması ile peroksit radikalleri ve bu radikalleri ve bu radikallere diğer bir yağ asidi molekülünden gelen hidrojen atomlarının katılması ile

hidroperoksitler oluşur. Sonuç karışımında izole çift bağı hidroperoksit ürünün miktarı çok azdır. Karışım, çift bağları konjuge durumda izomerik cis, trans hidroperoksitleri içermektedir.

Yukarıda açıklanan mekanizmalara göre oluşan hidroperoksit grupları farklı moleküller arasında peroksit bağları, eter bağları veya karbon-karbon bağları oluşturacak şekilde bozunarak çapraz bağlanmayı gerçekleştirirler. Hidropeoksit bozunması ile çapraz bağların oluşumu aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşmektedir[2].



Yüze sürülen sıvı madde filmi, yukarıda açıklanan şekilde oksidasyon ve polimerizasyon reaksiyonları sonucunda büyük moleküllerin meydana gelmesi nedeniyle katılaşır ve sürüldüğü yüzeyi korur.

Oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda, belirli sıcaklık aralığında başlangıçta viskozitenin artışı değişik sıcaklıklarda benzer eğilim göstermektedir. Ancak reaksiyonun ilerleyen süreçlerinde viskozitenin artışında farklı eğilimler görülmüştür. Üç ayrı sıcaklık bölgesinde;

1. $T > 130^{\circ}\text{C}$
2. $84^{\circ} - 130^{\circ}\text{C}$ arası
3. $T < 84^{\circ}\text{C}$

değişik tip oksidatif değişikliklerin meydana geldiği tespit edilmiştir.

1. Yüksek sıcaklıklardaki kırılma indisi değerleri oldukça yüksektir. Reaksiyon sıcaklığı yükseldiği zaman sürekli olarak karbon-karbon polimerizasyonu meydana gelmektedir. Örneğin 84 – 130 °C sıcakları arasında sabit bir viskozite değerinde (3000 cP) oksijen yüzdesi % 18 dolaylarında iken; 130 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda daha az değerler edilmiştir. 200 °C deki okside edilmiş yağda 3000 cP viskozite değerinde sadece % 15,5 oksijen içerdiği görülmüştür. Bu da yine yüksek sıcaklıklarda karbon-karbon polimerizasyonunun arttığını gösterir.
2. 84 ile 130 °C arasında gerçekleşen reaksiyonlarda; sıcaklık değişimine bağlı olarak reaksiyon hızı ve viskozite değişmektedir. Bu sıcaklık bölgesine her sıcaklıkta viskozite artışı meydana gelmektedir. Düşük sıcaklıklarda yavaş reaksiyonlar gerçekleşmektedir.
3. 84 °C'nin altındaki sıcaklıklarda oksipolimerizasyon reaksiyon hızı düşüktür. Reaksiyon sıcaklığı düştüğünde yüksek peroksit değerleri elde edilmektedir.

Oksidatif polimerizasyonun mekanizmasını aydınlatmak amacıyla spektroskopik yöntemlerin de kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır[11-13].

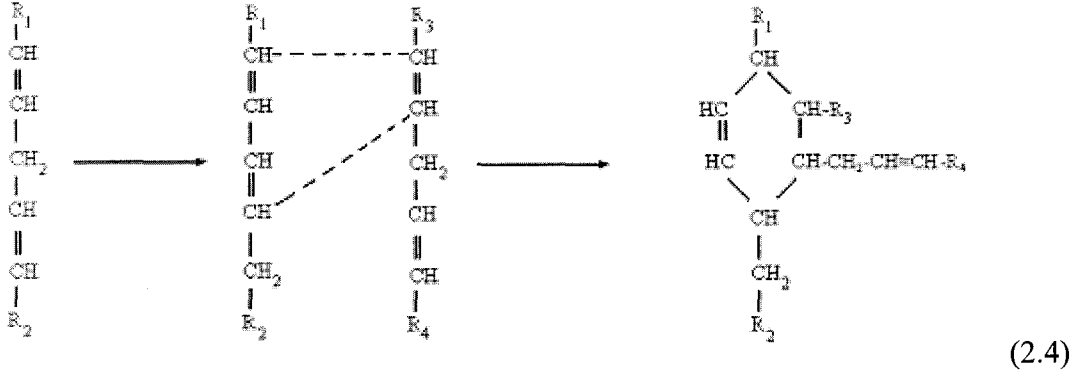
Oksidatif reaksiyon hava akış hızına, karıştırma ve sıcaklığa bağlıdır. Bunların yanı sıra yağın coğrafi olarak yetiştirildiği bölge, tohumdan yağ eldesi ve depolama süresi de etkilidir. Yağların oksidasyonunda en önemli reaksiyon oksijenin yağ molekülünde bulunan reaktif merkezlere bağlanmasıdır. Bunun sonucunda peroksit bağları oluşmakta ve viskozite artışı gözlenmektedir[10].

2.3. Yağların Termal Polimerizasyonu

Yağlar yüksek sıcaklıklarda ısıtıldıklarında izole çift bağlar konjuge çift bağ yapısına dönüşür. Bu şekilde oluşan konjuge sistemler diğer bir moleküldeki doymamış bağ ile Diels-Alder reaksiyonunu verirler. Bunun sonucunda gliserid molekülleri birbirlerine bağlanırlar ve elde edilen ürün daha iyi suya dayanıklılık gösterir.

Yağ asitlerinin tipi ve doymamışlığının derecesi termal polimerizasyonu ve oluşan ürünün özelliklerini etkilemektedir.

Polimerizasyonun hızı ısıtma süresince artan viskozitenin izlenmesiyle ölçülür. İzole çift bağın kayması ve halka yapılı ürünlerin oluşumu aşağıda gösterilmiştir.



Yağlar ısıtıldıklarında polimerizasyon ve izomerizasyon reaksiyonları gerçekleşir. Bu yüzden molekül ağırlıkları ve viskoziteleri artar. Yüksek doymamışlık derecesine, yani yüksek iyot sayısına sahip yağlar çok miktarda linoleik ve linolenik asitlerini içerir ve reaksiyonları hızlı gerçekleşir [6].

2.4. Kuruyan Yağların Başlıca Kullanım Alanları

Kuruyan yağların ana kullanım alanlarından birini boya ve vernik endüstrisi, alkid reçineleri, laklar ve matbaa mürekkepleri ile dekoratif ve koruyucu yüzey kaplamaları oluşturur. Bu yağların yüzeye uygulandıklarında kuruyarak yüzeye bağlı sert, geçirimsiz ve aşınmaya dayanıklı bir film oluşturmaları, yüzey kaplama malzemelerinde kullanılmalarına olanak sağlar[7].

Yukarıda belirtilen endüstrilerde kullanılacak olan yağların kullanılmaları sırasında viskozitelerinin düşük olması ve geç kuruma, düşük parlaklık gibi kötü film özellikleri nedeniyle modifiye edilmeleri gerekir. Bunların özelliklerini geliştirmek amacıyla değişik yöntemler kullanılmaktadır. Tablo 2.4’de bu yöntemler gösterilmiştir[8].

Tablo 2.4. Yağlar için iyileştirme yöntemleri

Yağ	Reaksiyon	Eklenen reaktant	Ürün	İleri modif.	Eklenen reaktant	Ürün
Kuruyan	Termal pol.	—	Isıtılmış yağ	—	—	—
	İzomerizasyon	—	İzomerize yağ	—	—	—
ve						
Yarı	Havalandırma	Oksijen	Oksitlenmiş yağ	—	—	—
Kuruyan	Epoksidasyon	Hidrojen Peroksit	Epokside yağ	—	—	—
	Stirenleme	Stiren	Stirenlenmiş yağ	—	—	—
Yağlar	Katılma reak.	Maleik anhidrit	Maleinize edilmiş yağ	—	—	—
	Alkoliz	Polialkol (Gliserin, Pentaeritrol, Sorbitol,..)	Kısmi gliserid karışımı	Katılma reak.	Izosiyanat	Üretan yağı
				Esterifikasyon reak.	Polibazik asit	Alkid reçinesi
Hint yağı	Dehidratasyon	—	Dehidrate hint yağı	—	—	—

2.5. Havalandırılmış(Blown) yağlar

2.5.1. Elde Edilmesi, Özellikleri ve Kullanım Alanları

Havalandırılmış yağlar, 50-200 °C aralığında içerisinde hava veya oksijen geçirilerek elde edilen ürünlerdir. Bu işlem sonucunda yağın viskozitesi, spesifik ağırlığı, kırılma indisi ve serbest yağ içeriği artar, iyot değeri azalır. Reaksiyon fazla iletiletilirse yağın rengi koyulaşır. Reaksiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilirse peroksit, hidroksil, eter ve diğer oksijen içerikli bileşenler oluşur. Ürünün hidrokarbon çözücülerde çözünürlüğü azalırken, etil alkol ve aseton gibi polar çözücülerde çözünürlüğü artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlarda oluşan peroksitler başlangıçta bozunmaya uğramakta, karbon-oksijen ve karbon-karbon bağlarına dönüşmektedir.

Bu işlem sonunda elde edilen yağlar iyi parlaklığa, akış ve dağılma özelliklerine sahip olmaktadır. Havalandırılmış balık yağı deri endüstrisinde, aspir (rapeseed) ve pamuk diğer alanlarda yağlama amacıyla kullanılır[9]. Havalandırılmış keten yağı boya, vernik ve cila endüstrisinde kullanılır. İstenilen durumlarda işlem sonunda

kazanılan yüksek yüzey aktivitesinden dolayı boya ve verniğin özelliklerini geliştirmek için diğer yağlarla karıştırılırlar[1,2].

2.6. Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri Arasında Geliştirilen Matematiksel Modeller

Kırılma indisi yağ ve yağ asitleri için karakteristiktir. Hızlı ve kolay bir şekilde kesin sonuçlar elde edilir. Ölçüm için az miktarda numune yeterlidir. Kırılma indisi ile gelişen reaksiyonun izlenmesi mümkün olmaktadır. Kırılma indisi ile yağ asitlerinin bileşenleri ve yapıları arasında ilişki bulunmaktadır. Hidrokarbon zincirlerinin artmasıyla kırılma indisi artmaktadır. Konjuge yapıdaki çift bağların artması da kırılma indisini artırmaktadır. İyot sayısı(I) ile kırılma indisi arasında Eşitlik (2.5)'de verilen denklem geliştirilmiştir[1]. Keten ve soya yağında büyük bir yaklaşımla kullanılabilir.

$$n_D^{25} = 1,45765 + 0,0001164I \quad (2.5)$$

Eşitlik (2.5) yalnızca işlem görmemiş yağlarda kullanılmaktadır. Hidrojenasyona, oksidasyona ve polimerizasyona uğramış yağlarda geçerli değildir.

Literatürde yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki ilişkileri ifade eden ampirik eşitlikler türetmeye yönelik birçok çalışma bulunmaktadır[14-17]. Yalnız bu eşitlikler sadece işlenmemiş yağlar veya termal işlem görmüş yağlar için geçerlidir. Okside edilmiş yağlar için geliştirilen eşitliklere rastlanmamaktadır.

Buhar basıncı için çıkarılan Antoine eşitliğine benzer bir model denklemde viskozite-iyot değeri, sabunlaşma değeri-sıcaklık arasında eşitlik elde edilmiştir. Yağ asitlerinin viskozite(η), iyot sayısı ve sabunlaşma sayısı gibi özelliklerin bilinmesi yağ asitleri endüstrisinde kullanılan ekipmanların dizayn çalışmalarında önemlidir. Buhar basıncı için geliştirilen Antoine eşitliğine benzer bir model Eşitlik (2.6)'de görülmektedir[18]

$$\log \eta = [-1,4 + 1,25(IV/SV)] + [500 - 375(IV/SV)] / [(T + 140) - 85(IV/SV)] \quad (2.6)$$

Viskozite ile sıcaklık arasında Eşitlik (2.7)'deki bağıntı geliştirilmiştir.

$$\log \eta = -0,6298 + [273,66 / (T + 88,81)] \quad (2.7)$$

Eşitlik (2.6) ve (2.7)'de η viskozite, IV iyot sayısı, SV sabunlaşma sayısı, $T(^{\circ}\text{C})$ ise sıcaklıktır.

Prosesin dizaynında ve işletilmesinde en az birkaç fiziksel özelliğin bilinmesi faydalıdır. Taşınım olaylarında viskozitenin(moleküller arasındaki sürtünmenin ölçüsü) bilinmesi proses kontrolü açısından önemlidir.

Polimerizasyon ve hidrojenasyon sırasında yağların viskoziteleri yükselmektedir. Polimerizasyonu veya hidrojenasyonu istenilen seviyede sonlandırmak için viskozitenin izlenmesi önemlidir. Yağın doymamışlık derecesini ve molekül zincirinin uzunluğunu belirlemek amacıyla iyot ve sabunlaşma değerlerine bakılmaktadır. Pratik açıdan dizayn çalışmalarında gerekli olan taşınım özellikleri, viskozite, verileri ile karakteristik özellikler, iyot ve sabunlaşma sayıları, arasındaki ilişkinin bilinmesi istenir[18].

Korelasyon katsayıları ısı değiştiriciler, reaktörler, distilasyon kolonları ve proses boruları gibi kimyasal ekipmanlarının dizaynında ve değerlendirilmesinde yararlıdır. Yağ asitlerinin ayrılması işleminde kullanılan distilasyon kolonlarının veriminde viskozite değeri önemli bir parametredir. Viskozite değeri ayrıca ısı transfer ekipmanları, proses boruları, reaktörler, koku gidericiler ve yağ endüstrisinde kullanılan diğer ekipmanların dizaynında gereklidir.

Yoğunluk ve spesifik ağırlık verileri yağ asitleri endüstrilerinde kimya mühendisliğinin temel işlemlerinin uygulanmasında oldukça önemlidir. Bunlara örnek olarak yağ asitlerinin ayrılmasında veya türevlerine dönüştürülmesinde kullanılan reaktörler, yağ asitlerinin ayrılmasında kullanılan distilasyon kolonları, depolama tankları ve proses boruları verilebilir.

Aspir, mısır, soya, hindistan cevizi yağları ile $\text{C}_9 - \text{C}_{22}$ aralığındaki yağ asitlerinin erime noktalarının üzerinden başlayarak 110°C 'ye kadar olan sıcaklıklarda yoğunluk ölçümleri yapılarak modeller geliştirilmiş, Eşitlik (2.8) ve deneysel verilere dayanan korelasyon katsayıları verilmiştir.

$$d = c + m T \quad (2.8)$$

c ve m korelasyon katsayıları, T($^{\circ}$ C) sıcaklık[19].

2.7. Reaksiyon Kinetiği

Reaksiyon hızının bulunması amacıyla değişik metotlar kullanılmaktadır. Bunlardan bir tanesi integral metodudur ve yaygın olarak kullanılır.

İntegral yönteminde temel olarak;

1. Tepkime için reaksiyon hız modeli varsayılır.
2. Varsayılan model değişkenlerine ayrılır ve integrali alınır.
3. Deneysel olarak elde edilen veriler grafiğe geçirilir. Reaksiyon için hangi parametre belirleyici ise onun üzerinden işlem yapılır. Örneğin derişim, viskozite gibi...
4. Elde edilen grafik eğer bir doğru veriyorsa varsayım doğrudur. Doğrunun eğimi hız sabitini (k) verir.
5. Eğer grafik kabul edilebilir bir regresyon katsayısı vermiyorsa birinci basamağa geri dönülerek başka bir hız modeli varsayılır[20].

2.8. Akış Özellikleri (Reoloji)

Reoloji, uygulanan gerilimler karşısında maddelerin deformasyonu şeklinde tanımlanır. Bu maddeler sıvı ve gazlar olduğu gibi katılar da olabilmektedir.

Newton'un viskozite tanımına göre ideal bir sıvıda akış hareketi;

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{şeklindedir.}$$

Kayma gerilimi = viskozite . kayma hızı

Kayma gerilimi; $\tau = F/A = N/m^2 = Pa$ [Pascal]

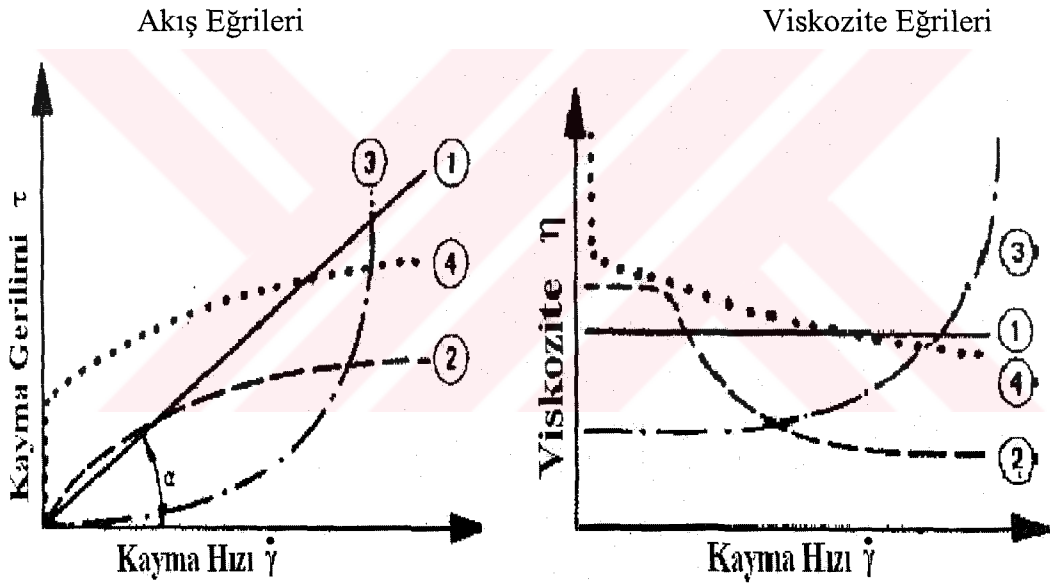
Kayma hızı ; $\dot{\gamma} = dv/dy = (m/s)/m = 1/s = s^{-1}$

Akışkanların davranışlarını tanımlamak amacıyla kullanılan modeller şöyledir[21].

- Newton : $\tau = \eta \dot{\gamma}$
- Bingham : $\tau = \eta_0 \dot{\gamma} + \tau_y$
- Power-law : $\tau = \eta_0 \dot{\gamma}^n$
- Herschel-Bulkley : $\tau = K \dot{\gamma}^n + \tau_y$
- Casson : $\tau^{1/2} = K_1 + K_2 \dot{\gamma}^{1/2}$
- Cross : $\tau = \dot{\gamma} (\eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) / (1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_b)^n))$
- Carreau : $\tau = \dot{\gamma} (\eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) / (1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_b)^2)^{n/2})$

2.8.1. Akış ve Viskozite Grafikleri

Şekil 2.1’de Newtonian ve non-Newtonian akışkanlara ait grafikler gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Akış ve viskozite grafikleri

- | | | |
|----------------------|---|----------------------------|
| 1) Newtonian akışkan | 2) Pseudoplastikler | } Non-Newtonian Akışkanlar |
| | 3) Dilatantlar | |
| | 4) Plastikler (akma noktalı Pseudoplastikler) | |
| | | |

İşlem görmemiş endüstriyel amaçlı yağlar ve gıda yağları geniş bir kayma hızı aralığında ideal akışkan gibi davranarak Newtonian akış modeline uymaktadır. Yağın viskozitesi sıcaklık artışı ile logaritmik olarak azalmaktadır[22].

Trigliseridlerin ortalama molekül ağırlığının artmasıyla viskoziteleri artmaktadır. Karbon sayıları C6:0 ile C18:0 arasında değişen saf, doymuş trigliseridlerin dinamik viskozite ile karbon sayıları arasında eşitlik (2.9)'deki gibi bir ilişki bulunmuştur[23].

$$\eta = 0,0576 C^2 - 0,2339 C + 3,8424 \quad (2.9)$$

η ; dinamik viskozite (mPa.s) ve C; yağ asidindeki karbon atomları sayısı



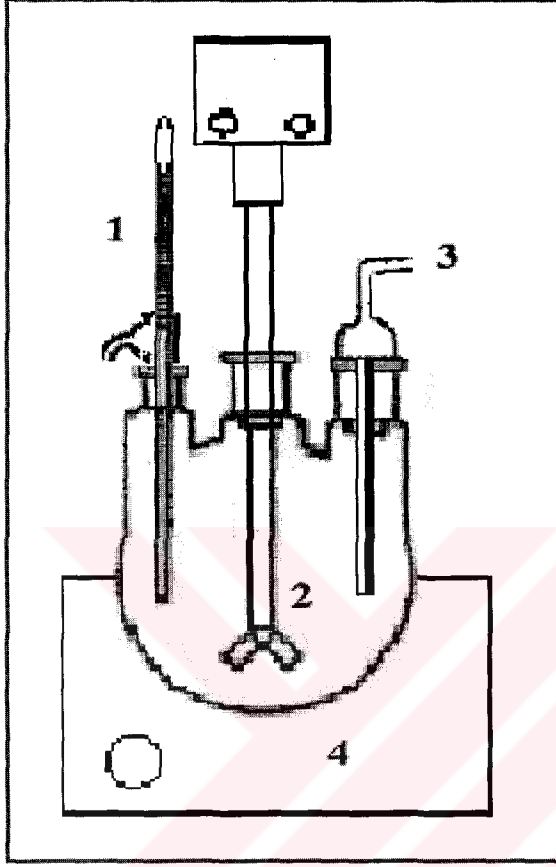
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneyde Kullanılan Başlıca Kimyasallar

- **Bitkisel Yağ** : Çalışmada piyasadan temin edilen keten yağı kullanılmıştır. Yağın bazı özellikleri ;
Kırılma İndisi (n_D^{25}) : 1,4780 ; iyot değeri : 190,6536 ; asit değeri : 1,1 ;
yoğunluk (d^{25}) = 0,9350 g/cm³
- **KI (Potasyum İyodür)** : İyot değeri tayininde ve Sodyum tiyosülfat (Na₂S₂O₃) çözeltisinin normalite ayarında %10'luk; Peroksit sayısı tayininde doymuş KI çözeltisi kullanılmıştır.
- **İyot** : Hanus çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.
- **Asetik asit [Riedel](C₂H₄O₂)** : Çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Nişasta çözeltisi** : Titrasyon işlemlerinde indikatör olarak kullanılmıştır.
- **Brom (Br)** : Hanus çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.
- **Kloroform[Merck](CHCl₃)** : Çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Sodyum tiyosülfat (Na₂S₂O₃)** : İyot değeri tayininde titrasyon işleminde kullanılmıştır.
- **Potasyum bi kromat** : Na₂S₂O₃ çözeltisinin normalite ayarının yapılmasında kullanılmıştır.
- **Hidroklorik asit[Merck] (HCl)** : Derişik HCl Hanus çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

3.2. Deney Düzenegi

Reaksiyon üç boyunlu rodajlı cam balonda gerçekleştirilmiştir. Deney düzenegi Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



1. Termometre
2. Mekanik Karıştırıcı
3. Kapiler Boru
4. Isıtıcı

Şekil 3.1. Deney düzeneginin şematik gösterimi.

3.3 Deney Koşullarının Belirlenmesi

Yapılan literatür araştırmasında oksidatif reaksiyonun hava akış hızına, karıştırma ve sıcaklığa bağlı olduğu teorik kısımda belirtildi[10]. Hava ve azot gazı akış hızına, yapılan ön denemeler ve literatürdeki verilerden yola çıkılarak karar verilmiştir. Hava ve azot atmosferinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda hava akış debisi 2 lt/dk ve 5 lt/dk. , azot gazı akış debisi 2 lt/dk. olarak reaksiyon yapılmıştır. Teorik bölümde de belirtildiği gibi oksipolimerizasyon reaksiyonunda gerçekleşen reaksiyonların incelenmesi sonucunda farklı oksidatif değişikliklerin meydana geldiği üç sıcaklık bölgesi bulunmuştur.

Bu bilgilerden yola çıkılarak düşük, orta ve yüksek sıcaklık bölgelerinde üç sıcaklık değeri seçilerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Seçilen sıcaklıklar sırasıyla 80, 120 ve 200 °C'dir. Mekanik karıştırıcı hızı 200 devir/dk.'dır.

Sisteme hava bir kompresör yardımıyla beslenip, hava debisi akış ölçerle sabit değerde tutulmuştur.

3.4. Oksipolimerizasyon Reaksiyonu ile Ürünlerin Elde Edilmesi

Belirlenen 80, 120 ve 200 °C sıcaklıklarında sisteme hava beslenmiştir. Beslenen havanın yağ ile en iyi şekilde temas edip reaksiyona girmesi için mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Öncelikle 2lt/dk. hava akış debisinde çalışılmıştır. Ortamdaki oksijen miktarının artırılması ile elde edilecek ürünlerin nasıl değişeceğini ve reaksiyonun ne tür bir özellik göstereceğini gözlemek amacıyla 120 °C'de 5 lt/dk hava debisinde çalışma yapılmıştır. 200 °C'de 15.saatın sonunda jel elde edilmiştir. Ayrıca gerçekleşen reaksiyonlarda termal polimerizasyonun olup olmadığını anlamak eğer termal polimerizasyon gerçekleşiyorsa etkisini belirlemek amacıyla 120 ve 200 °C'deki sıcaklıklarda deneyler inert gaz ortamında yapılmıştır. 80 °C de azot gazı atmosferinde yapılan reaksiyonda değişimler ihmal edilecek kadar küçüktür[24]. Reaksiyon süresince her bir saatte ürünlerin viskozite, peroksit sayısı, iyot sayısı, kırılma indisi ve yoğunluk gibi özelliklerinin değişimi incelenmiştir.

3.5. Analiz Yöntemleri

İyot sayısı, 100 g yağın absorpladığı halojene eşdeğer iyodun miligram cinsinden değeridir ve yağın doymamışlığının bir ölçüsüdür. İyot değeri Hanus yöntemiyle belirlenmiştir. İyot sayısı Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır[25].

$$\text{İyot Sayısı} = [(V_2 - V_1) N] / W \cdot 12,69 \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1'de;

V_2 : Tanık için harcanan Sodyum tiosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) çözeltisi hacmi, ml

V_1 : Numune ile yapılan titrasyon işleminde harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi hacmi, ml

W : Numune miktarı, g

N : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'ün normalitesi dir.

Peroksit değeri, yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup 1 kg yağda bulunan peroksit oksijeninin miliekivalent gram olarak miktarıdır.

Peroksit sayısı Eşitlik 3.2’de verilen denkleme göre hesaplanmıştır[25].

$$\text{Peroksit sayısı} = [1000 (V_1 - V_2) N] / W \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2’de;

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

V_2 : Tanık için harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi, ml

W : Numune miktarı, g

N : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ’ün normalitesi dir.

Yoğunluk ölçümleri 25°C ’de termometreli piknometreyle yapılmıştır.

Kırılma indisi, Abbe refraktometresi kullanılarak 25°C ’de ölçülmüştür.

Son ürünlerin akış özelliklerini geniş bir kayma gerilimi aralığında bulabilmek ve uygun modeli belirleyebilmek için; 25°C ’de Haake Rheo Stress 1 reometresi kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

3.5.1 Kinetik Çalışma

Oksipolimerizasyon reaksiyonunun hızı viskozitede meydana gelen değişimlerden yola çıkılarak hesaplanmıştır. Bu amaçla integral metodu kullanılmıştır[26,27]. Birinci (Eşitlik 3.3), ikinci (Eşitlik 3.4) ve üçüncü (Eşitlik 3.5) mertebe hız denklemleri her bir reaksiyon için aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$kt = \ln \eta - \ln \eta_b \quad (3.3)$$

$$kt = 1/\eta - 1/\eta_b \quad (3.4)$$

$$2kt = 1/\eta^2 - 1/\eta_b^2 \quad (3.5)$$

Burada k hız sabi; t zaman, η viskozite ve η_b başlangıç reaksiyonunun viskozitesidir.

Reaksiyon mertebelerini belirlemek ve hız sabitlerini hesaplamak amacıyla $\ln \eta$, $1/\eta$ ve $1/\eta^2$ değerleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Deneysel veriler en küçük kareler yöntemiyle test edilmiştir. Doğrusal denklemlerin eğimlerinden hız sabitleri

bulunmuştur. Reaksiyonun mertebesine ise doğrusal regresyon analiziyle (r^2) karar verilmiştir. Reaksiyon mertebeleri ve hız sabitleri Sonuçlar ve Tartışma bölümünde Tablo 4.7’de verilmiştir.

3.5.2 Akış Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerlerin akış özelliklerinin belirlenmesinde Bingham, Power-law ve Casson modelleri sırasıyla Eşitlik (3.5), (3.6), (3.7) kullanılmıştır.

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma} + \tau_y \quad (3.5)$$

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma}^n \quad (3.6)$$

$$\tau^{1/2} = K_1 + K_2 \dot{\gamma}^{1/2} \quad (3.7)$$

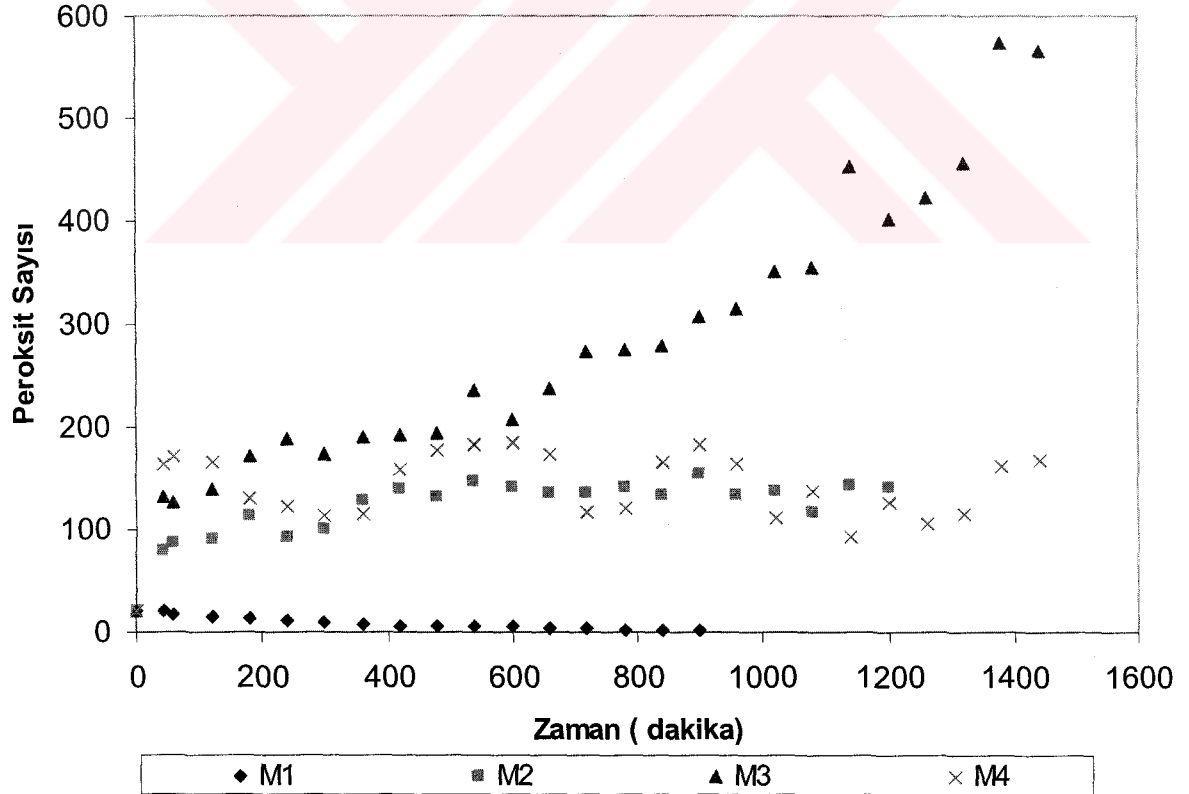
Burada τ kayma gerilimi, $\dot{\gamma}$ kayma hızı, η_0 görünen viskozite ve τ_y akma gerilimidir. n non-Newtonian etki indeksi, reolojik davranışın tipini karakterize eder. K_1 ve K_2 sırasıyla $\tau_y^{1/2}$ ve $\eta_0^{1/2}$ ’ye eşittir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

80, 120 ve 200 °C sıcaklıklarında 2 lt/dk. hava; 120 °C'de 5 lt/dk. hava ve 120, 200 °C sıcaklıklarında 2 lt/dk. azot gazı debisinde keten yağının oksidatif polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresince alınan örneklerin viskozite, peroksit sayısı, iyot sayısı, yoğunlukları ve kırılma indisi belirlenmiştir. Ayrıca son ürünlerin reolojik özellikleri incelenerek hangi modele uygun davrandığı bulunmuştur.

4.1. Kimyasal Özellikler

Reaksiyon süresince peroksit değeri(PD) ve iyot değerinin(ID) değişimi gözlenmiştir. Şekil 4.1.

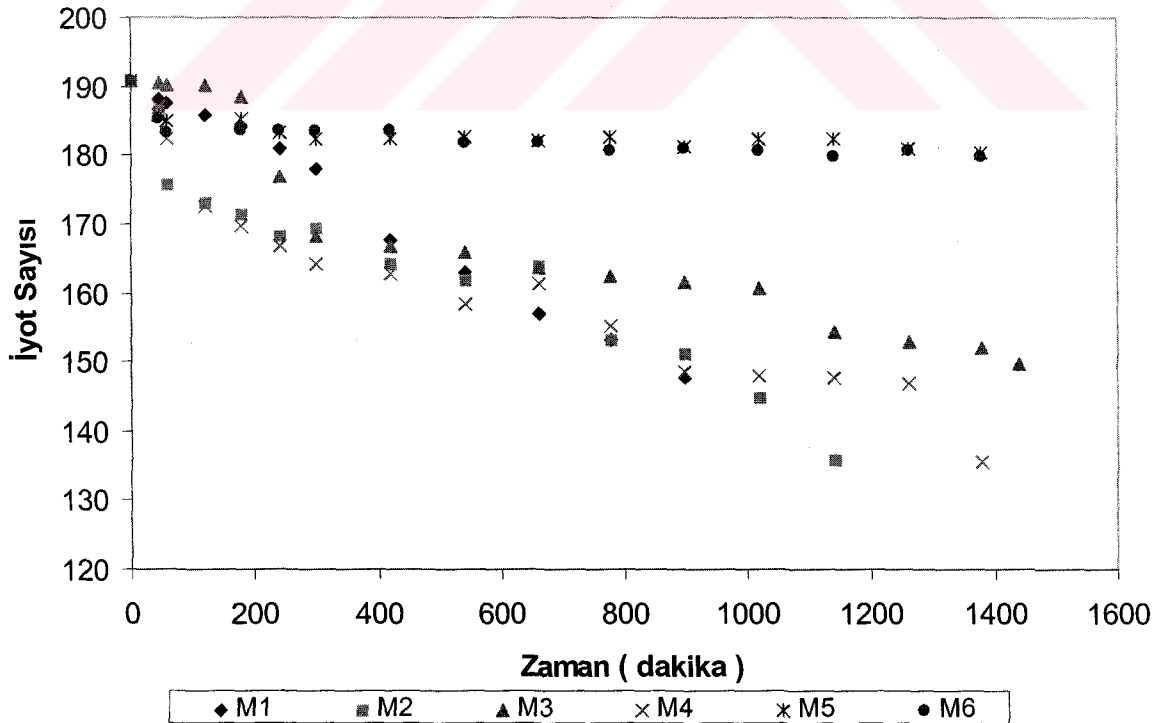


M1 = 200 °C, 2 lt/dk. hava; M3 = 80 °C, 2 lt/dk. hava;
M2 = 120 °C, 2 lt/dk. hava; M4 = 120 °C, 5 lt/dk. hava;

Şekil 4.1 . Peroksit sayısının reaksiyon süresiyle değişimi

Peroksit sayısı üç değişik sıcaklıkta tamamen farklı bir eğilim göstermektedir. 80 °C' de reaksiyon süresinin artmasıyla peroksit değeri artarken, 200 °C'de azalmakta, 120 °C'de ise belirli bir aralıkta dalgalanmaktadır. Hava debisinin arttırılmasının peroksit bağlarının oluşumunu arttıracak yönündeki düşüncüyü kanıtlamak için, bu sıcaklıkta 5 lt/dk. hava debisiyle çalışılmıştır. Fakat elde edilen sonuçlar düşük hava debisindeki sonuçlara paralellik göstermektedir. Bu sonuçlar, 120 °C'de oluşan peroksit bağlarının etere veya karbon-karbon bağlarına dönüşüm hızıyla açıklanmıştır.

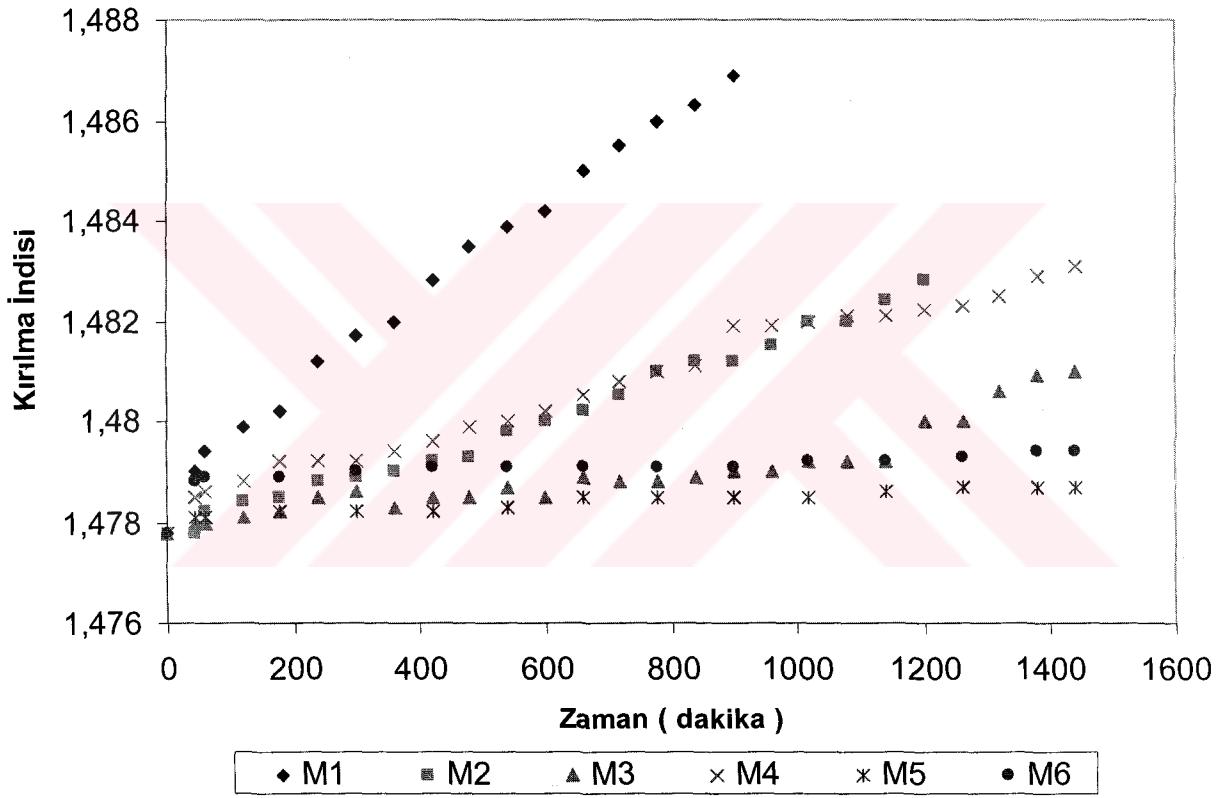
Şekil 4.2'de ise iyot sayısının zamanla değişimi görülmektedir. Tüm sıcaklıklarda oksipolimerizasyon reaksiyonu süresince iyot sayısının azaldığı gözlenmiştir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü reaksiyon boyunca çift bağlar harcanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda termal polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşme ihtimaline karşı, bunu belirlemek amacıyla 120 ve 200 °C'de azot atmosferinde çalışılmıştır. Termal polimerizasyon reaksiyonunda iyot değeri azalırken viskozite artar[25]. Diğer yandan ortamda oksijen olmadığından peroksit bağlarının oluşumundan ve başka bağlara dönüşümünden söz edilemez. Elde edilen ürünlerin iyot sayıları Şekil 4.2'deki grafikte görülmektedir. Sonuçlar termal polimerizasyonun gerçekleşmediğini ortaya koymaktadır.



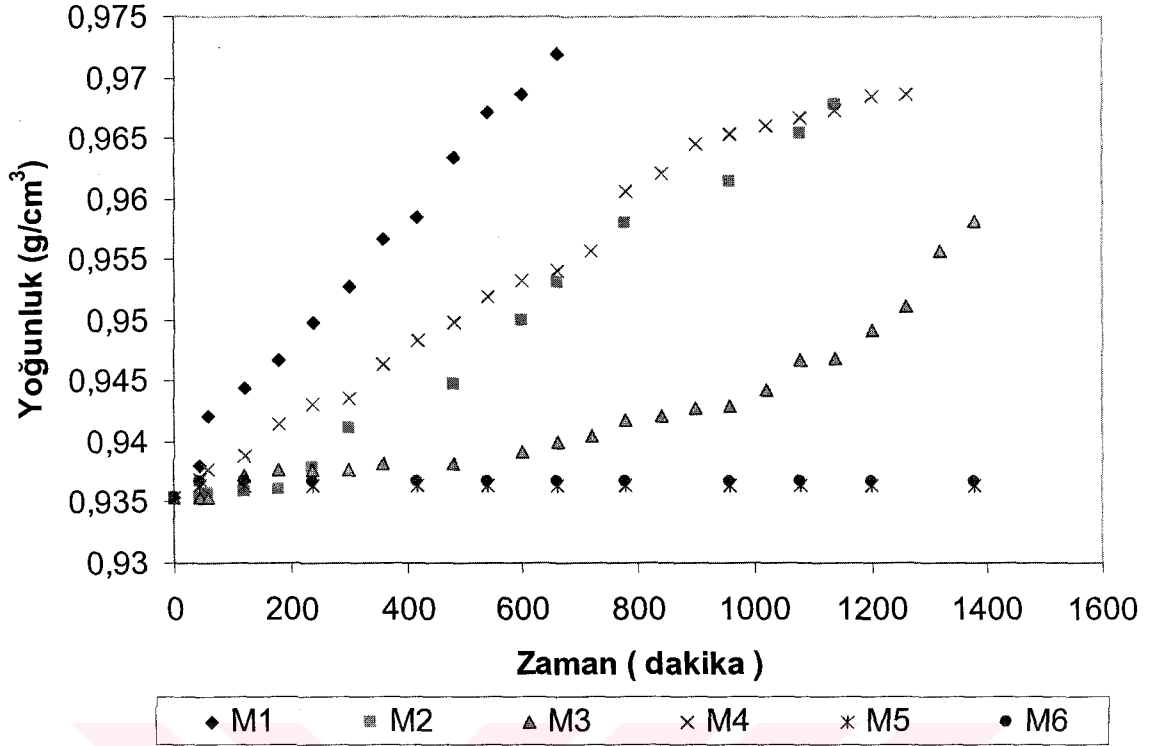
M1= 200 °C, 2 lt/dk. hava; M2= 120 °C, 2 lt/dk. hava; M3= 80 °C , 2 lt/dk. hava;
M4= 120 °C, 5 lt/dk. hava; M5= 120 °C ; 2 lt/dk. N₂ , M6= 200 °C ; 2 lt/dk. N₂
Şekil 4.2. İyot sayısının reaksiyon süresiyle değişimi

4.2 Fiziksel Özellikler

Kırılma indisi ve yoğunluğun reaksiyon süresince tüm sıcaklıklarda arttığı görülmektedir. Bu artış 200 °C' de diğer sıcaklıklara göre daha hızlı olmaktadır. Azot atmosferinde gerçekleşen reaksiyonlarda ise kırılma indisi ve yoğunluk değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de sırasıyla kırılma indisi ve yoğunluk grafikleri görülmektedir.

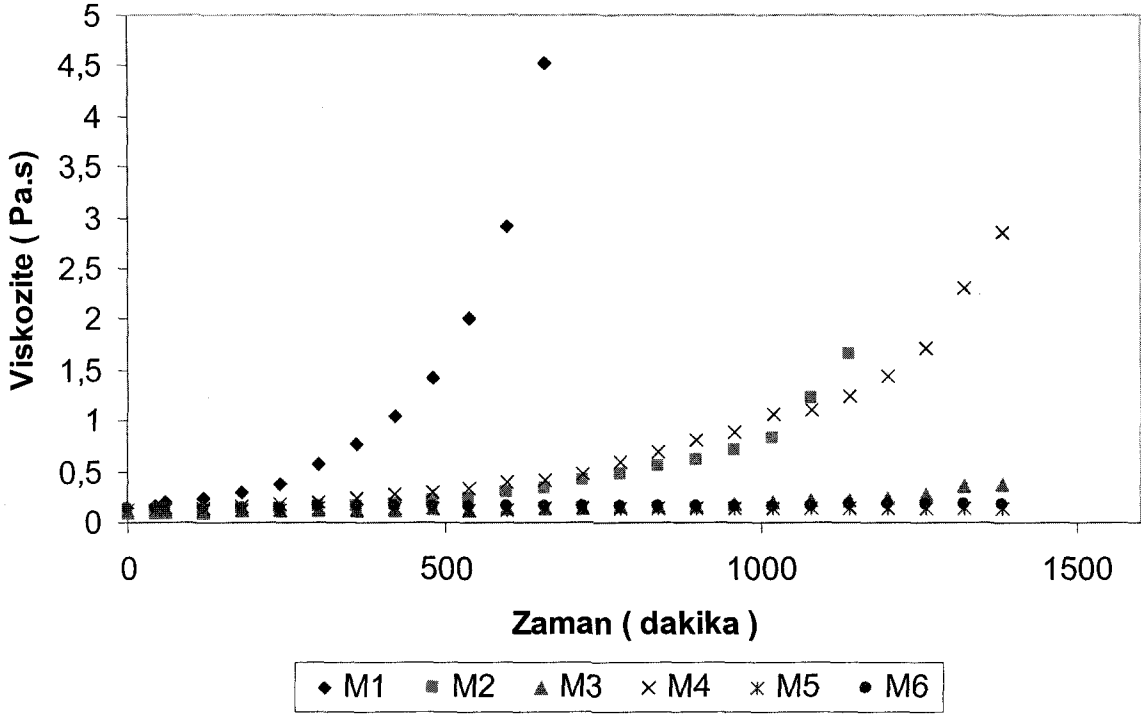


Şekil 4.3. Kırılma indisinin reaksiyon süresiye değişimi (M1, M2, M3, M4, M5 ve M6 Şekil 2'de açıklandığı gibidir.)



Şekil 4.4. Yoğunluğun reaksiyon süresiyle değişimi (M1, M2, M3, M4, M5 ve M6 Şekil 2’de açıklandığı gibidir.)

Ürünlerin 5 °C’ de ölçülen viskoziteleri Şekil 4.5’ de görülmektedir. 80 °C’de viskozite artışı yavaş olmaktadır. 200 °C’ de viskozite hızlı bir şekilde artmaktadır. 120 °C’de gaz debisinin artmasıyla viskozitenin az da olsa yavaş artması serbest radikal polimerizasyonuyla gerçekleşen oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda, serbest radikallerin sayısının artmasıyla açıklanabilir. Serbest radikallerin çoğalması daha kısa zincirli moleküllerin elde edilmesine neden olur, bu da ürün viskozitesini düşürür.



Şekil 4.5. Viskozitenin reaksiyon süresiyle değişimi (M1, M2, M3, M4, M5 ve M6 Şekil 2’de açıklandığı gibidir.)

4.3. Reaksiyon Süresince Ürün Özelliklerinin Değişiminin Matematiksel Olarak Modellenmesi

Proses ekipmanlarının dizaynı ve prosesin kontrolü için bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerin bilinmesi önemlidir[18-20]. Bu çalışmada oksipolimerizasyon reaksiyonunda viskozite, kırılma indisi, yoğunluk gibi fiziksel özellikler ile iyot ve peroksit sayısı gibi kimyasal özellikler arasında matematiksel eşitlikler geliştirilmiştir.

Viskozite reaksiyonların gelişimi izlemek için önemli bir parametredir. Kırılma indisi yağ ve yağ asitleri için karakteristiktir. Reaksiyon süresince ürünlerin molekül ağırlıklarının artışı yoğunluk ile izlenebilir. Bunların yanı sıra peroksit sayısı oksidatif polimerizasyonun gelişimi, iyot sayısı ise ürünlerin doymamışlığı hakkında bilgi verir. Tüm bunlardan yola çıkılarak bu özelliklerin birbirleriyle olan ilişkileri incelenmiş, bazıları için sistemi çok iyi ifade eden modeller bulunmuştur. Bazıları için ise uygun modeller geliştirilememiştir. Bunlara ilişkin modeller, grafikler ve açıklamalar aşağıda ayrıntılı şekilde yapılmıştır.

Diğer önemli bir konu ise viskozite, kırılma indisi gibi parametrelerin cihazlarla kolayca, hızlı ve güvenilir bir şekilde ölçülmesidir. İyot ve peroksit sayılarının belirlenmesi ise analitik yöntemleri gerektirmekte ve uzun zaman almaktadır. Bunlar arasında geliştirilen matematiksel eşitlikler büyük bir doğrulukla kullanılmaktadır.

4.4 Modellerin Belirlenmesi

Bu amaçla tüm parametreler birbirleriyle olan değişimleri grafiğe geçirildi. Örneğin viskozite-iyot ilişkisinde; η -ID grafiğinin yanında $\ln\eta$ -1/ID, $\ln\eta$ -ID ve η -1/ID grafikleri de çizilerek tüm korelasyonlar değerlendirilip en küçük kareler yaklaşımıyla en yüksek (r^2)'li model seçilmiştir.

Çalışmada aşağıdaki eşitliklerin geliştirilmesi üzerinde durulmuştur.

- Viskozitenin peroksit, iyot sayısı ve yoğunluk ile değişimi; $\eta = f(\text{ID}, \text{PD}, d)$
- Kırılma indisi ile peroksit, iyot sayısı ve yoğunluk; $\text{KI} = f(\text{ID}, \text{PD}, d)$
- Yoğunluk ile peroksit ve iyot sayısı; $d = f(\text{ID}, \text{PD})$
- Viskozite ile kırılma indisi; $\eta = f(\text{KI})$

4.4.1 Viskozite – İyot sayısı Değişimi

Tüm reaksiyonlar için iyot sayısı ile viskozite ilişkisi en iyi ;

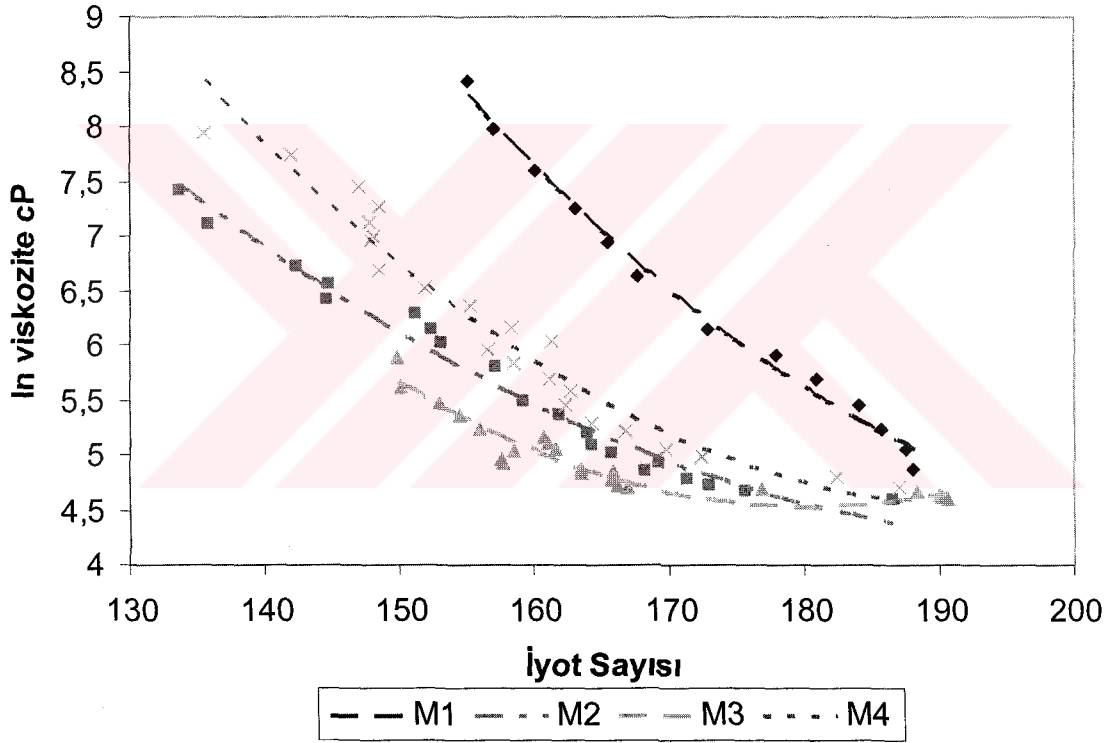
$$\ln \eta = A (\text{ID})^2 + B (\text{ID}) + C \quad (4.1)$$

polinomial eşitliğiyle ifade edilmiştir. Bu modele ait grafik Şekil 4.6'da model katsayılar (A, B ve C) Tablo 4.1'de verilmiştir. Viskozite-iyot modeline ait geliştirilen tüm modeller ve model katsayıları ekler bölümünde Tablo A.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Viskozite-iyot modeline ait denklemin sabitleri

Reaksiyon	A	B	C	r^2
M1	0,0012	-0,5033	57,896	0,9909
M2	0,0007	-0,2771	32,298	0,9777
M3	0,0012	-0,4453	44,676	0,903
M4	0,0011	-0,436	46,916	0,9528

M1= 200 °C, 2 lt/dk. hava; M2= 120 °C, 2 lt/dk. hava;
M3= 80 °C , 2 lt/dk. hava; M4= 120 °C, 5 lt/dk. hava;



M1= 200 °C, 2 lt/dk. hava; M2= 120 °C, 2 lt/dk. hava;
M3= 80 °C , 2 lt/dk. hava; M4= 120 °C, 5 lt/dk. hava;

Şekil 4.6. Viskozite-iyot sayısı modeline ait grafik

4.4.2 Viskozite-Peroksit Sayısı Değişimi

Daha önce de açıklandığı üzere 200 °C’de oluşan peroksit bağları hemen harcanmakta ve peroksit sayısı reaksiyon süresince azalmaktadır. 80 °C’de peroksit değeri artmaktadır. 120 °C’de ise peroksit bağları bir yandan oluşurken diğer yandan harcanmakta ve peroksit sayısı belirli değerlerde dalgalanmaktadır. Bundan dolayı viskozite ile peroksit arasında uygun bir matematiksel ilişki kurulamamıştır. Bunlara ait model ve katsayılar ekler bölümünde Tablo A.2’de verilmiştir. Şekil 4.1’de 120 °C’de meydana gelen peroksit değişimi gösterilmiştir.

4.4.3. Viskozite-Yoğunluk Değişimi

Viskozite ve yoğunluk reaksiyon süresince artmaktadır. Yalnız azot atmosferinde yapılan deneylerde viskozite ve yoğunluk değişimi ihmal edilecek kadar azdır. Dolayısıyla bu değerler kurulan modelde yer almamıştır. Viskozite ile yoğunluk arasında geliştirilen model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\ln \eta = A d^2 + B d + C \quad (4.2)$$

Viskozite-iyot ilişkisi modelinde polinomial bağıntıların yanında doğrusal denklemlerde yüksek korelasyonla ifade edilebilmektedir. Aşağıdaki denklem doğrusal ilişkiyi vermektedir.

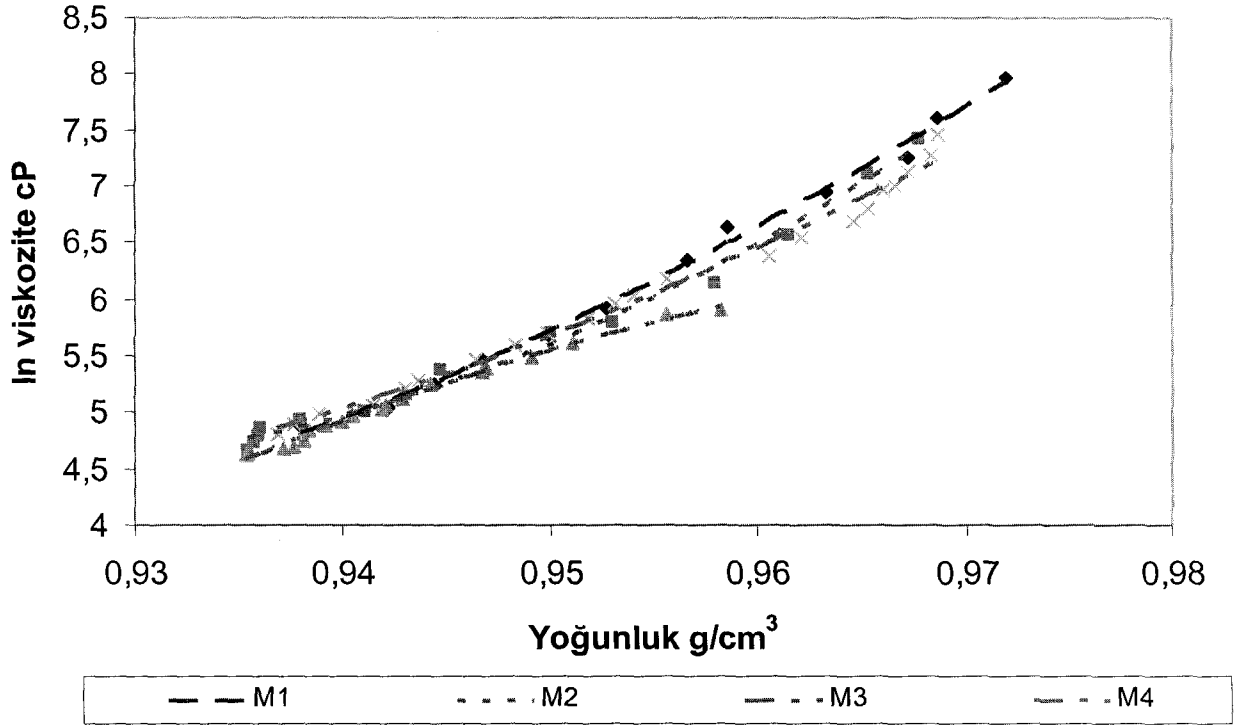
$$\ln \eta = A d + B \quad (4.3)$$

Denklemlere ait katsayılar Tablo 4.2’dedir. Viskozite-yoğunluk değişimine ait geliştirilen tüm modeller ekler bölümünde Tablo A.3’de verilmiştir. Viskozite-iyot modeline ait grafik Şekil 4.7’de gösterilmektedir.

Tablo 4.2. Viskozite-yoğunluk modeline ait katsayılar

Doğrusal denklem modeli				Polinomial denklem modeli				
Reaksiyon	A	B	r ²	Reaksiyon	A	B	C	r ²
M1	97,935	-86,977	0,9907	M1	682,86	-1205,2	534,66	0,9952
M2	76,499	-66,891	0,9747	M2	1280,2	-2356,6	1089	0,9922
M3	60,489	-51,943	0,9828	M3	-858,96	1685,5	-820,48	0,9915
M4	75,497	-65,976	0,9850	M4	654,39	-1172,4	528,87	0,9900

M1, M2, M3, M4 Tablo 4.1’de açıklandığı gibidir.



Şekil 4.7. Viskozite-Yoğunluk değişimine ait grafik (M1, M2, M3 ve M4 Şekil 2’de açıklandığı gibidir.)

4.4.4. Kırılma İndisi-İyot Sayısı Değişimi

Kırılma indisi reaksiyon süresince artarken, oksipolimerizasyon reaksiyonu sonucunda çift bağlar açılıp oksijenle reaksiyona girmekte dolayısıyla doymamışlığın ölçüsü olan iyot sayısı azalmaktadır. Kırılma indisi ile iyot sayısı arasındaki değişime ait polinomial bir denklem elde edilmiştir.

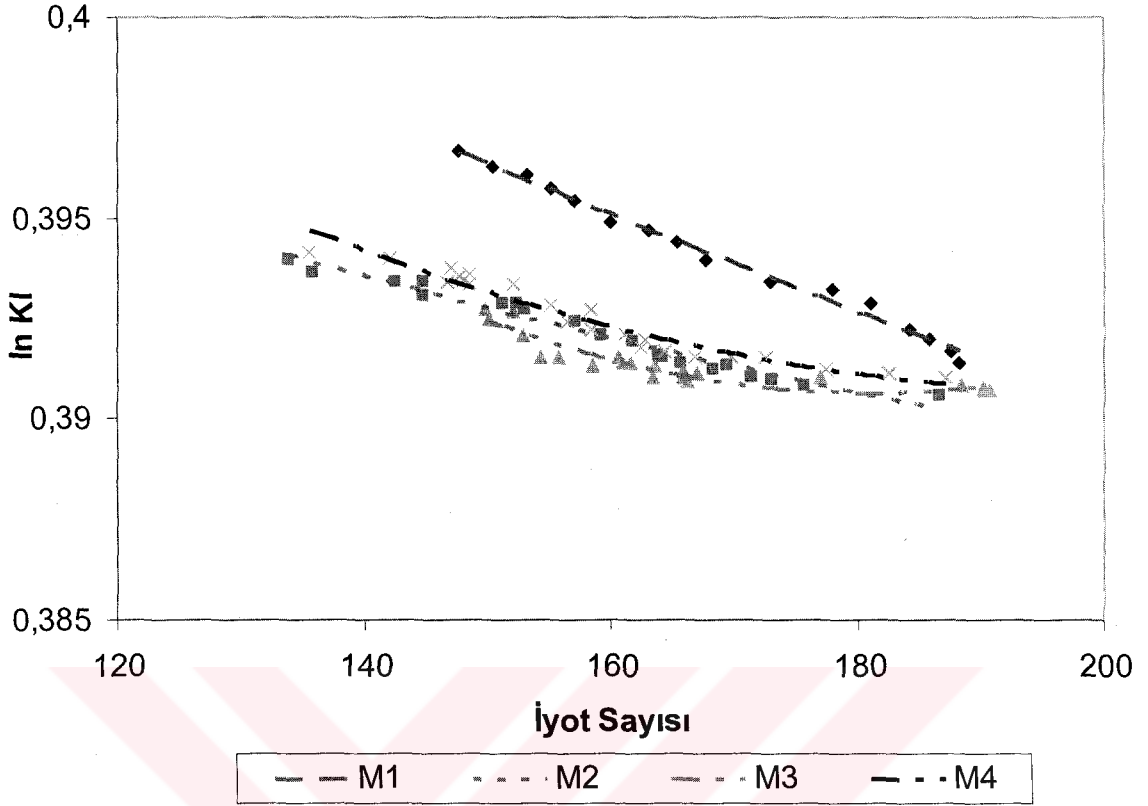
$$\ln KI = A (ID)^2 + B (ID) + C \quad (4.4)$$

Denklem katsayıları Tablo 4.3’de verilmiştir. Modele ait grafik Şekil 4.8’de gösterilmektedir. Tüm model denklemleri ve katsayıları ekler bölümünde Tablo A.4’de verilmiştir.

Tablo 4.3. Kırılma İndisi-iyot sayısı denkleminin sabitleri

Reaksiyon	A	B	C	r ²
M1	1.10 ⁻⁷	-0,0002	0,4176	0,9905
M2	3.10 ⁻⁷	-0,0002	0,4101	0,9696
M3	2.10 ⁻⁶	-0,0007	0,4525	0,8755
M4	9.10 ⁻⁷	-0,0004	0,428	0,9448

M1, M2, M3, M4 Tablo 4.1’de açıklandığı gibidir.



Şekil 4.8. Kırılma İndisi-iyot sayısı modeline ait grafik. (M1, M2, M3 ve M4 Şekil 2’de açıklandığı gibidir.)

4.4.5. Kırılma İndisi-Peroksit Sayısı Değişimi

Viskozite-peroksit değişiminde açıklandığı ve grafikte gösterildiği üzere peroksit bağlarındaki dalgalanmalardan dolayı kırılma indisi-peroksit sayısı değişimini ifade eden uygun bir model geliştirilememiştir. Denklemlere ait r^2 ‘ler ekler bölümünde Tablo A.5’de verilmiştir.

4.4.6. Kırılma İndisi-Yoğunluk Değişimi

Kırılma indisi ve yoğunluk değerleri reaksiyon süresince artmaktadır. Bu değişime ait sistemi ifade eden doğrusal ve polinomial modeller bulunmuştur. Bu modeller Eşitlik (4.5) ve (4.6)’da sırasıyla gösterilmektedir. Tablo 4.4’de bu denklemlere ait katsayılar yer almaktadır.

$$\ln KI = A d + B \quad (4.5)$$

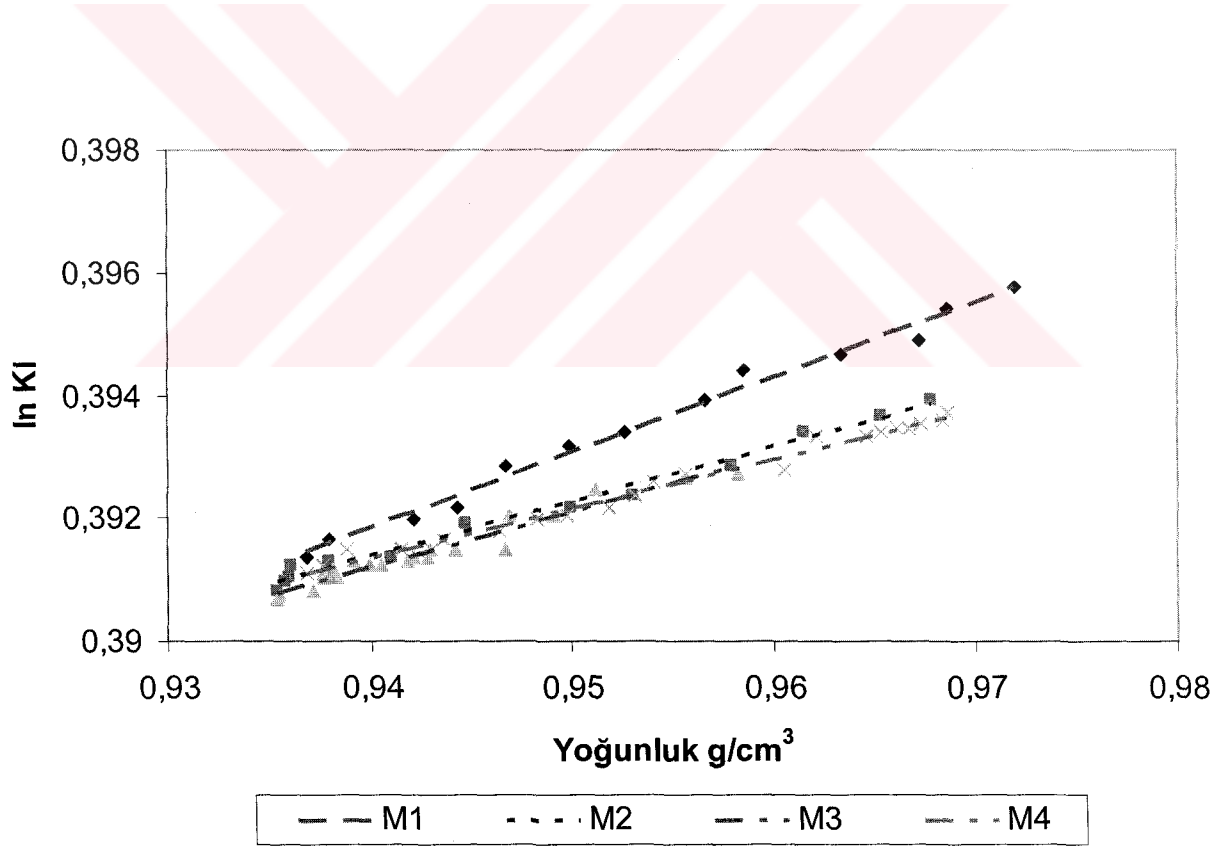
$$\ln KI = A d^2 + B d + C \quad (4.6)$$

kırılma indisi-yoğunluk modeline ait grafik Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Tüm modellerin katsayıları toplu olarak tablo halinde ekler bölümünde Tablo A.6'da verilmiştir.

Tablo 4.4. Kırılma indisi-yoğunluk denkleminin sabitleri

Doğrusal denklem modeli				Polinomial denklem modeli				
Reaksiyon	A	B	r^2	Reaksiyon	A	B	C	r^2
M1	0,1229	0,2763	0,9882	M1	-0,5152	1,1061	-0,1927	0,9898
M2	0,0893	0,3075	0,9883	M2	0,4722	-0,8081	0,7338	0,9901
M3	0,0902	0,3064	0,9545	M3	-0,3135	0,6834	0,0259	0,955
M4	0,0797	0,3165	0,9862	M4	0,3309	-0,5514	0,6173	0,9873

M1, M2, M3, M4 Tablo 4.1'de açıklandığı gibidir. .



Şekil 4.9. Kırılma indisi-yoğunluk değişimi grafiği (M1, M2, M3 ve M4 Şekil 2'de açıklandığı gibidir.)

4.4.7. Yoğunluk-İyot Sayısı Değişimi

Oksipolimereizasyon reaksiyonunda oksijen yağ molekülündeki çift bağlarla reaksiyona girdiğinden yağın çift bağ sayısı dolayısıyla iyot değeri azalmaktadır. Buna karşın oluşan ürünlerin molekül ağırlıkları artmakta, bu da ürünlerin yoğunluğunu arttırmaktadır. Yoğunluk ile iyot ilişkisi Eşitlik (4.7)'de, bu eşitliğe ait katsayılar Tablo 4.5'de verilmiştir.

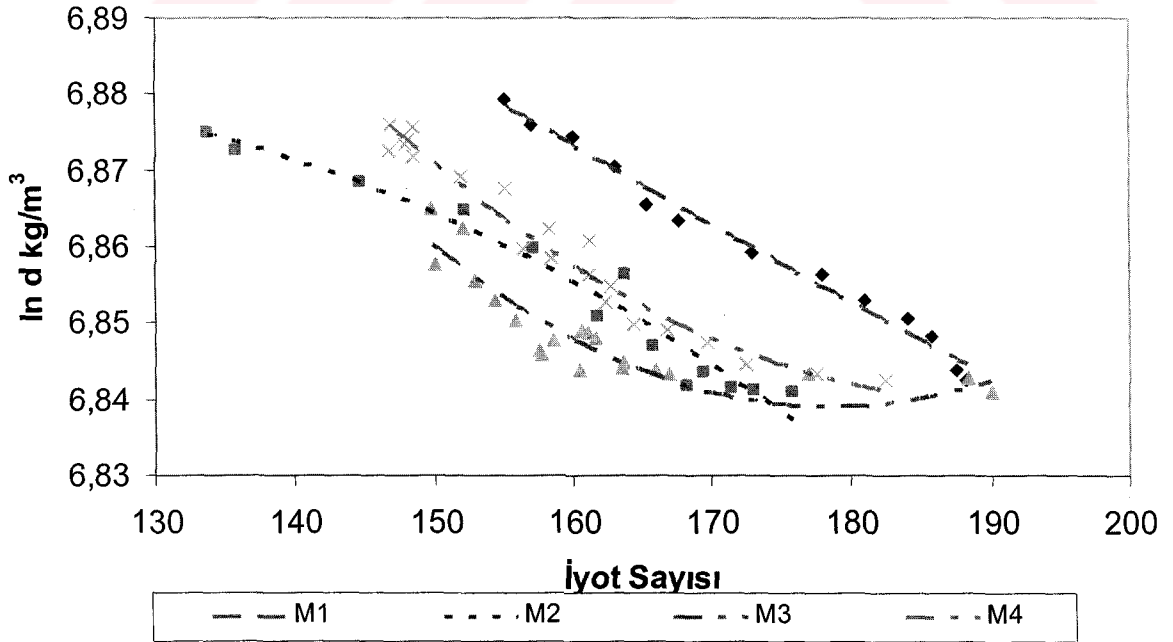
$$\ln d = A (ID)^2 + B (ID) + C \quad (4.7)$$

Tablo 4.5. Yoğunluk-iyot sayısı denkleminin sabitleri

Reaksiyon	A	B	C	r ²
M1	1.10 ⁻⁶	-0,0015	7,0748	0,9855
M2	1.10 ⁻⁵	0,0022	6,7604	0,9555
M3	3.10 ⁻⁵	-0,0093	7,6665	0,8384
M4	2.10 ⁻⁵	-0,007	7,5122	0,9660

M1, M2, M3, M4 Şekil 5'de açıklandığı gibidir.

Yoğunluk-iyot sayısı denkleminin grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. Ayrıca tüm modeller ve katsayılar Tablo A.7'de ekler bölümündedir.



Şekil 4.10. Yoğunluk-iyot sayısı değişim grafiği (M1, M2, M3 ve M4 Şekil 2'de açıklandığı gibidir.)

4.4.8. Yoğunluk-Peroksit Sayısı Değişimi

Ürünlerin peroksit sayısının değişiminin diğer özelliklerle olduğu gibi yoğunlukla da matematiksel olarak ifade edilmesi mümkün olmamıştır. Yoğunluk-peroksit için tüm reaksiyonlara ait model çalışmaları ekler bölümünde Tablo A.8’de verilmiştir.

4.4.9. Viskozite-Kırılma İndisinin Değişimi

Viskozite ve kırılma indisi cihazlarla hızlı, kolay ve güvenilir bir şekilde ölçülmektedir. Oksidatif polimerizasyonda beklendiği gibi viskozite ve kırılma indisi artmaktadır. Bu parametreler arasında doğrusal ve polinomial eşitlikler geliştirilmiştir.

Denklemler sırasıyla (4.8) ve (4.9)’da gösterilmektedir;

$$\ln \eta = A (KI) + B \quad (4.8)$$

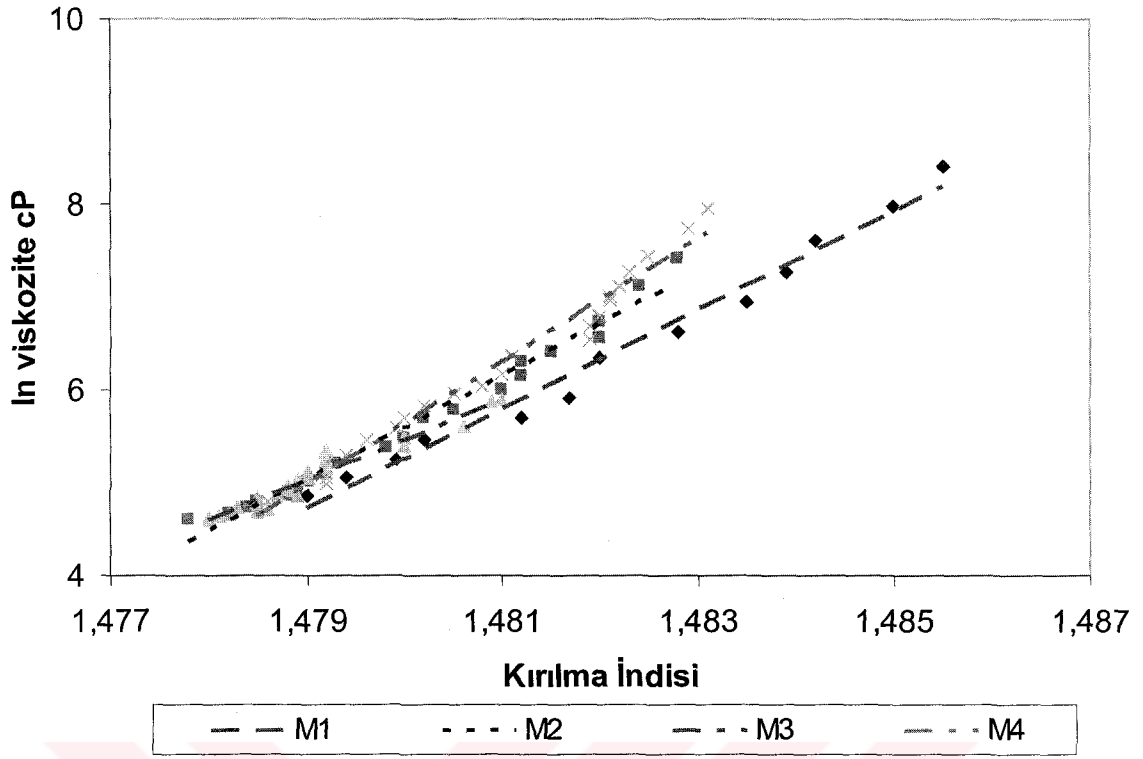
$$\ln \eta = A (KI)^2 + B (KI) + C \quad (4.9)$$

Denklemlere ait katsayılar Tablo 4.6’da verilmiştir. Viskozite-kırılma indisi modeline ait grafik Şekil 4.11’de gösterilmektedir. Tüm modeller ve katsayılar ekler bölümünde Tablo A.9’da verilmiştir.

Tablo 4.6. Viskozite-kırılma indisi denkleminin sabitleri

Doğrusal denklem				Polinomial denklem				
Reaksiyon	A	B	r ²	Reaksiyon	A	B	C	r ²
M1	532,56	-782,94	0,9835	M1	31959	-94206	69427	0,9945
M2	559,5	-822,47	0,9821	M2	49010	-144537	106569	0,9945
M3	435,13	-638,54	0,9527	M3	-24114	71788	-53421	0,9549
M4	660,19	-971,44	0,9806	M4	44704	-131731	97047	0,9862

M1, M2, M3, M4 Şekil 5’de açıklandığı gibidir.



Şekil 4.11. Viskozite-kırılma indisi denkleminde ait grafik (M1, M2, M3 ve M4 Şekil 2’de açıklandığı gibidir.)

4.5. Reaksiyonun Kinetik İncelemesi

4.5.1 Reaksiyon Mertebesi ve Hız Sabitlerinin Bulunması

Reaksiyonun kinetik olarak incelenmesinde integral metodu kullanıldı. Reaksiyon mertebesi (n) ve hız sabitleri (k) Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7. Reaksiyon mertebesi ve hız sabitleri

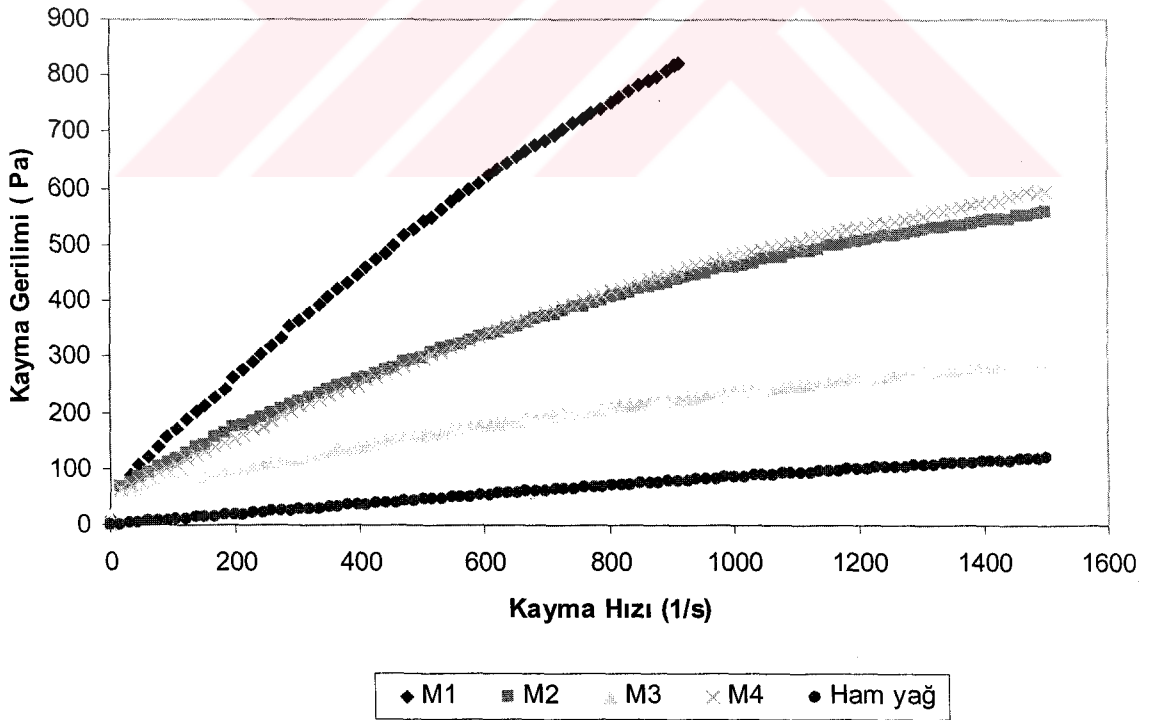
Reaksiyon	n	$\ln \eta - t (r^2)$	$1/\eta - t (r^2)$	$1/\eta^2 - t (r^2)$	k
M1	1	0,9906	0,9080	0,7327	0,0051 dakika ⁻¹
M2	2	0,9661	0,9748	0,8770	0,0081 (cP.dakika) ⁻¹
M3	3	0,9050	0,9785	0,9968	0,0068 (cP) ² .(dakika) ⁻¹
M4	1	0,9931	0,9067	0,7292	0,0022 dakika ⁻¹

M1, M2, M3, M4 Şekil 5’de açıklandığı gibidir.

2 lt./dk. gaz debisinde gerçekleşen reaksiyonlarda reaksiyon mertebesi sıcaklıkla değişmektedir. Bunun nedeni reaksiyon sırasında oluşan peroksit bağlarının eter/karbon-karbon bağlarına dönüşme hızı ile açıklanabilir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça peroksit bağlarının diğer bağlara dönüşüm hızı artmakta dolayısıyla viskozite artmaktadır. 120 °C' de hava debisinin artmasıyla reaksiyon mertebesinin değişimi de reaksiyon ortamında bulunan oksijen fazlalığı ile açıklanabilir. Oksijen miktarının fazla olması serbest radikallerin sayısını artırır. Bu nedenle düşük viskoziteli ürünler elde edilir. Bu da reaksiyon mertebesinin değişmesine neden olur

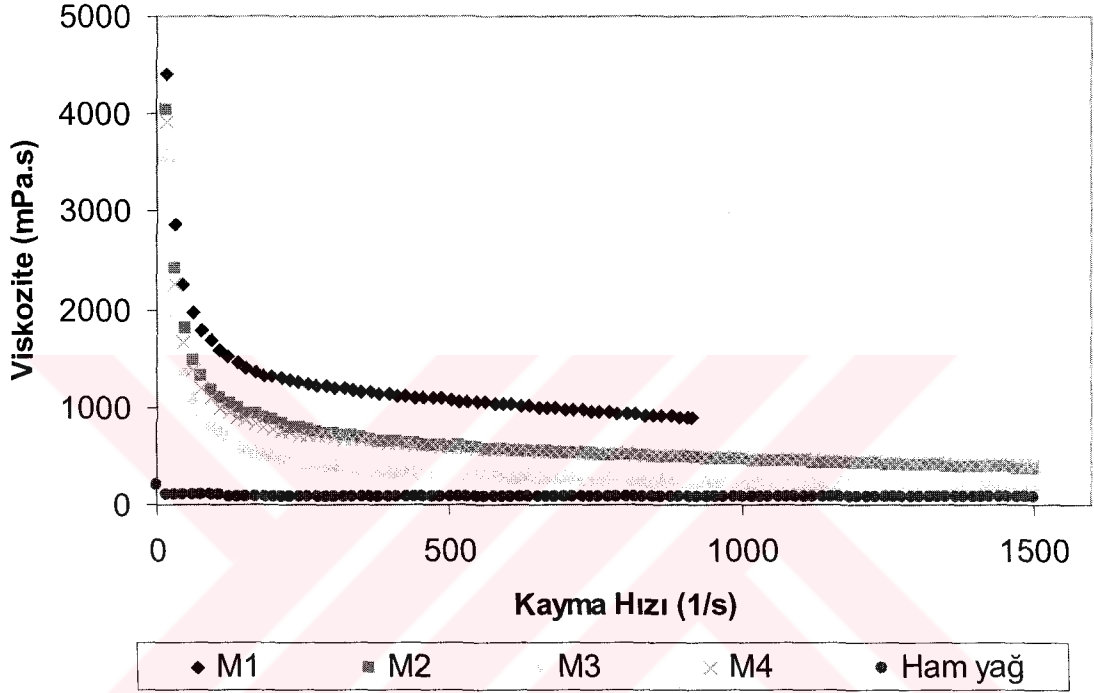
4.6. Reolojik Özelliklerin İncelenmesi

Kayma gerilimi (τ) - kayma hızı ($\dot{\gamma}$) grafiğinde orijinden geçecek şekilde doğru veren akışkanlar Newtonian akışkan olarak tanımlanmıştır. Eğer akış eğrileri orijinden geçen bir doğru vermiyorsa bu akışkanlar non-Newtonian akış özelliği gösterirler. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünlerin 25 °C'de ölçülen akış eğrileri Şekil 4.12, viskozite eğrileri ise Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.12 . Ürünlere ait akış grafikleri (M1, M2, M3, M4, Şekil 2'de açıklandığı gibidir.)

Grafikte görüldüğü gibi ham yağ ve azot atmosferinde gerçekleştirilen reaksiyon (M6) Newtonian akış davranışı gösterirken oksipolimerizasyonun gerçekleştiği diğer reaksiyonlar (M1, M2, M3 ve M4) belirli bir kayma geriliminden sonra arttığı için non-Newtonian akış davranışı göstermektedir.



Şekil 4.13 Ürünlere viskozite eğrileri (M1, M2, M3, M4, Şekil 2’de açıklandığı gibidir.)

Akış tipini belirlemek amacıyla τ ve $\dot{\gamma}$ arasındaki ilişkiye dayandırılan Bingham, Power-law ve Casson eşitlikleri kullanılmıştır.

Bingham modelinde (Eşitlik 3.5), kayma gerilimi (τ) kayma hızlarına ($\dot{\gamma}$) karşı grafiğe geçirildi. Doğrusal grafiğin eğimi görünen viskozite (η_0) ve kayma akma gerilimi (τ_y) değerini vermektedir.

Power-law modelinde (Eşitlik 3.6) η_0 ve Newtonian etki indeksi olan (n) değerlerini hesaplamak için kayma geriliminin doğal logaritması $\ln \tau$ ile kayma hızının $\ln \dot{\gamma}$ 'i grafiğe geçirildi. Doğrusal grafiklerin eğimleri n değerini, kayma ise $\ln \eta_0$ 'i vermektedir. Alternatif akış modeli olarak Casson (Eşitlik 3.7) modeli denenmiştir. $\tau^{1/2}$ değeri $\dot{\gamma}^{1/2}$ değerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Doğrusal grafiğin eğimi K_2 ve kayma K_1 değerini vermektedir.

Üç model için de model parametreleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Ürünlerin model parametreleri

	Bingham Modeli			Power-law Modeli			Casson Modeli				
Reaksiyon	η_0 (Pa.s)	τ_y (Pa)	r^2	n	η_0 (Pa.s)	r^2	K_1	τ_y (Pa)	K_2	η_0 (Pa.s)	r^2
M1	0,84	93,65	0,9899	0,6865	7,44	0,9902	151,63	22,99	25,57	0,654	0,9968
M2	0,328	115,62	0,9665	0,5604	9,366	0,9893	194,56	37,85	15,14	0,229	0,9721
M3	0,158	72,59	0,9779	0,4528	10,07	0,9656	184,8	34,15	9,44	0,89	0,9906
M4	0,364	97,31	0,9769	0,6101	6,845	0,9825	164,6	27,09	16,46	0,271	0,9820
Ham yağ	0,079	3,5756	0,9968	0,957	0,114	0,9994	11,32	0,128	8,8012	0,077	0,9982

Tablodan da görüldüğü üzere τ_y ve η_0 değerleri reaksiyon sıcaklığının artmasıyla artmaktadır. Newtonian güç indeksi olan n reaksiyon sıcaklığının artışı ile paralellik göstermektedir. Bütün bu sonuçlardan, reaksiyon ürünlerinde karbon-karbon ve karbon-oksijen bağları oluşması non-Newtonian akış davranışına neden olduğu anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Swern, D. (Ed)**, 1979. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Fourth Edition, Vol. 1 , pp.[1-38 , 217-221], John Wiley & Sons, New York.
- [2] **Payne, H.F. ,** 1965. Organic Gating Technology, Vol. 1, pp.[47-123], John Wiley & Sons, New York.
- [3] **Güner, F.S.** 1993. Triglicerid yağların yeni bir yöntemle strilenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü., Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Uyar, Tahsin (Ed.)**, 2001. Organik Kimya, 6. Baskı, pp.[962-965], Güneş Kitabevi, Ankara
- [5] **Swern, D.**, 1983. Fatty Acids, Their Chemistry, Properties, Production and Uses, (K.S. Markley ed.), pp.[1399-1410], Robert E. Krieger Publishing Company, Florida.
- [6] **Erhan, S.Z. and Bagby, M.O.**, 1994. Polymerization of Vegetable Oils and Their Uses in Printing Inks, JAOCS, 71(11), 1223-1226
- [7] **Çalica, S.**, 2001. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Yağların Stirenlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü., Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] **Güner, F.S., Erciyes, A.T., Kabasakal, O.S., Yağcı, Y.**,1998. New Aspects on the Modificatio n of Triglyceride Oils, Recent Res. Devel. in Oil Chem., 2,31-51
- [9] **Taylor, W.L.**, 1950. Blowing Drying oils, The journal of the American Oil Chemists' Society, 472-476.
- [10] **Hess, P.S. and O'Hare, G.A.**,1950. Oxidation of Linseed Oil, Industrial and Engineering Chemistry, 42(7), 1424-1431.
- [11] **Yıldız, G., Wehling, R.L. and Cuppet, S.L.**, 2001. Method for Determinng Oxidation of Vegetable Oils by Near-Infrared Spectroscopy, JAOCS, 78(5), 495-502.
- [12] **Mallegol, J., Lemaire, J., Gardette, J.L.**, 2000. Drier influence on the curing of linseed oil, Progress in Organic Coatings, 39, 107-113.

- [13] **Meneghetti, S., Souza, R., Monterio, A.L., Souza, M.O.**,2000. Substitution of lead catalysts by zirconium in the oxidative polymerization of linseed oil, *Progress in organic Coatings*, 33, 219-224.
- [14] **Rodenbush, C.M., Hsieh, F.H. and Viswanath, D.S.**, 1999. Density and viscosity of Vegetable Oils, *JAOCS*, 76(12), 1415-1419.
- [15] **Valeri, D., Meirelles, A.J.**, 1997. Viscosities of Fatty Acids, Triglycerides, and Their Binary Mixtures, *JAOCS*, 74(10), 1221-1226.
- [16] **Halvorsen, J.D., Mammel, W.C. and Clements, I.D.**, 1993. Density Estimation for Fatty Acids and Vegetable Oils Based on Their Fatty Acid Composition, *JAOCS*, 70 (9), 875-879
- [17] **Tasioula-Margori, M., ,Demetropoulos, I.N.**, 1992. Viscosity-Structure Relations of Dilute Triglycerides' Solutions. Correlation to Retention Time in Reversed-Phase Liquid Chromatography, *JAOCS*, 6(11), 1112-1117.
- [18] **Prapasad, D.H.L., and Dutt, N.V.K.**, 1989. Inter-Relations Among the Properties of Fatty Oils OCS, 66(5), 701-703.
- [19] **Noureddini, H., Teoh, B.C. and Clements, L.D.**, 1992. Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids, *JAOCS*, 69(12), 1184-1188.
- [20] **Charles, G., Hill, J.R.**,1977. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design, p 48, John Wiley & Sons, New York.
- [21] **Schramm, B.**, 1994. A Practical Approach to Rheology and Rheometry, pp. 13, 210, Gebrueder Haake Gmbh, Karlsruhe.
- [22] **McClements, D.J. and Coupland, J.N.**, 1997. Physical Properties of Liquid Edible Oils, *JAOCS*, 74(12), 1559-1564.
- [23] **Geller, D.P. and Goodrum, J.W.**, 2000. Rheology of Vegetable Oil Analogs and Triglycerides, *JAOCS*, 77(2), 111-114.
- [24] **Lazzari, M. Chiantore, O.**, 1999. Drying and Oxidative degradation of linseed oil, *Polymer Degradation and Stability*, 65, 303-313.
- [25] **Cocks, L.V. and Rde Van C.**, 1966. Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts, pp. 109-131, Academic Press, London and New York.
- [26] **Güner, F.S.**, 1997. Anchory Oil Thermal Polymerization Kinetics, *JAOCS*, 74(12), 1525-1529.
- [27] **Erciyes, A.T., Dandik, L., Kabasakal, O.S.**, 1991. The Kinetics of the Esterification Reaction Between Castor Oil and Oleic Acid, *JAOCS*, 68(9), 639-641.

EKLER

Tablo A.1. VİSKOZİTE - İYOT SAYISI (η -ID) EŞİTLİKLERİNİN KATSAYILARI

	$\eta = A (ID) + B$				$\ln \eta = A (1/ID) + B$				$\eta = A (1/ID) + B$			
	A	B	r^2		A	B	r^2		A	B	r^2	
M1	-93,348	17240	0,7199		2834,8	-10,086	0,9885		3,00E+06	-15280	0,7575	
M2	-26,36	4605,6	0,7741		1507,6	-3,91	0,9696		673644	-3854	0,8443	
M3	-3,5395	744,1	0,4946		644,86	1,0815	0,6877		108,79	-0,5026	0,5527	
M4	-48,946	8481,7	0,673		1927,7	6,0963	0,9323		1,00E+06	-7655,4	0,7541	

Doğrusal denklemler için katsayılar

Polinomal denklemler için katsayılar

	$\eta = A (ID)^2 + B (ID) + C$				$\ln \eta = A (1/ID)^2 + B (1/ID) + C$				$\eta = A (1/ID)^2 + B (1/ID) + C$			
	A	B	C	r^2	A	B	C	r^2	A	B	C	r^2
M1	6,254	-2248,2	202015	0,9352	591667	-4089,4	10,08	0,992	5,00E+09	-6,00E+07	156696	0,9544
M2	0,8272	-288	25142	0,9621	133001	-211,21	1,6005	0,9724	4,00E+08	-5,00E+06	14435	0,9787
M3	0,2654	-94,652	8512,6	0,8483	875673	9696,9	31,424	0,9151	195835	-2204	6,2833	0,8739
M4	1,9105	-665,32	57895	0,9378	330523	-2257	7,0736	0,9433	1,00E+09	-1,00E+07	34240	0,946

M1= 200 °C, 2 lt/dk. hava; M2= 120 °C, 2 lt/dk. hava; M3= 80 °C, 2 lt/dk. hava; M4= 120 °C, 5 lt/dk. hava;

Tablo A.2. VİSKOZİTE - PEROKSİT (η -PD) EŞİTLİKLERİNİN KATSAYILARI

Doğrusal denklemler için katsayılar

	$\eta = A (PD) + B$			$\ln \eta = A (1/PD) + B$			$\ln \eta = A (PD)^2 + B (PD) + C$			$\eta = A (1/PD)^2 + B (1/PD) + C$		
	A	B	r^2	A	B	r^2	A	B	r^2	A	B	r^2
M1	-0,1714	2,7676	0,517	13,827	4,4372	0,9576	-0,1962	8,2972	0,8731	15,219	-1,0533	0,9003
M2	0,0083	-0,6225	0,2039	-309,45	8,2246	0,418	0,0249	2,5449	0,4232	-101,85	1,2594	0,1966
M3	0,0006	0,0026	0,9479	-190,21	5,8277	0,7776	0,003	4,1786	0,9902	-33,732	0,3071	0,6371
M4	-0,0028	1,1281	0,0125	133,02	7,494	0,044	-0,0064	9,373	0,0362	54,231	0,3379	0,0134

Polinomal denklemler için katsayılar

	$\eta = A (PD)^2 + B (PD) + C$			$\ln \eta = A (1/PD)^2 + B (1/PD) + C$			$\ln \eta = A (PD)^2 + B (PD) + C$			$\eta = A (1/PD)^2 + B (1/PD) + C$		
	A	B	r^2	A	B	r^2	A	B	r^2	A	B	r^2
M1	0,0269	-0,7758	5,3339	0,7791	-28,272	23,606	3,7938	0,9891	0,0143	-0,5184	9,665	0,969
M2	2,00E-05	0,0046	-0,4175	0,2041	30115	-869,15	10,7004	0,425	-7,00E-05	0,0403	1,685	0,424
M3	9,00E-07	-6,00E-05	0,0913	0,9934	50672	-664,13	6,7731	0,9658	8,00E-07	0,0025	4,2517	0,9914
M4	-2,00E-05	0,0035	0,7004	0,0128	57881	-744,18	10,677	0,0599	0,0002	-0,0575	12,884	0,0477

M1= 200 °C, 2 lt/dk. hava; M2= 120 °C, 2 lt/dk. hava; M3= 80 °C, 2 lt/dk. hava; M4= 120 °C, 5 lt/dk. hava;

Tablo A.3. VİSKOZİTE -YOĞUNLUK (η -d) EŞİTLİKLERİNİN KATSAYILARI

	$\eta = A \cdot d + B$				$\ln \eta = A \cdot d + B$				$\eta = A (1/d) + B$			
	A	B	r^2		A	B	r^2		A	B	r^2	
M1	96,75	-91,138	0,7504		-89,077	99,839	0,9893		97,935	-86,977	0,9907	
M2	35,44	-33,158	0,774		-68,981	78,406	0,9724		76,499	-66,891	0,9747	
M3	11,993	-11,132	0,9856		-54,151	62,525	0,984		60,489	-51,943	0,9828	
M4	38,764	-36,398	0,8206		-68,576	77,94	0,9838		75,497	-65,976	0,985	

Polinomat denklemler için katsayılar

	$\eta = A d^2 + B d + C$				$\ln \eta = A (1/d)^2 + B (1/d) + C$				$\ln \eta = A d^2 + B d + C$				$\eta = A (1/d)^2 + B (1/d) + C$			
	A	B	C	r^2	A	B	C	r^2	A	B	C	r^2	A	B	C	r^2
M1	5079,8	-9597,4	4533,2	0,9398	648,85	-1449,5	812,81	0,9951	682,86	-1205,2	534,66	0,9952	4249,4	-8997,1	4762,4	0,9364
M2	2154,3	-4058,9	1911,9	0,9581	1106,2	-2397,7	1303,8	0,9919	1280,2	-2356,6	1089	0,9922	1782,5	-3784,5	2008,8	0,9553
M3	163,3	-296,94	134,98	0,9936	-635,36	1289,4	-647,7	0,9915	-858,96	1685,5	-820,48	0,9915	-0,0888	0,1217	0,9247	0,9926
M4	1776,7	-3349,3	1578,6	0,9362	595,88	-1318,8	733,6	0,9899	654,39	-1172,4	528,87	0,99	1481	-3142,3	1667	0,9341

M1= 200 °C, 2 lt/dk. hava; M2= 120 °C, 2 lt/dk. hava; M3= 80 °C, 2 lt/dk. hava; M4= 120 °C, 5 lt/dk. hava;

Tablo A.4. KIRILMA İNDİSİ - İYOT SAYISI (KI-ID) EŞİTLİKLERİNİN KATSAYILARI

	Doğrusal denklemler için katsayılar				ln KI = A (1/ID) + B				ln KI = A (ID) + B				KI = A (1/ID) + B			
	A	B	R2		A	B	R2		A	B	R2		A	B	R2	
M1	-0,0002	1,5138	0,9904		3,4728	0,3733	0,988		-0,0001	0,4148	0,9904		5,1501	1,4522	0,9881	
M2	-0,0001	1,4974	0,9668		1,7997	0,3807	0,9651		7,00E-05	0,4036	0,9668		2,6641	1,4632	0,9652	
M3	5,00E-05	1,4879	0,6394		1,0873	0,3848	0,6933		4,00E-05	0,3974	0,6396		1,6084	1,4693	0,6931	
M4	-0,0001	1,4981	0,9141		1,9195	0,3803	0,9346		7,00E-05	0,4043	0,9142		2,8422	1,4627	0,9345	

Polinomal denklemler için katsayılar

	KI = A (ID) ² + B (ID) + C				ln KI = A (1/ID) ² + B (1/ID) + C				ln KI = A (ID) ² + B (ID) + C				KI = A (1/ID) ² + B (1/ID) + C			
	A	B	C	R2	A	B	C	R2	A	B	C	R2	A	B	C	R2
M1	2,00E-07	-0,0002	1,5183	0,9905	-436,42	8,7027	0,3577	0,9903	1,00E-07	-0,0002	0,4176	0,9905	-637,73	12,792	1,4295	0,9903
M2	4,00E-07	-0,0002	1,5068	0,9696	-210,91	4,5253	0,372	0,97	3,00E-07	-0,0002	0,4101	0,9696	-310,42	6,6758	1,4504	0,97
M3	3,00E-06	-0,001	1,5695	0,8754	1352,6	-14,929	0,4319	0,8921	2,00E-06	-0,0007	0,4525	0,8755	2002	-22,097	1,539	0,8921
M4	1,00E-06	-0,0005	1,5333	0,9448	167,6	-0,1965	0,387	0,9371	9,00E-07	-0,0004	0,428	0,9448	249,82	-0,3118	1,4726	0,9371

M1= 200 °C, 2 lt/dk. hava; M2= 120 °C, 2 lt/dk. hava; M3= 80 °C, 2 lt/dk. hava; M4= 120 °C, 5 lt/dk. hava;

Tablo A.5. KIRILMA İNDİSİ - PEROKSİT SAYISI (KI-PD) EŞİTLİKLERİNİN KATSAYILARI

Doğrusal denklemler için katsayılar

	$KI=A(PD) + B$			$\ln KI = A (1/PD) + B$			$\ln KI=A(PD) + B$			$KI=A(1/PD) + B$		
	A	B	r^2	A	B	r^2	A	B	r^2	A	B	r^2
M1	-0,0004	1,4864	0,9317	0,0072	0,3924	0,7577	-0,0003	0,3963	0,932	0,0106	1,4805	0,7582
M2	5,00E-05	1,474	0,5511	-0,3974	0,3954	0,542	3,00E-05	0,388	0,5514	-0,588	1,485	0,5417
M3	7,00E-06	1,4771	0,9646	-0,2902	0,3926	0,7471	5,00E-06	0,3901	0,9646	0,4293	1,4808	0,7469
M4	1,00E-05	1,4822	0,0402	0,1415	0,3915	0,0485	-7,00E-06	0,3935	0,0402	0,2095	1,4793	0,0485

Polinomal denklemler için katsayılar

	$KI = A (PD)^2 + B (PD) + C$			$\ln KI = A (1/PD)^2 + B (1/PD) + C$			$\ln KI = A (PD)^2 + B (PD) + C$			$KI = A (1/PD)^2 + B (1/PD) + C$		
	A	B	r^2	A	B	r^2	A	B	r^2	A	B	r^2
M1	2,00E-05	-0,0008	1,4877	0,9869	-0,0253	0,0254	0,3905	0,9643	1,00E-05	-0,0006	0,3972	0,9869
M2	1,00E-07	2,00E-05	1,4756	0,5516	44,346	-1,2287	0,3991	0,5499	9,00E-08	1,00E-05	0,3891	0,552
M3	3,00E-09	5,00E-06	1,4774	0,9677	75,518	-1	0,394	0,9219	2,00E-09	3,00E-06	0,3903	0,9677
M4	3,00E-07	-9,00E-05	1,488	0,0538	57,379	-0,7281	0,3947	0,0637	2,00E-07	-6,00E-05	0,3974	0,0539

0,9644

0,5496

0,9218

0,0637

M1= 200 °C, 2 lt/dk. hava; M2= 120 °C, 2 lt/dk. hava; M3= 80 °C, 2 lt/dk. hava; M4= 120 °C, 5 lt/dk. hava;

Tablo A.6. KIRILMA İNDİSİ - YOĞUNLUK (KI-d) EŞİTLİKLERİNİN KATSAYILARI

Doğrusal denklemler için katsayılar												
	KI=A d + B			ln KI = A (1/d) + B			ln KI = A d + B			KI=A(1/d) + B		
	A	B	r ²	A	B	r ²	A	B	r ²	A	B	r ²
M1	0,1821	1,3085	0,9882	-0,1119	0,5109	0,9889	0,1229	0,2763	0,9882	-0,1658	1,6561	0,9889
M2	0,1322	1,3548	0,9883	-0,0806	0,4771	0,9876	0,0893	0,3075	0,9883	-0,1193	1,6059	0,9875
M3	0,1335	1,3533	0,9545	-0,0807	0,4771	0,9547	0,0902	0,3064	0,9545	-0,1194	1,6058	0,9548
M4	0,118	1,3681	0,9861	-0,0724	0,4684	0,9855	0,0797	0,3165	0,9862	-0,1072	1,593	0,9855

Polinomal denklemler için katsayılar												
	KI = A d ² + B d + C			ln KI = A (1/d) ² + B (1/d) + C			ln KI = A d ² + B d + C			KI = A (1/d) ² + B (1/d) + C		
	A	B	C	r ²	A	B	C	r ²	A	B	C	r ²
M1	-0,7525	1,6183	0,6234	0,9898	-0,3192	0,5574	0,1601	0,9898	0,5152	1,1061	-0,1927	0,9898
M2	0,7054	-1,2084	1,9916	0,9901	0,4597	-1,0483	0,9863	0,9901	0,4722	-0,8081	0,7338	0,9901
M3	-0,6159	1,2995	0,8015	0,9576	-0,1704	0,2796	0,2866	0,955	-0,3135	0,6834	0,0259	0,955
M4	0,4944	-0,8247	1,8175	0,9873	0,344	-0,7942	0,8469	0,9873	0,3309	-0,5514	0,6173	0,9873

M1= 200 °C, 2 lt/dk. hava; M2= 120 °C, 2 lt/dk. hava; M3= 80 °C, 2 lt/dk. hava; M4= 120 °C, 5 lt/dk. hava;

Tablo A. 7. YOĞUNLUK - İYOT SAYISI (d-ID) EŞİTLİKLERİNİN KATSAYILARI

	d = A(ID) + B			ln d = A (1/ID) + B			d = A(1/ID) + B		
	A	B	r ²	A	B	r ²	A	B	r ²
M1	-0,001	1,122	0,9854	30,072	6,6853	0,9845	-0,001	7,0367	0,9854
M2	-0,0008	1,0823	0,942	20,546	6,7243	0,9183	-0,0009	6,9955	0,9407
M3	-0,0004	1,0038	0,5361	12,003	6,7748	0,5942	-0,0004	6,9135	0,5384
M4	-0,001	1,1163	0,9317	28,078	6,6833	0,9515	-0,0011	7,031	0,9329

Polinomal denklemler için katsayılar

	d = A (ID) ² + B (ID) + C			ln d = A (1/ID) ² + B (1/ID) + C			ln d = A (ID) ² + B (ID) + C			d = A (1/ID) ² + B (1/ID) + C		
	A	B	r ²	A	B	r ²	A	B	r ²	A	B	r ²
M1	2,00E-06	-0,0016	1,1757	0,9856	-3154,5	66,988	6,5778	0,9854	1,00E-06	-0,0015	7,0748	0,9855
M2	9,00E-06	0,002	0,8659	0,956	-9232,9	142,12	6,3278	0,9583	1,00E-05	0,0022	6,7604	0,9555
M3	2,00E-05	-0,0088	1,7178	0,8374	18900	-212,39	7,4367	0,8612	3,00E-05	-0,0093	7,6665	0,8384
M4	2,00E-05	-0,0068	1,5845	0,9661	7863,4	-70,088	6,9884	0,9633	2,00E-05	-0,007	7,5122	0,966

M1= 200 °C, 2 lt/dk. hava; M2= 120 °C, 2 lt/dk. hava; M3= 80 °C, 2 lt/dk. hava; M4= 120 °C, 5 lt/dk. hava;

Tablo A.8. YOĞUNLUK - PEROKSİT SAYISI (d-PD) EŞİTLİKLERİNİN KATSAYILARI

Doğrusal denklemler için katsayılar

	$d=A(PD) + B$			$\ln d = A (1/PD) + B$			$\ln d=A(PD) + B$			$d=A(1/PD) + B$			
	A	B	r^2	A	B	r^2	A	B	r^2	A	B	r^2	
M1	-0,002	0,9731	0,9053	0,1447	6,8395	0,9239	-0,0021	6,8806	0,9079	0,1382	0,9338	0,9257	
M2	0,0004	0,8954	0,6277	-5,6753	6,9022	0,5998	0,0005	6,7988	0,6306	-5,3797	0,9934	0,597	
M3	5,00E-05	0,928	0,9688	-3,3178	6,8618	0,7106	5,00E-05	6,8332	0,9696	-3,1329	0,955	0,708	
M4	-0,0001	0,9691	0,0824	2,334	6,8436	0,1021	-0,0001	6,8763	0,0816	2,2348	0,9377	0,103	

Polinomal denklemler için katsayılar

	$d = A (PD)^2 + B (PD) + C$				$\ln d = A (1/PD)^2 + B (1/PD) + C$				$\ln d = A (PD)^2 + B (PD) + C$				$d = A (1/PD)^2 + B (1/PD) + C$				
	A	B	C	r^2	A	B	C	r^2	A	B	C	r^2	A	B	C	r^2	
M1	0,0001	-0,0047	0,9846	0,9712	-0,4169	0,2889	6,83	0,9842	0,0001	-0,0049	6,8925	0,9718	-0,3916	0,2736	0,9249	0,9841	
M2	6,00E-06	-0,0009	0,9679	0,6432	1943,7	-40,911	7,0558	0,6593	6,00E-06	-0,0009	6,8746	0,6459	1850,3	-38,922	1,1396	0,6566	
M3	4,00E-08	2,00E-05	0,9324	0,9833	964,23	-12,168	6,8791	0,9195	4,00E-08	2,00E-05	6,8377	0,9833	915,38	-11,535	0,9714	0,9183	
M4	4,00E-06	-0,0013	1,0486	0,1321	922,25	-11,637	6,8943	0,1349	4,00E-06	-0,0013	6,96	0,1315	877,43	-11,057	0,9859	0,1356	

M1= 200 °C, 2 lt/dk. hava, M2= 120 °C, 2 lt/dk. hava; M3= 80 °C, 2 lt/dk. hava; M4= 120 °C, 5 lt/dk. hava;

Tablo A.9. VİSKOZİTE - KIRILMA İNDİSİ (η -KI) EŞİTLİKLERİNİN KATSAYILARI

	Doğrusal denklemler için katsayılar					
	$\eta = A(KI) + B$		$\ln \eta = A(1/KI) + B$		$\ln \eta = A(KI) + B$	
	A	B	R2	A	B	R2
M1	520,36	-770,14	0,7287	-1169,8	795,68	0,9833
				532,56	-782,94	0,9835
					-1142,4	771,89
						0,7278
M2	237,41	-350,99	0,7678	-1225,9	833,88	0,9819
				559,5	-822,47	0,9821
					-520	351,74
						0,7671
M3	84,302	-124,52	0,9454	-952,46	649,02	0,9527
				435,13	-638,54	0,9527
					-184,51	124,92
						0,9453
M4	425,69	-629,62	0,746	-1447,5	983,65	0,9805
				660,19	-971,44	0,9806
					-933,02	630,83
						0,7455

	Polinomal denklemler için katsayılar											
	$\eta = A(KI)^2 + B(KI) + C$			$\ln \eta = A(1/KI)^2 + B(1/KI) + C$			$\ln \eta = A(KI)^2 + B(KI) + C$			$\eta = A(1/KI)^2 + B(1/KI) + C$		
	A	B	C	R2	A	B	C	R2	A	B	C	R2
M1	164094	-485916	359724	0,9534	156003	-211674	71807	0,9945	31959	-94206	69427	0,9945
									793144	-1,00E+06	361807	0,953
M2	90070	-266420	197012	0,9487	237126	-321608	109051	0,9944	49010	-144537	106569	0,9945
									432908	-585423	197917	0,9484
M3	12913	-38124	28140	0,9622	-114062	153241	-51462	0,9549	-24114	71788	-53421	0,9549
									62103	-84138	28498	0,9622
M4	190002	-562262	415968	0,931	216729	-294178	99829	0,9862	44704	-131731	97047	0,9862
									913950	-1,00E+06	417465	0,9306

M1= 200 °C, 2 lt/dk. hava; M2= 120 °C, 2 lt/dk. hava; M3= 80 °C, 2 lt/dk. hava; M4= 120 °C, 5 lt/dk. hava;

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Bursa’da doğdu. İlkokulu Nilüfer Köyü İlkokulunda, orta ve lise eğitimini Yıldırım Lisesinde tamamladı. 1995 yılında Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girdi ve 1999 yılında mezun oldu. Orta Doğu Teknik Üniversitesinde 1 yıl İngilizce hazırlık okudu. 2000 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans Programına girdi. 1 yıl süreyle Amerika Birleşik Devletlerinde Boston ve New York’ta dil eğitimi amaçlı bulundu. Mayasan A.Ş. firmasına laboratuvar cihazları satış sorumlusu olarak çalıştı.

