

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**MOLEKÜLER DAMITMA YÖNTEMİYLE YÜKSEK ASİTLİ BİTKİSEL
YAĞLARIN DEASİDİFİKASYONU İLE OLEİK ASİDİN SAFLAŞTIRMA
KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU**

Onur KETENOĞLU

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2016**

Her hakkı saklıdır

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

08.12.2016

Onur KETENOĞLU

ÖZET

Doktora Tezi

MOLEKÜLER DAMITMA YÖNTEMİYLE YÜKSEK ASİTLİ BİTKİSEL YAĞLARIN DEASİDİFİKASYONU İLE OLEİK ASİDİN SAFLAŞTIRMA KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU

Onur KETENOĞLU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aziz TEKİN

Çalışmada, zeytinyağından laboratuvar ortamında asit yağı hazırlanmış ve bu yağ safsızlıklardan arındırılıp %100 serbest asitliğe ulaştırıldıktan sonra içerdiği oleik asidin moleküler damıtma altında buharlaşma davranışı incelenmiştir. Moleküler damıtmada 110-130-150-170 ve 190°C sıcaklıklar ve 0.05-0.5 ve 5 mmHg basınçta yapılan denemelerde, sabit basınç altında sıcaklık artışının elde edilen distilat fazın verimini ve ayırım oranını artırdığı görülmüştür. Sabit sıcaklıkta uygulanan vakum miktarı arttıkça distilat verimi artmıştır. Palmitik asit ve oleik asit birbirlerinin buharlaşma döngülerini baskılayan iki temel yağ asidi olduğundan, düşük sıcaklıktaki damıtmalarda başlangıca göre distilattaki oleik asit miktarı düşük, palmitik asit miktarı yüksek bulunurken; sıcaklık artışıyla oleik asit miktarının arttığı, palmitik asidin ise azaldığı gözlenmiştir. Çok amaçlı optimizasyon çalışmasında, verim ve oleik asit miktarının distilatta aynı anda maksimuma ulaşması amaçlanmış ve sonuç olarak 177.36°C ve 0.051 mmHg basınçta yapılacak damıtmanın optimum koşul olduğu belirlenmiştir. Geriye dönük doğrulama damıtmasında %87.66 distilat verimi ve %75.39 oleik asit bulunmuştur. Bulgular, moleküler damıtmada kullanılan sıcaklık ve vakumun distilat verimine etkisinin, oleik asit üzerine olan etkisinden daha önemli olduğunu göstermiştir. Yüksek asitli yağların deasidifikasyonu için pirina yağı deodorize distilatı ve ham fındık yağı seçilmiş, deodorize distilatta 190°C-0.05 mmHg koşulunda %78.52 distilat verimi ve atıkta %17.18 serbest asitlik elde edilmiştir. Fındık yağında ise 190°C-0.05 mmHg'da %13.42 distilat verimi ve distile fındık yağında ise %2.05 serbest asitlik belirlenmiştir. Tokoferole göre yapılan optimizasyon çalışmasında 0.14 mmHg basınç ve 188.65°C sıcaklıkta, %2.82 serbest asitlik ve 364 ppm tokoferol değerleri elde edilmiştir.

Aralık 2016, 92 sayfa

Anahtar Kelimeler: Moleküler damıtma, oleik asit, fiziksel ayırma, çok amaçlı optimizasyon, deasidifikasyon

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

OPTIMIZATION OF MOLECULAR DISTILLATION CONDITIONS FOR DEACIDIFICATION OF HIGH-ACID VEGETABLE OILS AND PURIFICATION OF OLEIC ACID

Onur KETENOĞLU

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Aziz TEKİN

Acid oil was prepared chemically from olive oil and purified until its acidity reached to 100%. Evaporation behaviour of its oleic acid was studied using molecular distillation. Results of molecular distillation at 110-130-150-170 and 190°C under 0.05-0.5 and 5 mmHg atmospheric pressure showed that elevation of temperature at constant pressure resulted in higher distillate yields and split ratios. These also increased with higher vacuum levels at constant temperature. Since palmitic and oleic acids are suppressing their evaporation abilities, oleic acid was found lower than initial at lower temperatures while palmitic acid was found higher at these temperatures. However, increasing temperature enabled more oleic acid to transfer into distillate. Multiobjective optimization studies revealed that, optimum conditions for maximizing both distillate yield and oleic acid were 177.36°C and 0.051 mmHg. A backward distillation for verification of these conditions was performed. Distillate yield and oleic acid amount were found 87.66% and 75.39 respectively. Results revealed that evaporation temperature and applied vacuum were more effective on distillate yield than oleic acid amount. Crude hazelnut oil and deodorizer distillate of olive pomace oil were chosen for deacidification. At 190°C and 0.05 mmHg, distillate yield and acidity in residue of deodorizer distillate were found 78.52% and 17.18% respectively, however distillate yield was 13.42% and acidity in distilled hazelnut oil was 2.05% for crude hazelnut oil. Optimization for tocopherol protection in hazelnut oil indicated that distilled oil would contain 2.82% FFA and 364 ppm tocopherols when distilled at 0.14 mmHg and 188.65°C.

December 2016, 92 pages

Key Words: Molecular distillation, oleic acid, physical separation, multiobjective optimization, deacidification

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında değerli görüşlerini ve deneyimlerini esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Aziz TEKİN'e (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı) ve tez izleme komitesinde bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Ali BAYRAK (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı) ile Prof. Dr. Behiç MERT'e (Orta Doğu Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı), tezimin optimizasyon çalışmaları kapsamında bilgi birikimi ve yorumlarını her an paylaşan değerli hocam Prof. Dr. Ferruh ERDOĞDU'ya (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı), laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımları için Ayşe Hümeysra ALTUNTAŞ'a, manevi destekleri ve her türlü yardımları için değerli mesai arkadaşlarıma ve özellikle gerek tez çalışmam kapsamında gerek tüm hayatım boyunca her türlü desteklerini hiç esirgemeyen ve sürekli yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 114 O 166 proje numarası ve "Moleküler Damıtma Yöntemiyle Yüksek Asitli Bitkisel Yağların Deasidifikasyonu ile Oleik Asit ve Squalenin Saflaştırma Koşullarının Optimizasyonu" konulu proje tarafından desteklenmiştir.

Onur KETENOĞLU

Ankara, Aralık 2016

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ VE KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Oleik Aside İlişkin Bilgiler	3
2.2 Buhar Basıncına İlişkin Bilgiler	6
2.2.1 Faz diyagramı ve Gibbs faz kuralı	7
2.2.1.1 Gibbs faz kuralı.....	9
2.2.2 Buhar basıncı tahminine yönelik yaklaşımlar	10
2.2.2.1 Clapeyron eşitliği.....	11
2.2.2.2 Antoine eşitliği.....	12
2.2.2.3 Wagner eşitliği.....	13
2.2.2.4 Lee – Kesler metodu	13
2.2.3 Yağ asitlerinin buhar basıncı tahminine yönelik önceki çalışmalar	14
2.3 Damıtma İşlemi ve Moleküler Damıtmaya İlişkin Bilgiler	16
2.3.1 Vakumda damıtma	19
2.3.2 Yüksek vakumda damıtma ve moleküler damıtma hakkında bilgiler.....	21
2.3.2.1 İnce film evaporatörü ve kısa yollu evaporatörlerin kullanım alanları.....	25
2.3.2.2 Moleküler damıtma ile yapılmış çalışmalara ilişkin literatür özeti	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1 Materyal.....	32
3.2 Yöntem	32
3.2.1 Model yağ asidi karışımı üretimi.....	33
3.2.2 Serbest asitlik analizi	34

3.2.3 Yağ asidi dağılımı.....	34
3.2.4 Moleküler damıtma.....	34
3.2.5 Tokoferol analizi	38
3.2.6 Renk analizi	38
3.2.7 Çok amaçlı (Multi-objective) optimizasyon.....	39
3.2.8 Kristalizasyon aşamaları	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	41
4.1 Ön Denemelere Ait Bulgular.....	41
4.2 Tez Çalışmalarına Ait Bulgular	44
4.2.1 Model yağ asidi karışımı damıtmaları ile oleik asidin optimizasyon çalışmaları	44
4.2.1.1 SYA'ya ait verim bulguları	45
4.2.1.2 SYA'ya ait yağ asidi dağılımı.....	48
4.2.1.3 Çok amaçlı optimizasyon çalışmaları.....	56
4.2.1.4 Kristalizasyon işlemi bulguları	60
4.2.2 Yüksek asitli bitkisel yağların deasidifikasyon çalışmaları.....	62
4.2.2.1 Pirina yağı deodorize distilatın deasidifikasyon damıtmaları	62
4.2.2.2 Ham fındık yağının deasidifikasyonu ve optimizasyon çalışmaları	70
4.2.2.3 Damıtma işlemleri sırasında ham fındık yağındaki renk değişimleri.....	79
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	81
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ.....	90

SİMGELER DİZİNİ

mmHg	Milimetre civa
mbar	Milibar
mL	Mililitre
rpm	Dakikada devir
°C	Celsius
ppm	(parts per million) milyonda bir kısım

Kısaltmalar

AOCS	American Oil Chemists' Society
GC	Gaz kromatografisi
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NCBI	National Center for Biotechnology Information
KOH	Potasyum hidroksit
SPE	Short-path evaporatör
TFE	İnce film evaporatör

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Oleik asidin şematik zincir yapısı ve 3 boyutlu moleküler yapısı	3
Şekil 2.2 Herhangi bir saf maddeye ait faz diyagramı	7
Şekil 2.3 Rotary evaporatör cihazı	20
Şekil 2.4 İnce film evaporatörüne (TFE) ait şematik diyagram	23
Şekil 2.5 Kısa yollu evaporatöre (SPE) ait şematik diyagram	23
Şekil 3.1 Asit yağı (AY) karışımı	33
Şekil 3.2 KDL5 model moleküler damıtma sistemi	35
Şekil 3.3 Yakın planda short-path evaporatör ve sıvayıcı kollar	36
Şekil 4.1 SYA damıtmaya ait verimler	47
Şekil 4.2 Farklı basınç ve sıcaklıklarda elde edilen atık ve distillatlardaki oleik asit oranları	53
Şekil 4.3 Farklı basınç ve sıcaklıklarda elde edilen atık ve distillatlardaki palmitik asit oranları	54
Şekil 4.4 Atık fazdaki oleik asit-palmitik asit buharlaşma ilişkisi	55
Şekil 4.5 Oleik aside ait 3 boyutlu grafik	57
Şekil 4.6 Verim değerlerine ait 3 boyutlu grafik	58
Şekil 4.7 Deodorize distilat damıtmasına ait ortalama verim değerleri	64
Şekil 4.8 Deodorize distilattan elde edilen fazlara ait görüntüler	65
Şekil 4.9 Deodorize distilat damıtmasına ait serbest asitlik değerleri	66
Şekil 4.10 Deodorize distilat damıtması atık faz serbest asitliklerine ait 3 boyutlu grafik	68
Şekil 4.11 Ham fındık yağı damıtmasına ait ortalama verim değerleri	72
Şekil 4.12 Damıtmalar sonucunda atık fazın serbest asitliklerine ait 3 boyutlu grafik	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı bitkisel yağların bileşimindeki oleik asit miktarları	5
Çizelge 2.2 Bazı organik ve inorganik maddelerin buhar basıncı ve sıcaklık ilişkileri	8
Çizelge 2.3 Bazı maddelere ait üçlü nokta ve kritik nokta değerleri	9
Çizelge 3.1 Gaz kromatografi cihazına ait çalışma koşulları.....	34
Çizelge 3.2 Moleküler damıtma ünitesinin özellikleri ve çalışma koşulları.....	37
Çizelge 3.3 Oleik aside ait Antoine katsayıları.....	37
Çizelge 4.1 Pirina asidiyle yapılan ön denemeye ait yağ asidi kompozisyonları	41
Çizelge 4.2 Ön denemelere ait sonuçlar.....	43
Çizelge 4.3 Riviera zeytinyağı, AY ve SYA'ya ait serbest asitlik ve yağ asidi dağılımı	45
Çizelge 4.4 SYA damıtmaya ait verimler ve ayırım oranları.....	46
Çizelge 4.5 AY ile farklı basınç ve sıcaklıklarda elde edilen SYA'ya ait yağ asidi dağılımları	50
Çizelge 4.6 Optimizasyon koşullarını doğrulama bulguları	59
Çizelge 4.7 Kristalizasyonla ayrılan fazlara ait yağ asidi dağılımı	61
Çizelge 4.8 Deodorize distilatın damıtılmasına ait verim değerleri ve ayırım oranı	62
Çizelge 4.9 Deodorize distilattan elde edilen fazlara ait serbest asitlik verileri	67
Çizelge 4.10 Deodorize distilattan elde edilen distilat fazlarının yağ asidi kompozisyonu	69
Çizelge 4.11 Ham fındık yağının damıtılmasına ait verim değerleri ve ayırım oranı.....	71
Çizelge 4.12 Ham fındık yağından elde edilen fazlara ait serbest asitlik verileri.....	73
Çizelge 4.13 Ham fındık yağından elde edilen distilat fazlarının yağ asidi kompozisyonu	76
Çizelge 4.14 Ham fındık yağı ve atık fazlara ait toplam tokoferol değerleri.....	77
Çizelge 4.15 Ham fındık yağının damıtılması sonucunda elde edilen renk değerleri	79

1. GİRİŞ

Yapısında bir adet çift bağ bulunduran ve 18 karbonlu bir yağ asidi olan oleik asit ile ilgili olarak bugüne kadar pek çok sayıda bilimsel araştırma yapılmış ve sağlık üzerine etkileri de geniş bir yelpazede incelenmiştir. Kozmetik (Anonymous 2002) ve biyodizel üretimi (Alegria vd. 2015) gibi alanlarda da yaygın olarak kullanılan ve bu yönden ticari olarak da değeri bulunan bu yağ asidi günümüzde büyük çoğunlukla kimyasal olarak üretilmektedir. Bünyesinde doğal olarak bu yağ asidini bulunduran zeytinyağı ve fındık yağı gibi yağlardan oleik asidi fiziksel olarak ayırmaya yönelik bugüne kadar yeterli sayıda çalışma yapılmamıştır.

Oleik asit hakkında doğal olarak bulundukları yağlardan fiziksel yöntemlerle ayırmaya yönelik olarak yeterli miktarda referans veri bulunmaması bu yağ asidinin farklı sıcaklık ve farklı basınçlardaki buharlaşma eğiliminin tahminini zorlaştırmaktadır. Literatürde, yağ asitlerinin belirli sıcaklıklarda buhar basınçları belirlenmiş olup, sınırlı sayıdaki bu veriler diğer sıcaklıklarda buhar basınçları hakkında veya yağ asidinin buharlaşma davranışı hakkında bilgi vermemektedir. Bu noktada, bu verilerin deneysel olarak belirlenmeye ve/veya deneysel olarak elde edilmiş bir takım hesaplamalar ile tahminine ihtiyaç vardır.

Geleneksel ayırma yöntemlerinden farklı olarak moleküler damıtma, arzu edilen sıcaklık ve basınçta çalışabilme ve hedeflenen bileşeni diğer ayırma yöntemlerine göre daha saf bir şekilde ayırabilme özelliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta ayırmanın termal risk taşıdığı durumlarda güvenle kullanılabilen moleküler damıtma, eskiden beri bilinen bir sistem olmasına rağmen gıda alanında kullanımıyla ilgili araştırmalar ve çalışmaların önemi son dönemlerde anlaşılmaktadır. Birçok bileşenin daha saf bir şekilde ayrılmasına olanak tanıyan moleküler damıtma, karotenoidlerin ayrılmasında (Batistella ve Wolf-Maciel 1998), mono ve digliseritlerin konsantrasyonunda (Fregolente vd. 2010), serbest yağ asitlerinin ayrılmasında (Martins vd. 2006) kullanılabildiği gibi bir takım arzu edilmeyen veya zararlı bileşenlerin uzaklaştırılmasında da etkin bir şekilde kullanılabilmektedir. Plastik ambalajlardan yağa bulaşan bir bileşen olan di-2-etilhekzil ftalatın (DEHP) uzaklaştırılması (Gelmez vd.

2016), pestisit kalıntılarının uzaklaştırılması (Meyer vd. 2011) ve yağdaki organik bulaşanların uzaklaştırılması (Olli vd. 2013) bu çalışmalara örnek verilebilir.

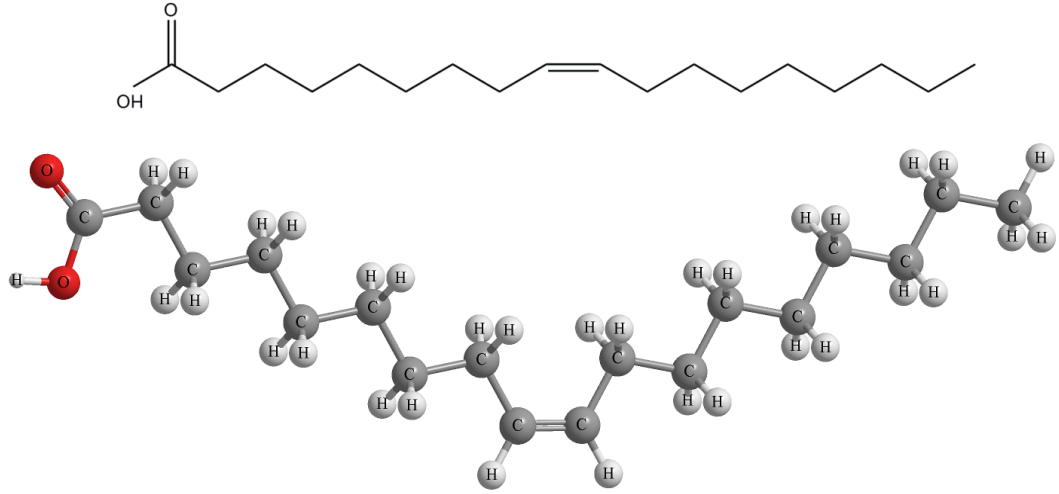
Bununla birlikte, yüksek asitli bazı yağlardaki serbest yağ asitlerinin geleneksel rafinasyon yöntemlerinden farklı olarak moleküler damıtma kullanımı ile fiziksel ayrımı da mümkündür. Yüksek asitli yağların nötralizasyonunda yüksek düzeylerde yağ kayıpları söz konusu olabilmektedir. Bu kayıpları engellemek amacıyla, nötralizasyon yerine büyük ölçekli veya sanayi tipi moleküler damıtma sistemlerinin kullanımı hem ticari açıdan değer kazandıracak hem de gereksiz kimyasal madde kullanımının doğuracağı riskleri ortadan kaldıracaktır.

Tez çalışmasının amacı yağlardan oleik asidin buharlaşma davranışının incelenmesi, moleküler damıtma koşullarının irdelenmesi ve deasidifikasyon için geleneksel rafinasyon yöntemleri yerine moleküler damıtma sisteminin kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla farklı sıcaklık ve basınçlarda oleik aside ve deasidifikasyona yönelik damıtmalar yapılmış ve elde edilen bulgular doğrultusunda uygulanabilecek en uygun koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ VE KURAMSAL TEMELLER

2.1 Oleik Aside İlişkin Bilgiler

Oleik asit (CAS Numarası: 112-80-1), IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, İsviçre) tarafından “(9Z)-Oktades-9-enoik asit” sistematik adıyla tanımlanan ve yapısında 1 adet doymamış bağ bulunduran 18 karbonlu organik bir asittir. Ticari kullanımda sarı renkli halde bulunabilmesine rağmen renksiz ve kokusuz özelliğe sahip olan oleik asit, yaygın olarak *cis-9-C18:1* şeklinde gösterilir. Tekli doymamış yağ asitleri (monounsaturated fatty acids, MUFA) sınıfına dahil olan oleik asit, bir omega-9 yağ asididir ve molekül formülü $C_{18}H_{34}O_2$ (<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>, 2016b) olarak gösterilmektedir. Oleik asidin şematik zincir yapısı ve 3 boyutlu molekül yapısı şekil 2.1’ de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Oleik asidin şematik zincir yapısı ve 3 boyutlu molekül yapısı

Bu asidin “oleik asit” olarak adlandırılmasının nedeni, baskın olarak bulunduğu *Oleaceae* familyasına ait zeytin ağacının (*Olea europea*) meyvesinden elde edilen zeytinyağının karakteristik yağ asidi olmasıdır. İspanya, İtalya, Yunanistan, Türkiye gibi Akdeniz ülkelerinde yaygın tüketilen zeytinyağı, Kuzey Avrupa ülkeleri ve A.B.D’de de giderek daha çok tüketilmeye başlamıştır (Gunstone 2002).

Aynı zamanda stearik asidin (IUPAC: oktadekanoik asit – CAS Numarası: 57-11-4) doyma tepkimesi ürünü de olan oleik asit; bitkiler, hayvanlar ve bazı bakteriler tarafından doğal olarak sentezlenmektedir. (Watkins ve German 2008). Doğada en yaygın tekli doymamış yağ asidi oleik asittir. Bitkiler, birçok diğer çoklu doymamış yağ asitlerinin sentezinde öncül rol oynayan oleik asidi kullanarak omega-3 ve omega-6 yağ asitlerinin sentezleyebilirler. Hayvanlar ise oleik asit öncülüğünde bir çok omega-9 yağ asidi sentezleyebilirler (Watkins ve German 2008).

Oleik asit, günlük hayatta tüketilen veya gıda ürünlerinin işlenmesi sırasında üretimde kullanılan birçok bitkisel yağın bileşiminde doğal olarak bulunmaktadır. Bu bitkisel yağlar arasında zeytinyağı, ayçiçek yağı, fındık yağı, kanola yağı ve palm yağı gibi yağlar bulunmakta olup, bazı bitkisel yağların bileşiminde içerdikleri oleik asit miktarları çizelge 2.1’de verilmektedir.

Üretimi büyük oranda doymuş yağ asitlerinin hidrolitik reaksiyonlarla parçalanması ve ardından uygun bir yöntemle saflaştırılmasına (urea kristalizasyonu vb.) dayanan oleik asit, endüstriyel uygulamalarda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Oleik asidin bazı kullanım alanlarına örnek olarak; kozmetik, gıda katkı maddesi, yağlama maddesi (Anonymous 2002), emülsiyon sistemleri (Kamogawa vd. 2001), plastikleştirici madde (Vlacha vd. 2016) ve biyodizel üretiminde ester halinde kullanımı (Alegría vd. 2015) verilebilir.

Çizelge 2.1 Bazı bitkisel yağların bileşimindeki oleik asit miktarları

Bitkisel Yağ	Oleik Asit Miktarı, %	Kaynak
Zeytinyağı	55-83	O'Brien, 2004
Fındık yağı	74-80	Gunstone, 2008
Badem yağı	65-70	Gunstone, 2008
Yer fıstığı yağı	46.7	O'Brien, 2004
Ayçiçek yağı-normal	20-30	Gunstone, 2008
Ayçiçek yağı-yüksek oleik asitli (HOSO)	81.3	O'Brien, 2004
Pirina yağı	55-83	Türk Gıda Kodeksi, Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği, 2010 (Tebliğ No: 2010/35)
Mısır yağı	20-42.2	Türk Gıda Kodeksi, Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliği, 2012 (Tebliğ No: 2012/29)
Kanola yağı	51-70	Türk Gıda Kodeksi, Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliği, 2012 (Tebliğ No: 2012/29)
Palm yağı	36-44	Türk Gıda Kodeksi, Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliği, 2012 (Tebliğ No: 2012/29)

Akdeniz mutfağında sıkça tüketilen zeytinyağının ve içerdiği yüksek miktarda oleik asidin sağlık üzerine de etkileri bilimsel çalışmalarla desteklenmektedir. Oleik asidin kalp damar hastalıklarının ve LDL (düşük yoğunluklu lipoprotein) kolesterolün azaltılmasında, kan basıncının düzenlenmesinde olumlu bir çok etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Terés vd. 2008, Lopez-Huertas 2010). Oleik asitçe zengin bir diyetin ateşli hastalıkların azalmasında da etkili olduğu araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Carrillo vd. 2012). Bununla birlikte, zeytinyağı yoğunluklu bir diyetle alınan MUFA'nın ilerleyen yaşa bağlı bilinç zayıflaması ve Alzheimer üzerine olumlu koruyucu etkileri ile MUFA alımının prostat ve kalın bağırsak kanserlerinin

azalmasında rol oynadığı gözlemsel ve kohort çalışmalar sonucunda belirtilmiştir (López-Miranda vd. 2008). Zeytinyağı tüketimi ile obezite arasındaki ilişkiye olan yaygın inanışın aksini kanıtlayan bilimsel çalışmalar da mevcuttur (Bes-Rastrollo vd. 2006).

2.2 Buhar Basıncına İlişkin Bilgiler

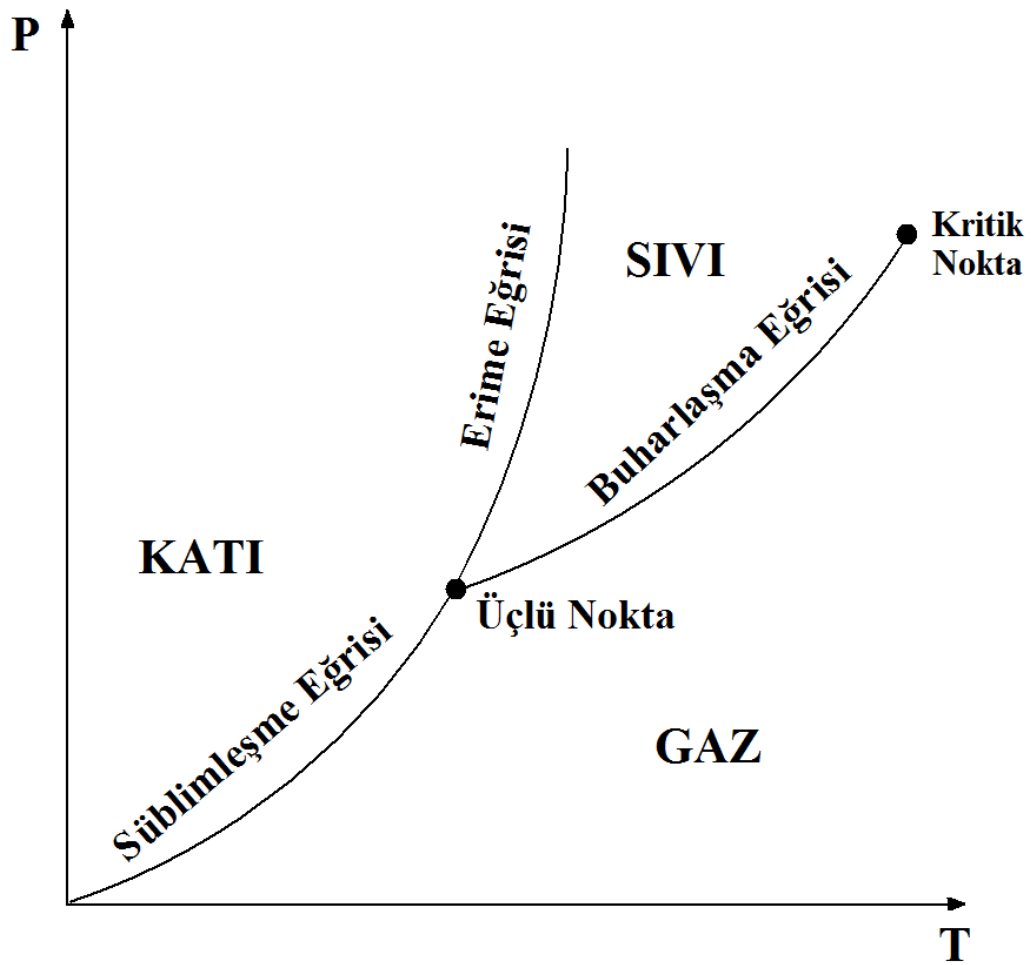
Buhar basıncı, kapalı bir sistemdeki sıvı ve buhar karışımının termodinamik denge durumuna ilişkin bir terimdir. Tanım olarak; belli bir sıcaklıkta ve termodinamik dengede bulunan bir sıvı-buhar karışımında, gaz faza ait moleküllerin sıvı yüzeyine uyguladığı basınç olarak ifade edilebilir ve bu tanıma göre denge buhar basıncı olarak da anılır. Buhar basıncı, gaz fazdaki moleküllerin kinetik enerjisiyle ilişkilidir. Dengedeki kapalı sistemde bulunan sıvının sıcaklığındaki artış, sıvı fazdaki moleküllerin kinetik enerjilerinin artmasına ve böylece bu moleküllerin gaz faza geçiş isteklerinin de artmasına neden olmaktadır. Gaz faza geçiş yapan molekül sayısı arttıkça buhar basıncı da artmaktadır.

Buhar basıncı sıcaklıkla doğrudan doğruya değişen bir terim olduğundan, bir sistemin buhar basıncından söz edilirken mutlaka sıcaklık da belirtilmelidir. Farklı maddelerin birbirinden değişik uçuculuk özellikleri de buhar basıncına dayanır. Aynı sıcaklıkta bulunan ve birbirinden farklı bileşenler içeren (A ve B bileşenleri gibi) farklı sistemlerde, buhar basıncı daha yüksek olan bileşenin uçuculuğu diğerlerine göre daha fazladır.

Buhar basıncı, kaynama noktalarının belirlenmesinin de temelini oluşturur. Bir bileşenin kaynama noktası, o bileşenin buhar basıncının bulunduğu ortamın basıncına eşit hale geldiği sıcaklık derecesidir ve saf maddeler için karakteristik bir özelliktir. Sıvı-buhar sisteminin üzerindeki basınç azaltıldığında (vakum uygulandığında) buharlaşmayı baskılayacak olan yük (hali hazırda var olan buhar molekülleri gibi) ortadan kalkacağından, sıvı daha düşük sıcaklıklarda denge buhar basıncına ulaşacak ve kaynamaya başlayacaktır. Çizelge 2.2’de bazı organik ve inorganik maddelerin buhar basıncı ve sıcaklık ilişkileri gösterilmektedir.

2.2.1 Faz diyagramı ve Gibbs faz kuralı

Doğada saf halde bulunan bütün maddelerin katı, sıvı veya gaz fazında bulunabilecekleri belirli sıcaklık ve basınç değerleri vardır. Bu basınç ve sıcaklık değerleri bir basınç (P) – sıcaklık (T) uzayına işlendiğinde elde edilen diyagrama “faz diyagramı” (hal diyagramı) adı verilir. Şekil 2.2’de herhangi bir saf maddeye ait faz diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.2 Herhangi bir saf maddeye ait faz diyagramı

Çizelge 2.2 Bazı organik ve inorganik maddelerin buhar basıncı ve sıcaklık ilişkileri

	Bileşen Adı											
	Asetik	Bütirik	Palmitik	Stearik	Oleik	Salisilik	Gliserol	Etil	Hidroje	Karbon	Su	
	Asit	Asit	Asit	Asit	Asit	Asit		Alkol	n klorür	dioksit		
Buhar Basıncı (mmHg)	Sıcaklık (°C)											
∞	1	-17.2	25.5	153.6	173.7	176.5	113.7	125.5	-31.3	-150.8	-134.3	-17.3
	5	6.3	49.8	188.1	209.0	208.5	136.0	153.8	-12.0	-140.7	-124.4	1.2
	10	17.5	61.5	205.8	225.0	223.0	146.2	167.2	-2.3	-135.6	-119.5	11.2
	40	43.0	88.0	244.4	263.3	257.2	172.2	198.0	19.0	-123.8	-108.6	34.0
	100	63.0	108.0	271.5	291.0	286.0	193.4	220.1	34.9	-114.0	-100.2	51.6
	400	99.0	144.5	326.0	343.0	334.7	230.5	263.0	63.5	-95.3	-85.7	83.0
	760	118.1	163.5	353.8	370.0	360.0	256.0	290.0	78.4	-84.8	-78.2	100.0

Kaynak: Perry 1997

Faz diyagramları, her saf maddeye özgü olup maddenin sıcaklığa bağlı basınç ilişkisinin değişimini göstermektedir. Sıvı bir maddenin buharlaşması, diyagramda sıvı ve gaz fazları arasında bulunan buharlaşma eğrisi boyunca gerçekleşir. Bu eğrinin uzanabileceği en yüksek sıcaklık ve en yüksek basınç değerleri her maddeye özgü olup, “kritik nokta” olarak adlandırılmaktadır. Kritik nokta, maddenin sıvı ve gaz fazının bir arada bulunabildiği, ya da bir diğer deyişle sıvı ve gaz fazın birbirine dönüşebildiği en yüksek sıcaklık (T_C) ve en yüksek basınç (P_C) değerlerini temsil eden noktadır. Bu noktanın ötesine geçildiğinde, maddenin sıvı ve gaz fazları arasındaki ayırım ortadan kalkarak faz dengesi bozulur ve madde “süperkritik” hale gelir. Faz diyagramında, maddenin üç fazının da aynı anda bulunabildiği nokta yalnızca 1 tanedir ve “üçlü nokta” olarak adlandırılır. Çizelge 2.3’te bazı maddelere ait üçlü nokta ve kritik nokta değerleri verilmektedir.

Çizelge 2.3 Bazı maddelere ait üçlü nokta ve kritik nokta değerleri

Madde	Üçlü Nokta ^(a)		Kritik Nokta ^(b)	
	Sıcaklık (K)	Basınç (kPa)	Sıcaklık (K)	Basınç (MPa)
Karbondioksit	216.55	517	304.21	7.39
Hidrojen klorür	158.96	13.9	324.65	8.36
Amonyak	195.40	6.076	405.65	11.30
Oksijen	54.36	0.152	154.58	5.02
Hidrojen	13.84	7.04	33.19	1.32
Su	273.16	0.61	647.13	21.94

^(a) Çengel ve Boles 2006.

^(b) Perry 1997.

2.2.1.1 Gibbs faz kuralı

1875 yılında Josiah Willard Gibbs tarafından ortaya sunulan bu kural (Smith vd. 2005), termodinamik olarak dengede bulunan bir sistemin dengesini bozmaksızın keyfi olarak değiştirilebilecek bağımsız şiddet değişkenlerinin sayısını, bir başka deyişle “serbestlik derecesini” verir.

Şekil 2.2'deki faz diyagramında da görüldüğü üzere, faz değiştirmekte olan bir sistemin -termodinamik dengesini bozmamak koşuluyla- sıcaklığını veya basıncını diğer şiddet değişkenini göz önüne almadan özgürce değiştirmek mümkün değildir. Böyle bir sistem için hem sıcaklık hem basınç birlikte ele alınmalıdır. Gibbs faz kuralı dengedeki sistemdeki fazların sayısını ve bileşenlerin sayısını birlikte değerlendirerek, sistemin dengesini bozmadan en fazla kaç değişkeni serbestçe değiştirebilme imkanına sahip olduğunu ifade eder. Gibbs faz kuralı 2.1 numaralı eşitlikte tanımlanmıştır.

$$S = 2 - F + B \quad (2.1)$$

Burada;

S: serbestlik derecesini

F: sistemdeki faz sayısını (katı / sıvı / gaz)

B: sistemi oluşturan bileşen sayısını

ifade eder. Saf bir maddenin üçlü noktadaki faz sayısı (F) 3 ve bileşen sayısı (B) ise 1'dir. Denge halindeki böyle bir sistemde serbestlik derecesi Gibbs faz kuralı ile;

$$S = 2 - 3 + 1$$

$$S = 0$$

olarak hesaplanır. Bunun anlamı, üçlü noktada dengede bulunan sistemde hiçbir şiddet değişkeninin keyfi olarak değiştirilemeyeceğidir. Aksi durumda, sistem denge durumunu kaybedecektir. Bir başka bakış açısıyla, üçlü noktada dengedeki sistemin şiddet değişkenleri (ve dolayısıyla diğer tüm termodinamik özellikleri) bellidir, böyle bir sistem için herhangi bir serbestlik söz konusu değildir.

2.2.2 Buhar basıncı tahminine yönelik yaklaşımlar

Belli bir sıcaklıkta her madde için karakteristik özellik taşıyan buhar basıncı deneysel olarak tayin edilebileceği gibi, sıcaklığın fonksiyonu olarak ifade edilen bir takım

eşitlikler yardımıyla tahmin de edilebilmektedir. Bu eşitliklerin saf maddelerin buhar basıncı tahminlerinde daha geçerli sonuçlar verdiği kabul edilmekle birlikte, tahmin edilen sonuçlar deneysel verilerden elde edilecek sonuçlar ile hata payı sınırları içerisinde farklılıklar gösterebilmektedir. Buhar basıncı tahminine yönelik kullanılan bazı eşitlikler aşağıda anlatılmaktadır.

2.2.2.1 Clapeyron eşitliği

Benoît Paul Émile Clapeyron tarafından öne sürülen Clapeyron eşitliği faz değiştirmekte olan maddenin doymunluk basıncı, sıcaklığı ve faz değişim sırasındaki entalpi değişimi arasındaki ilişkiyi ifade eder. 2.2 numaralı eşitlikle verilen matematiksel bağıntıyla ifade edilen Clapeyron eşitliğinin çıkış noktası Maxwell eşitliklerine dayanır.

$$\left(\frac{dP^{doy}}{dT}\right) = \left(\frac{\Delta H^{sg}}{T \times \Delta V^{sg}}\right) \quad (2.2)$$

Burada;

$\left(\frac{dP^{doy}}{dT}\right)$: faz değişiminin gerçekleştiği eğrinin eğimini (Çengel ve Boles 2006)

ΔH^{sg} : sıvı ve gaz fazları arası geçişteki entalpi değişimini

ΔV^{sg} : sıvı ve gaz fazlarının özgül hacimleri arasındaki farkı

ifade eder.

Dengedeki bir sistemde faz değiştirmekte olan sıvının özgül hacmi ile üzerindeki buhar fazın özgül hacmi kıyaslandığında, buhar fazın hacmi çok daha büyük olacağından ideal gaz gibi kabul edilebilir. Bu yaklaşım doğrultusunda 2.2 numaralı eşitlik ideal gaz yasası ile birlikte düşünüldüğünde 2.3 numaralı eşitlik elde edilmektedir.

$$\left(\frac{dP^{doy}}{dT}\right) = \left(\frac{\Delta H^{sg} \times P}{RT^2}\right) \quad (2.3)$$

Elde edilen bu eşitlik (Eşitlik 2.3), Rudolf Clausius isimli araştırmacının ismi de dahil olarak “Clausius-Clapeyron” eşitliği olarak adlandırılır. Clapeyron eşitliği, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında faz değiştirmekte olan çoğu sistem için güvenilir sonuçlar verir (Çengel ve Boles 2006).

2.2.2.2 Antoine eşitliği

Clapeyron eşitliğinden türetilmiş olan Antoine eşitliği, saf maddelerin buhar basınçlarının sıcaklıkla olan değişimleri hakkında çok daha basit bir şekilde tahmin yapar. Clapeyron eşitliğinde bulunan entalpi değişimi ifadesi bu eşitlikte yer almaz. Bunun yerine, her maddeye özgü bir şekilde tanımlanmış olan ve belli sıcaklık aralıklarında geçerlilikleri bulunan bir takım katsayılar kullanılır. Antoine eşitliğinin matematiksel ifadesi (Smith vd. 2005) 2.4 numaralı eşitlikte verilmiştir.

$$\ln P^{doy.} = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.4)$$

Burada;

$P^{doy.}$: doyunluk buhar basıncını

T : sıcaklığı

A , B ve C : o maddeye özgü Antoine katsayılarını

ifade eder.

2.2.2.3 Wagner eşitliği

Buharlaşıma eğrisinin öngörülebilir bir eğim izlememesi sebebiyle az sayıda katsayı içeren eşitlikler tüm buharlaşma eğrisi boyunca geçerli sonuçlar vermeyebilir. Kesinliği artırmak amacıyla, söz konusu eşitliklerin derecesi artırılabilir gibi Wagner'ın önerdiği eşitlik (Wagner 1973) de kullanılmaktadır. Wagner eşitliğinin matematiksel ifadesi (Smith vd. 2005) 2.5 numaralı eşitlikte verilmektedir. Wagner eşitliği buhar basıncını sıcaklığın bir fonksiyonu yerine, kritik noktaları kullanarak indirgenmiş sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tanımlar. Geniş bir sıcaklık aralığındaki geçerliliği sebebiyle, karmaşık bir eşitlik olmasına rağmen buhar basıncı tahmininde en çok tercih edilen eşitliklerden biridir.

$$\ln P_{ind.}^{doy.} = \frac{A\tau + B\tau^{\frac{3}{2}} + C\tau^3 + D\tau^6}{1 - \tau} \quad (2.5)$$

Burada;

τ : $1 - T_{ind.}$

$T_{ind.}$: indirgenmiş sıcaklığı, $\frac{T}{T_c}$

$P_{ind.}^{doy.}$: indirgenmiş doymuluk buhar basıncını, $\frac{P}{P_c}$

T_c : kritik nokta sıcaklığını

P_c : kritik nokta basıncını

A, B, C ve D: o maddeye özgü Wagner katsayılarını

ifade eder.

2.2.2.4 Lee – Kesler metodu

Buhar basıncı tahmininde bir diğer yaklaşım ise Lee-Kesler metodu olarak bilinen (Lee ve Kesler 1975) eşitliktir. Kritik nokta parametrelerinin bilindiği ya da yaklaşık olarak tahmin edilebildiği durumlarda yaygın olarak tercih edilir. Özellikle saf

hidrokarbonların buhar basıncı tahmininde evrensel kabul gören bu eşitlik, 2.6 numaralı matematiksel ifade ile gösterilmektedir (Perry 1997).

$$\ln P_{ind.}^{doy.} = f(P_{ind.}^{doy.})^0 + \omega f(P_{ind.}^{doy.})^1 \quad (2.6)$$

$$f(P_{ind.}^{doy.})^0 = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_{ind.}} - 1.28862 \ln T_{ind.} + 0.169347 T_{ind.}^6 \quad (2.6.1)$$

$$f(P_{ind.}^{doy.})^1 = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_{ind.}} - 13.4721 \ln T_{ind.} + 0.43577 T_{ind.}^6 \quad (2.6.2)$$

Burada;

$T_{ind.}$: indirgenmiş sıcaklığı, $\frac{T}{T_c}$

$P_{ind.}^{doy.}$: indirgenmiş doymuluk buhar basıncını, $\frac{P}{P_c}$

ω : asentrik faktörü

ifade eder. Asentrik faktör (ω), saf maddelerin ve karışımlardaki bileşenlerin fiziksel özelliklerini belirlemede kullanılan önemli bir fiziksel sabittir. Molekülün küresel yapısıyla ilgili olan bu sabit, karbon zincir uzunluğu fazla olan moleküller ve yüksek polariteye sahip moleküller için yükselmektedir (Chen vd. 1993, Perry 1997). Küre yapısı düzgün olan basit moleküller için sıfır değerine yaklaşan bu faktör, benzer küresel yapıdaki fakat farklı polariteki moleküller için farklılık göstermektedir. İndirgenmiş sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olan asentrik faktörün matematiksel ifadesi, 2.7 numaralı eşitlikte gösterilmektedir (Perry 1997).

$$\omega = -\log(P_{ind.}^{doy.})|_{T_{ind.}=0.7} - 1.000 \quad (2.7)$$

2.2.3 Yağ asitlerinin buhar basıncı tahminine yönelik önceki çalışmalar

Yağ asitlerinin buhar basınçlarını deneysel olarak belirlemeye yönelik bilimsel araştırmaların az sayıda olmasından dolayı, bu konuda yapılmış olan bilimsel

Çalışmaların çoğu buhar basıncı tahminine yönelik eşitliklerin ve yaklaşımların geliştirilmesine yöneliktir.

Yuan vd. (2005) biyodizel yakıtlarında mevcut bulunan 14 adet yağ asidi metil esterinin sıcaklığa bağlı buhar basınçlarını matematiksel eşitlikler kullanarak tahmin etmeye çalışmışlardır. Araştırmacılar, tahmin ettikleri kaynama noktaları ile daha önce raporlanan veriler arasındaki farkın %1'den daha az olduğunu bildirmişlerdir. Oleik aside ait normal kaynama noktasının 622 K (348.85°C) olarak tahmin edildiği bu çalışmada, hindistan cevizi yağı ve tereyağı dışındaki hayvansal ve bitkisel yağlardaki yağ asitlerinin metil ester formdaki kaynama noktalarının 620-630 K arasında değiştiği rapor edilmiştir.

Falleiro vd. (2012) diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanarak yağ asitlerinin buhar basınçlarını belirledikleri çalışmada, oleik asidin kaynama noktasını 1333 Pa basınçta 496.7 K, 7999 Pa basınçta 543.8 K olarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar, her iki durumda elde ettikleri verilerle referans aldıkları veriler arasındaki farkın 1 K'den az olduğunu bildirmişlerdir. Aynı çalışmada, palmitik asidin kaynama noktası 1333 Pa basınçta 483.3 K, 7999 Pa basınçta 527.9 K olarak bildirilmiştir.

Benziane vd. 2011 yılında yaptıkları çalışmada, biyodizel yakıtların bileşimindeki 5 adet doymuş yağ asidinin etil esterlerinin buhar basınçlarını Antoine eşitliği kullanarak belirlemeyi amaçlamışlardır. Araştırmacıların elde ettikleri sonuçlar, miristik asit etil esterinin 333.22 K sıcaklıkta 1.47 Pa buhar basıncına sahipken 462.30 K sıcaklıkta 3199.695 Pa buhar basıncına sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Scott vd. (1952) bazı yağ asidi metil esterlerinin buhar basınçlarını inceledikleri çalışmada, buhar basınçlarını deneysel olarak ve Antoine eşitliği kullanarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar, palmitik asit metil esterinin 0.1283 mmHg buhar basıncına sahip olduğu sıcaklık derecesini deneysel olarak 105.34°C ve eşitlik yardımıyla 105.24°C olarak hesaplamışlardır. Aynı çalışmada benzer şekilde, metil oleatın 0.2031 mmHg buhar basıncına sahip olduğu sıcaklık dereceleri deneysel ve

eşitlik yardımıyla sırasıyla 128.06 ve 128.28°C olarak rapor edilmiştir. Yağ asidi metil esterlerinin buhar basınçlarının incelendiği bir diğer çalışmada ise (Rose ve Supina 1961), metil palmitatın 193.6 ve 232.5°C sıcaklıktaki buhar basınçları sırasıyla 14.3 ve 69.7 mmHg olarak bildirilmiştir.

2.3 Damıtma İşlemi ve Moleküler Damıtmaya İlişkin Bilgiler

Damıtmanın temeli, bir karışım içerisinde bulunan farklı sıvıların sahip oldukları farklı kaynama noktalarından yararlanarak birbirlerinden buharlaşma ve daha sonrasında yoğunlaşma ile ayrılmasına dayanır. Fiziksel bir işlem olan damıtma, çok eski yıllardan beri sıvı karışımdaki bileşenleri birbirinden ayırma ve bileşenleri saflaştırma amacıyla kullanılmaktadır. Damıtmanın ilk kullanımının M.S 1.yy'da Yunan simyacılarından geldiği rapor edilmiştir (Forbes 1970). 1830 yılında İrlandalı bir mucit olan Aeneas Coffey, damıtma işlemini çok kademeli bir kolon kullanarak gerçekleştirmiş ve bu kolona patent almıştır (Gaiser vd. 2002). Rektifikasyon olarak da bilinen bu işlemin gerçekleştirildiği kolon “Coffey kolonu”, “sürekli kolon (continuous still)”, “patent kolonu (patent still)” adlarıyla anılmaktadır. Günümüze kadar gelişen teknoloji ile birlikte amaca ve damıtılacak beslemenin özelliklerine yönelik olarak pek çok özelleşmiş damıtma sistemleri geliştirilmiştir. Bu sistemlere fraksiyonlu damıtma, su buharlı damıtma, reaktif damıtma, azeotropik damıtma, katalitik damıtma, vakumda damıtma gibi sistemler örnek olarak verilebilir. Tüm damıtma sistemleri prensipte 4 temel parça içermektedir:

- Isıtıcı (reboiler)
- Damıtma kolonu (evaporatör)
- Yoğunlaştırıcı (kondenser)
- Atık ve distilat toplama hazneleri

Bir damıtma sisteminde, sistemi oluşturan her bir bileşeni kaynama noktasına ulaştırdıktan sonra ayırıp tamamen saf bir şekilde elde edebilmek çoğunlukla mümkün olmamaktadır. Çünkü damıtmanın prensibi, her bir bileşenin buhar basınçlarının göz

önünde bulundurulduğu bir takım kurallara (Dalton, Raoult ve Henry yasaları) dayanmaktadır. 2.8 numaralı eşitlikte matematiksel olarak gösterilen Dalton yasası, bir gaz karışımının sahip olduğu toplam buhar basıncının karışımdaki gazların teker teker kısmi buhar basınçlarının toplamına eşit olduğunu ifade eder.

$$P_T = p_1 + p_2 + \cdots + p_i \quad (2.8)$$

Bu denklemde,

P_T : Karışımın toplam buhar basıncını

p_1, p_2, p_i : Karışımdaki her bir bileşenin kısmi buhar basınçları

olarak gösterilmektedir.

Birbiriyle reaksiyona girmeyen bileşenlerden oluşan bir karışım damıtılırken, karışımdaki bileşenler aynı anda ısınacağından her birinin bir kısmi buhar basıncı mevcut olacaktır. Dolayısıyla, Dalton yasasının tanımına göre böyle bir karışımdan bir bileşeni “tamamen” saf bir şekilde ayırmak mümkün değildir. Böyle bir durumun mümkün olabilmesi için, ayrılması amaçlanan bileşen dışındaki tüm bileşenlerin kısmi buhar basınçlarının sıfır olması gerekir.

Denge halindeki bir sıvı-buhar sisteminde, bileşenlerin kısmi buhar basınçlarının bileşenin o karışımdaki mol fraksiyonu ile ilgili olduğunu ifade eden iki tane yasa mevcuttur. Bunlardan birincisi 1830-1901 yılları arasında yaşamış olan François-Marie Raoult’un (Smith vd. 2005) ortaya koyduğu Raoult yasasıdır. Bu yasa, matematiksel olarak 2.9 numaralı eşitlikteki gibi ifade edilmektedir.

$$p_i = x_i P_i^* \quad (2.9)$$

Burada;

p_i : Bileşenin karışımdaki kısmi buhar basıncını

x_i : Bileşenin karışımdaki mol fraksiyonunu

P_i^* : Bileşenin saf haldeki buhar basıncını

ifade eder.

Raoult yasasına göre bileşenin karışım içindeki kısmi buhar basıncı, o bileşenin karışımdaki mol fraksiyonu ile bileşenin saf haldeki buhar basıncının çarpımına eşittir. Bu yasanın uygulanabilmesi için, bileşenlerin buhar basınçlarının birbirlerinden bağımsız olduğu ve etkileşimde bulunmadıkları varsayılır. Birbiri içerisinde çözünen bileşenlerin seyreltik çözelti oluşturduğu durumlarda, bileşenlerin buhar basınçları birbirine etki etmektedir. Bu durumda Raoult yasası geçersiz kalır. Bu durumun üstesinden gelebilmek için William Henry isimli İngiliz kimyager tarafından öne sürülen ve 2.10 numaralı eşitlikte ifade edilen Henry yasası kullanılır. Bu yasa, bir bileşenin buhar fazdaki kısmi basıncının sıvı fazdaki mol fraksiyonu ile doğru orantılı olduğunu ifade etmektedir (Smith vd. 2005).

$$p_i = c_i K_H \quad (2.10)$$

Burada;

p_i : Çözünenin çözelti üzerindeki kısmi buhar basıncını

c_i : Çözünenin sıvı fazdaki konsantrasyonunu ya da mol fraksiyonunu

K_H : Henry sabitini

ifade eder.

Raoult yasası ile Henry yasası yapısal olarak benzerlik göstermektedir. Ancak bu iki yasa, sıvı-buhar dengesinin birbirinin tamamen zıttı olan iki durum için uygulanabilir durumdadır. Raoult yasası çözgen madde gibi uçuculuğu yüksek olan bileşenin kısmi buhar basıncını mol fraksiyonu ile ilişkilendirirken, Henry yasası seyreltik çözeltideki çözünen maddenin kısmi buhar basıncını mol fraksiyonu (konsantrasyon) ile ilişkilendirir. Zıt limitlere gitmekte olan bu iki yasa için;

- Mol fraksiyon limiti 1'e yaklaşırken kısmi buhar basıncının mol fraksiyonuna oranı bileşenin saf haldeki buhar basıncını (P_i^*) veren ifade Raoult yasası ile,
- Mol fraksiyon (konsantrasyon) limiti 0'a yaklaşırken kısmi buhar basıncının mol fraksiyonuna oranı sabit bir katsayı (K_H) veren ifade Henry yasası ile,

tanımlanabilir. Birbirine benzeyen ve reaksiyona girmeyen bileşenlerden oluşan, ideal karışım olarak adlandırılabilen karışımlarda ise Raoult yasası ile Henry yasası benzer yaklaşımlarda bulunmaktadır.

2.3.1 Vakumda damıtma

Normal atmosfer basıncında çok yüksek kaynama noktalarına sahip bileşenlerden oluşan bir karışımın damıtılması oldukça zor ve maliyetli bir işlemdir. Şekil 2.2'de verilen üçlü faz diyagramında da görüleceği üzere kaynama noktası ile sıvı üzerine uygulanan basınç doğru ilişkilidir ve kaynama noktasını düşürebilmek sıvı üzerindeki basıncı azaltmakla mümkün olmaktadır. Yüksek sıcaklıkta termal bozunmaya uğrayabilen ve/veya havaya duyarlı bileşenlerden oluşan bir karışımın damıtılması için vakum uygulaması ve bunun sonucu olarak düşük sıcaklıkta damıtma işlemi güvenilir bir yol olarak tercih edilmektedir. Bu şekilde gerçekleştirilen damıtma işlemine “vakumda damıtma” adı verilir ve iki kısımda incelenir:

- **Basit vakumda damıtma**, genellikle kaynama noktası çok yüksek olmayan bileşenler için yüksek vakum uygulamasının gerekli olmadığı durumlarda kullanılır. Ekipman olarak çoğunlukla rotary evaporatör veya Perkin üçgeninin

kullanıldığı bu işlemde gerekli olan vakum su tromplarından veya vakum pompalarından sağlanır. Şekil 2.3'te rotary evaporatör cihazı gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Rotary evaporatör cihazı

- **Yüksek vakumda damıtma**, karışım içerisinde kaynama noktası yüksek veya havaya duyarlı bileşenler bulunduğu durumlarda bu bileşenlerin yüksek sıcaklıkta bozunma ve hava ile temas etme risklerine karşı kullanılan ve daha fazla miktarda vakum uygulanan sistemlerdir. İnce film evaporatörleri (TFE) ve kısa yollu evaporatörler (short-path, SPE) kullanılarak gerçekleştirilir. Isıya

duyarlı bileşenlerin rahatlıkla karışımdan ayrılabilirdiği bu damıtma işleminden elde edilen distilat az miktarda olmasına karşın yüksek saflıktadır.

2.3.2 Yüksek vakumda damıtma ve moleküler damıtma hakkında bilgiler

Yüksek vakum uygulanan her damıtma işlemi “moleküler damıtma” olarak adlandırılmaz. Yapılan damıtmanın “yüksek vakumda damıtma” mı yoksa “moleküler damıtma” mı olduğu kullanılan evaporatörün tasarımında hakim olan bir takım kurallara göre belirlenir.

Damıtma sırasında gaz faza geçen buhar moleküllerinin, diğer gaz fazdaki moleküllerle etkileşime girmeden ve kendisinin veya diğer moleküllerin enerjisini ve doğrultusunu değiştirmeden kat edebileceği ortalama mesafeye “**ortalama serbest yol (mean free path)**” adı verilmektedir. Lei vd. (2005)’e göre ortalama serbest yol 2.11 numaralı eşitlikle ifade edilmektedir:

$$< \lambda > = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_A P} \quad (2.11)$$

Burada;

$< \lambda >$: Ortalama serbest yolu

d : Molekülün çapını (metre)

N_A : Avogadro sayısını ($6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

R : Evrensel gaz sabitini

P : Basıncı (Pa)

T : Sıcaklığı (K)

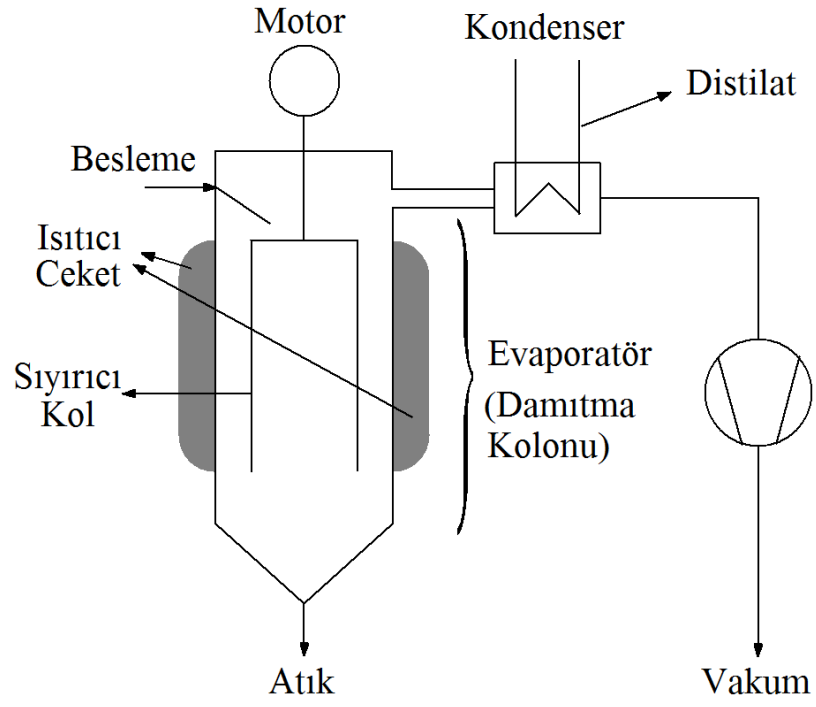
ifade eder.

Shi vd. (2007)’e göre, bir damıtma sisteminde evaporatör ile kondenser arasındaki mesafe bir gaz molekülünün ortalama serbest yoluna eşit olacak kadar kısa tutulabilirse,

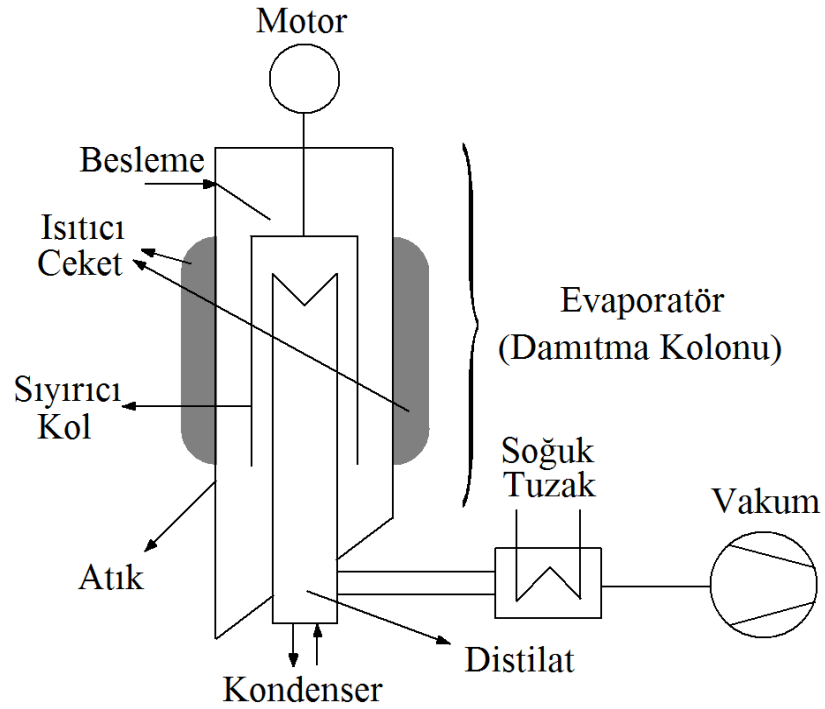
o damıtma “**moleküler damıtma**” olarak adlandırılabilir. Benzer şekilde Martinello vd. (2007) de, evaporatör ile kondenser arasındaki kısaltılmış yolun moleküler damıtmanın karakteristik bir özelliği olduğunu ifade etmişlerdir. Lutišan ve Cvengroš (1995)’a göre moleküler damıtma, “*ısıyla parçalanabilen bileşenleri ayırmak ve saflaştırmak için en güvenli yöntem*”dir. Bu araştırmacılar aynı zamanda ısıyla kısa süreli temas, düşük evaporasyon sıcaklığı ve karakteristik bir kütle transferinin moleküler damıtmanın temel özellikleri olduğunu belirtmişlerdir. De Moraes vd. (2006) ise, moleküler damıtmanın kimyasal madde kullanımına dayanan diğer ayırma sistemlerinin sahip olmadığı toksik etkiden kaçınma ve çevreyi organik çözücülerin zararlı etkilerinden koruma gibi bir takım avantajlara sahip olduğunu ifade etmişlerdir.

Moleküler damıtma işlemini gerçekleştiren kısa yollu (short-path) evaporatörler ile yüksek vakumda damıtma işleminin gerçekleştiği ince film evaporatörler tasarım olarak birbirlerine çok benzeseler de, bu iki sistem arasındaki fark kondenserin pozisyonundan ileri gelir. Her iki sistemde de besleme bir motor tarafından yüksek hızda döndürülen sıvayıcı kollar yardımıyla ince bir film haline getirilir. Böylece yüksek türbülans sağlanır ve ısı aktarımı hızlanır. Gerekli olan vakum, kaba veya daha spesifik (difüzyon pompası gibi) vakum pompalarından sağlanır. İnce film evaporatörlerinde (TFE), kondenser evaporatörün dışında yer almaktadır. Evaporatörde gaz fazına geçen bileşenler vakum yardımıyla evaporatörün dışına çekilip kondensere gönderilir. Burada yoğunlaşma gerçekleşir ve distilat fazı sistemden ayrılır.

Kısa yollu evaporatörlerde (SPE) ise, kondenser evaporatör kolonunun içerisine yerleştirilmiştir. Bu sayede, buharlaşma ile yoğunlaşma arasındaki mesafe oldukça kısaltılmış ve basınç düşmesi en aza indirgenmiştir. Sıvayıcı kollar yardımıyla evaporatör üzerinde ince film haline getirilmiş beslemeden buharlaşarak uzaklaşan gaz molekülleri, kendilerine en yakın soğuk nokta olan kondenser üzerinde yoğunlaşmaktadır. Basınç düşmesinin en aza indirgenmesi bu buharlaşma-yoğunlaşma döngüsünün süresinin kısaltılması sonucu gerçekleşir ve böylece damıtmanın etkinliği artarken, TFE’ye göre daha etkin vakum uygulanması mümkün olur. TFE’de hakim olan vakum ortalama 1-100 mbar iken, SPE’de bu değer 0.001 mbar’a kadar düşmektedir. Şekil 2.4’te TFE, şekil 2.5’te ise SPE şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.4 İnce film evaporatörüne (TFE) ait şematik diyagram



Şekil 2.5 Kısa yollu evaporatöre (SPE) ait şematik diyagram

Moleküler damıtmada, damıtma etkinliğini ve moleküler buharlaşma hızını etkileyen pek çok faktör mevcuttur. Rossi vd. (2011)'e göre moleküler buharlaşma hızı Langmuir-Knudsen eşitliği ile (Eşitlik 2.12) ifade edilebilir.

$$k_i = \frac{P_{v_i} T^s}{\sqrt{2\pi R M_i T^s}} \quad (2.12)$$

Burada;

k_i : Moleküler buharlaşma hızını

P_{v_i} : Bileşenin buhar basıncını

T^s : Buharlaşma sıcaklığını

R : Evrensel gaz sabitini

M_i : Bileşenin molekül ağırlığını

ifade eder.

Xu vd. (2002) moleküler damıtmayı etkileyen en önemli parametrelerin,

- Evaporatör sıcaklığı
- Besleme akış hızı
- Vakum düzeyi
- Film oluşturma hızı (Sıyırıcı kol hızı)

olduğunu belirtmişlerdir.

Besleme akış hızı, buharlaşma sırasında materyalin sıcak yüzeye temas süresini etkilemektedir. Yüksek akış hızına sahip bir besleme ile yapılan damıtmada, damıtılacak materyal sıcak yüzeye daha kısa süre temas edecektir. Film oluşturma hızı ise beslemenin viskozitesi ve film kalınlığını etkileyen bir durumdur. Daha yüksek hızla yüzeye sıvanan besleme, radyal kuvvetlerin etkisiyle sıcak yüzeyde daha uzun süre tutunacak ve böylece daha etkin bir buharlaşma gerçekleşecektir.

2.3.2.1 İnce film evaporatörü ve kısa yollu evaporatörlerin kullanım alanları

Tasarım açısından birbirine çok benzerlik gösteren ince film evaporatörü ve kısa yollu evaporatörler günümüzde, gıda, kimya, petrokimya endüstrileri ile farmasötik uygulamalar gibi pek çok yaygın alanlarda kullanım imkanı bulmaktadır. Damıtma prensip olarak bir ayırma işlemi olduğundan, bu evaporatörler kullanılarak yapılan çalışmalar genellikle;

- Ticari değeri bulunan bileşenlerin saflaştırılması
- Zararlı bileşenlerin veya son ürünün saflığını bozabilecek olan bileşenlerin uzaklaştırılması

üzerine yoğunlaşmaktadır. Bunlara ek olarak, yüksek sıcaklıklara gerek kalmaksızın buharlaşmanın gerçekleştirilebilmesi, yüksek saflıkta distilat elde edilebilmesi ve yüksek vakum etkinliği gibi bazı operasyonel avantajlara sahip olan gerek kısa yollu evaporatörlerin, gerekse ince film evaporatörlerinin kullanım amaçları kısaca;

- İstenen karakteristik özelliklerin (renk, aroma vs.) geliştirilmesi
- Isıya duyarlı bileşenlerin zarar görmeden işlenmesi
- Değişik bileşenlerin fraksiyonlarına ayrılması, saflaştırılması
- Düşük sıcaklıklarda damıtma gereksinimi

şeklinde özetlenebilir.

TFE'nin ve SPE'nin kullanım alanlarına göre bazı özelleşmiş uygulamaları ise şu şekilde özetlenebilir:

- Digliserit ve trigliseritlerden monogliserit eldesi (www.sms-vt.com, 2016f)
- Omega yağ asitlerinin konsantrasyonu (www.sms-vt.com, 2016f)
- Tokoferol, tokotrienol saflaştırılması (www.sms-vt.com, 2016f)
- Antibiyotiklerin ve vitamin, hormon görevi gören bitki ekstraktlarının eldesi (www.pilodist.de, 2016e)

- Sentetik lif endüstrisinde polyester, polimer gibi materyallerin üretimi (www.pilodist.de, 2016e)
- Kimya endüstrisinde insektisit, deterjan, peroksit gibi materyallerin üretimi (www.pilodist.de, 2016e)
- Petrol ürünlerinden yağ ve mum fraksiyonlarının ayrılması (www.sms-vt.com, 2016f)
- Doğal ve sentetik mumların saflaştırılması (www.technoforce.net, 2016d)
- Süt ürünlerinin ve aroma bileşenlerinin konsantrasyonu (www.pilodist.de, 2016e)
- Yüksek alkollerin, silikon yağlarının ve saflaştırılmış kimyasalların üretimi (www.technoforce.net, 2016d)

2.3.2.2 Moleküler damıtma ile yapılmış çalışmalara ilişkin literatür özeti

Batistella ve Wolf-Maciel (1998) yaptıkları çalışmada, palm yağından karotenoidlerin geri kazanımını düşen film ve santrifüj moleküler damıtma üniteleri kullanarak artırmayı amaçlamışlardır. Araştırmacılar, düşen film tipi moleküler damıtma kolonu kullandıkları durumda, çalışma basıncı olarak 9×10^{-5} torr, sıcaklık aralığı olarak 140-180°C ve besleme hızı olarak 0.4-2.2 kg/saat aralığını seçmişlerdir. Başlangıç karoten konsantrasyonu 600 ppm olan beslemeyi 170°C sıcaklık ve 1.125 kg/saat besleme hızında damıttıktan sonra, karoten konsantrasyonunun 19500 ppm düzeyine çıktığını belirtmişlerdir.

Campos vd. (2003) SPE kullanarak süt yağının fraksiyonlarına ayrılmasını amaçlayan çalışmalarında, 100-250°C evaporasyon sıcaklık ve 8-14 mtorr basınç aralıklarında 9.8 g/dk besleme hızıyla çalışmışlardır. Araştırmacılar damıtma sıcaklığının 125°C'den 250°C'ye çıktığı durumda, damıtma veriminin %0.3'ten %42.7'ye arttığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda araştırmacılar, bu damıtmadan elde ettikleri distilatın daha çok kısa ve orta zincirli yağ asitleri ile düşük molekül ağırlıklı açilgliseroller içerdiğini belirtirken, atık fazın ise uzun zincirli doymuş ve doymamış yağ asitlerince zengin kaldığını ifade etmişlerdir.

Fregolente vd. (2010), soya yağından monogliserit (MG) ve digliserit (DG) konsantre etmeye çalışmışlardır. Araştırmacılar, santrifüj tip moleküler damıtma ünitesi kullandıkları araştırmalarında 24 Pa basınç, 1350 devir/dk sıyrıcı kol hızı, 60°C yoğunlaştırıcı ve besleme sıcaklığı ile 250°C'ye ulaşan evaporatör sıcaklıklarını seçmişlerdir. %12.75 MG ve %54.85 DG içeren bir besleme ile 250°C sıcaklıkta ve 10 mL/dk besleme akış hızında gerçekleştirdikleri damıtmada, distilat fazına geçen MG konsantrasyonunun %80'e ulaştığı, buna karşılık aynı fazdaki DG konsantrasyonunun ise %5.48'e azaldığını bildirmişlerdir.

Fregolente vd. (2006), yine kısmi gliseritlerin damıtılması üzerine gerçekleştirdikleri çalışmada, maksimum monogliserit konsantrasyonu için yüzey tepki yöntemi (RSM) kullanarak optimizasyon işlemi uygulamışlardır. Araştırmacılar, 1.6×10^{-4} bar basınçta çalıştırdıkları santrifüj tip moleküler damıtma sisteminde distilat fazında maksimum MG konsantrasyonunun 250°C sıcaklıkta %80.81'e ulaştığını, buradan devam edilen ve 170°C sıcaklıkta gerçekleştirdikleri 2. damıtma işleminde ise arta kalan gliserolü ayırarak MG konsantrasyonunu %90.88'e çıkardıklarını belirtmişlerdir.

Gelmez vd. (2016) plastik ambalajlarla temas sonucu yağlara bulaşabilen önemli bir bileşen olan di-2-etilhekzil ftalatın (DEHP) uzaklaştırılmasını amaçlayan çalışmalarında, ham fındık yağından DEHP uzaklaştırılması ile aynı zamanda tokoferollerin korunmasını amaçlamışlar ve bu hedefe yönelik olarak çok amaçlı optimizasyon gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar, düşen film SPE kullanılan çalışmada, 3 mL/dk besleme hızında 230°C sıcaklık ve 1 mbar basınç koşullarında 30.41 mg/kg olan başlangıç DEHP konsantrasyonunu 0.32 mg/kg düzeyine kadar düşürebilmişlerdir. Bu azalma başlangıca göre %98.95'lik bir uzaklaştırma anlamına gelmektedir. Bununla birlikte optimizasyon çalışmasına göre, tokoferollerin mümkün olabildiği kadar yağda korunduğu ve aynı zamanda DEHP konsantrasyonunun yasal limitlerin altında tutulabildiği 15 farklı moleküler damıtma koşulunu (sıcaklık-basınç) belirleyebilmişlerdir.

Lanzani vd. (1994)'nin tereyağı ve domuz yağından kolesterolü moleküler damıtma kullanarak uzaklaştırmayı amaçladıkları çalışmada, 10^{-4} torr vakum altında çalışan sistem ile yapılan damıtmada, domuz yağındaki kolesterol miktarının başlangıç olan 988 ppm düzeyinden 250°C sıcaklıkta 2 saat süren damıtma sonunda atık fazında 105 ppm düzeyine düşürülebildiği bildirilmiştir. Araştırmacılar bu damıtmadan sonra devam ettikleri damıtma denemelerindeki kolesterol düşüşünün önemli düzeyde olmadığını vurgulamış ve endüstriyel uygulamada hammaddenin besin değerini kaybetmeden kolesterolün uzaklaştırılması amaçlandığında bu sıcaklıkta yapılacak olan damıtmanın 2 saatlik bir süre ile kısıtlanmasının uygun olabileceğini ifade etmişlerdir.

Martins vd. (2006) düşen film moleküler damıtma sistemi kullanarak soya yağı deodorize distilatından serbest yağ asitlerini ayırmayı hedefledikleri çalışmada, işlem basıncını 10^{-6} bar, besleme sıcaklık aralığını 100-180°C, besleme hızını 1.5-23 g/dk olarak seçmişlerdir. Araştırmacılar, 160°C evaporatör sıcaklığında ve 10.4 g/dk besleme hızında yaptıkları damıtmada, serbest asitliği %57.8 başlangıç değerinden %6.4 düzeyine düşürmeyi başarmışlardır. Araştırmacılar aynı zamanda, bu koşuldaki damıtmada %8.97 olan başlangıç tokoferol konsantrasyonunu %18.3 düzeyine çıkardıklarını bildirmişlerdir. Bu bulgulara göre, serbest asitlikteki azalma %96.16, tokoferol miktarındaki geri kazanım ise %81.23 olarak ifade edilmiştir.

Meyer vd. (2011), kolza yağı deodorize distilatını düşen film SPE kullanarak damıtmışlar ve işlem parametrelerini; evaporatör sıcaklık aralığını 110-170°C, basınç aralığını sıcaklığa bağlı değişmekle birlikte 0.006-0.01 mbar, sıyrıcı kol hızını 300 devir/dk olarak kullanmışlardır. Toplam pestisit kalıntılarının uzaklaştırılmasının da amaçlandığı bu çalışmada, 110°C sıcaklık ve 200 mL/saat besleme hızında gerçekleştirilen damıtma sonucunda 0.968 mg/kg toplam pestisit kalıntısı içeren beslemeden, 0.05 mg/kg'dan daha az seviyede toplam pestisit kalıntısı içeren atık faz elde edilebilmiştir. Ancak araştırmacılar, başlangıç materyalinde çok sayıda farklı pestisit çeşitlerinin mevcut olabileceğini ve elde edilen bu sonuçlara dayanarak moleküler damıtma ile tüm pestisit çeşitlerinin uzaklaştırılabileceği sonucunun yanıltıcı olabileceğini belirtmişlerdir.

Balık yağından organik bulaşanların moleküler damıtma kullanılarak uzaklaştırılmaya çalışıldığı bir çalışmada ise (Olli vd. 2013), %49 oranında ringa balığı yağı içeren bir balık yağı karışımı yaklaşık 220°C sıcaklıkta ve 0.03 mbar basınçtan daha düşük bir basınç düzeyinde damıtılmıştır. Araştırmacıların elde ettiği bulgulara göre, içerisinde dikloro difenil trikloroethan (DDT) ve heksaklorosikloheksan (HCH) gibi klorlu pestisitlerin de bulunduğu toplam pestisit kalıntı miktarı 215.07 ng/g başlangıç değerinden 21.95 ng/g değerine düşürülmüştür. Bu düşüş, başlangıca göre %89'luk bir azalmayı ifade etmektedir.

Zhang vd. (2013), *Schizochytrium limacinum* yağından omega-3 yağ asitlerini ayırmaya yönelik yaptıkları optimizasyon çalışmasında düşen film moleküler damıtma sistemi kullanmışlar ve en yüksek omega-3 yağ asidi zenginleştirme oranını elde edebilmek için evaporatör sıcaklığı, besleme hızı, sıyırma hızı gibi farklı parametreleri yüzey tepki yöntemiyle optimize etmişlerdir. Araştırmacıların bulgularına göre, omega-3 yağ asitlerine ait en yüksek zenginleştirme oranı %92.98 ile 110.4°C evaporatör sıcaklığı, 78.7 mL/saat besleme hızı, 350 devir/dk sıyırma hızı, 80°C besleme sıcaklığı ve 10 Pa işlem basıncında elde edilmiştir.

Sun vd. (1997), düşen film SPE kullanarak amaranth tohum yağından squalen fraksiyonlamaya çalışmışlardır. Kullandıkları SPE sistemindeki sıyırıcı kol hızını 190 devir/dk olarak sabitleyen araştırmacılar, degum edilmiş amaranth yağını 180°C sıcaklık ve 3 mtorr vakum altında damıttıktan sonra distilat fazında squalenin %76'sını geri kazanabildiklerini rapor etmişlerdir. Ayrıca alkali muamelesiyle rafine edilmiş amaranth yağını 180°C sıcaklık ve 100 mtorr vakum altında damıtan araştırmacılar, bu koşuldaki squalen geri kazanımının %67.8 olduğunu bildirmişlerdir. Bu geri kazanım, squalen konsantrasyonunda 9.2 kat düzeyinde bir artışa denk gelmektedir.

Tovar vd. (2011) limonotu uçucu yağını santrifüj tip SPE ile damıtmışlar ve distilat faz ile atık fazın fizikokimyasal özellikleri ile bileşimlerindeki sitral miktarlarını incelemişlerdir. 60-120°C evaporatör sıcaklık aralıklarını seçen araştırmacılar, tüm damıtmaları 5 Pa basınç ve 1450 devir/dak sıyırma hızı koşullarında

gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar, 60°C evaporatör sıcaklığı ve 1.5 mL/dk akış hızında yaptıkları damıtmada, distilatta ve atık fazlarında sitral konsantrasyonunun sırasıyla 17.658 mg/mL ve 22.860 mg/mL olduğunu belirtmişlerdir. Aynı besleme akış hızında sıcaklığı 120°C'ye çıkardıklarında ise, distilatta sitral konsantrasyonunun 33.576 mg/mL'ye yükseldiğini ve buna karşılık olarak atıktaki sitral konsantrasyonunun ise 8.779 mg/mL'ye azaldığını ifade etmişlerdir.

Wang vd. (2010), düşen film evaporatörlü moleküler damıtma sistemi ile enzimatik olarak hidrolize edilmiş soya yağından serbest asitleri ve diaçilgliserolleri (DAG) ayırmayı amaçladıkları çalışmada, serbest asitlerin ayrılması amacıyla 0.5-1.0 Pa sistem basıncı, 200 mL/saat besleme hızı, 300 devir/dk sıyrıcı kol hızında yaptıkları denemede evaporatör sıcaklığı olarak 125-160°C aralığını seçmişlerdir. Araştırmacılar, evaporatör sıcaklığı 125°C'dan 160°C'a artırıldığında serbest asitlerin uzaklaştırılma etkinliğinin %88.80'den %99.44'e kadar artırıldığını bildirmişlerdir. DAG ayrılması amacıyla yapılan denemede ise besleme hızını 40 mL/saat'e düşürerek 220-250°C sıcaklık aralığında çalışmışlardır. Araştırmacılar aynı zamanda evaporatör sıcaklığı 220°C'dan 250°C'a yükseltildiğinde DAG'lerin saflıklarının %91.22'den %78.68'e düştüğünü, buna karşılık olarak verimlerin ise %29.43'ten %46.14'e yükseldiğini belirtmişlerdir.

Shao vd. (2007), moleküler damıtma yöntemiyle kolza yağı deodorize distilatından tokoferol geri kazanımını optimize etmeye çalışmışlardır. Bu amaçla düşen film tip evaporatör kullanan araştırmacılar, yüzey tepki yöntemi kullanarak optimize ettikleri damıtma koşullarının 473 K evaporatör sıcaklığı, 150 devir/dk sıyrma hızı, 0.02 torr basınç, 353 K besleme sıcaklığı ve 90 mL/saat besleme akış hızı olduğunu bildirmişlerdir.

Wu vd. (2012), düşük kalorili kakao yağının deasidifikasyonunu moleküler damıtma kullanarak optimize etmeye çalışmışlardır. Araştırmacılar moleküler damıtma ünitelerinde 1-5 Pa basınç, 150-220°C evaporatör sıcaklığı, 1-5 mL/dk besleme akış hızı, 300 devir/dk sıyrma hızı, 70°C yoğunlaştırıcı sıcaklığı koşullarını kullanmışlardır. Yüzey tepki yöntemi kullanarak gerçekleştirdikleri optimizasyon çalışması sonucunda, kakao

yağının düşük asitli ve açık renkli olarak damıtılabileceği optimum koşulların; 185°C evaporatör sıcaklığı, 1 Pa işlem basıncı ve 2.3 mL/dk besleme akış hızı olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar matematiksel olarak optimize ettikleri sonuçlarla deneysel verilerden elde edilen sonuçların deasidifikasyon oranı, sarı ve kırmızı renk değerleri açısından birbirlerine çok yakın olduğunu ifade etmişlerdir.

Xu vd. (2003), balmumundan oktakosanol saflaştırılmasını moleküler damıtma, geleneksel vakumda damıtma ve vakumda rektifikasyon gibi ayırma yöntemleriyle kıyaslamışlardır. Araştırmacılar, geleneksel vakumda damıtma ve vakumda rektifikasyon yöntemlerini kullandıklarında oktakosanolü saflaştırabilmek için 290°C gibi yüksek bir sıcaklığa çıkılması gerektiğini, ancak oktakosanol ısıya duyarlı bir bileşen olduğu için saflaştırma sırasında büyük bir kısmının bozunduğunu ifade etmişlerdir. Aynı işlemi moleküler damıtma kullanarak yaptıklarında ise, 0.1 Pa basınçta 210°C sıcaklığa çıkmanın yeterli olduğunu ve bu koşulda oktakosanolün çok az miktarda ısı parçalanmaya uğradığını belirtmişlerdir.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Materyal olarak yerel bir marketten satın alınan riviera zeytinyağı (Komili, Ana Gıda İhtiyaç Mad. San. ve Tic. A.Ş., Balıkesir), yüksek asitli yağ olarak ise ham fındık yağı (Çiftçiler Yağ Sanayi, Afyonkarahisar) kullanılmıştır. Pirina yağı deodorize distilatı Verde Yağ, Besin Maddeleri Sanayi ve Ticaret A.Ş (İzmir)'den temin edilmiştir. Ön denemelerde kullanılan rafine pirina yağı Doğuş Pirina Yağ ve Yağlı Maddeler Sanayi ve Ticaret A.Ş. (Balıkesir)'den temin edilmiştir. Ayrıca, yine ön denemelerde oleik asidin sıcaklık değişimlerindeki buharlaşma davranışlarını incelemek ve ön bilgiler elde etmek amacıyla büyük ölçekli bir moleküler damıtma sisteminden (Güvenal Sabun Pirina Rafine Yağ San. ve Tic. A.Ş., Gaziantep) temin edilen pirina yağ asidi kullanılmıştır.

Moleküler damıtma ünitesinde kullanılan teknik hekzan Birpa Kimyevi Maddeler Paz. ve Tic. Ltd. Şti (Ankara)'den temin edilmiştir. Analizlerde kullanılan potasyum hidroksit, etil alkol, hekzan, asetik asit ve susuz sodyum sülfat Sigma-Aldrich (Steinheim, Almanya)'ten satın alınmıştır. Analizlerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

3.2 Yöntem

Moleküler damıtma işlemleri ve tüm kimyasal analizler 2 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ortamında hazırlanan model yağ asidi karışımı ve diğer yağ hammaddeleri, oksidasyon tepkimelerinden korunmak amacıyla azot gazı altında, +4°C'de ve karanlık bir ortamda muhafaza edilmiştir.

3.2.1 Model yağ asidi karışımı üretimi

Riviera zeytinyağı (1 kg) içerisine KOH ile sabunlaştırıldıktan sonra, ılık suda eritilmiş ve sulu çözelti sabunlaşmayan maddeleri uzaklaştırmak amacıyla 500 mL hekzan ile yıkanmıştır. Kalan kısımdan asetik asit yardımıyla asit yağı elde edilmiştir. Fazla asetik asidi uzaklaştırmak amacıyla içerik saf suyla yıkanmış ve susuz sodyum sülfat kullanılarak fazla su alınmıştır. Üretilen bu yağ asidi karışımına ait bir fotoğraf şekil 3.1’de gösterilmiş ve bu ürün asit yağı (AY) olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.1 Asit yağı (AY) karışımı

3.2.2 Serbest asitlik analizi

Serbest asitlik analizi AOCS Official Method Ca 5a-40'a (Anonymous 2003a) göre yapılmış ve tüm sonuçlar % oleik asit cinsinden verilmiştir.

3.2.3 Yağ asidi dağılımı

Üretilen model yağ asidi karışımı ve yüksek asitli yağlar Hammond ve Wang (2005)'in önerdiği yöntem kısmen modifiye edilerek metil ester haline getirilmiştir. Daha sonra bu esterler, çizelge 3.1' de çalışma koşulları verilen gaz kromatografi cihazına (GC) enjekte edilerek yağ asidi dağılımları % olarak belirlenmiştir.

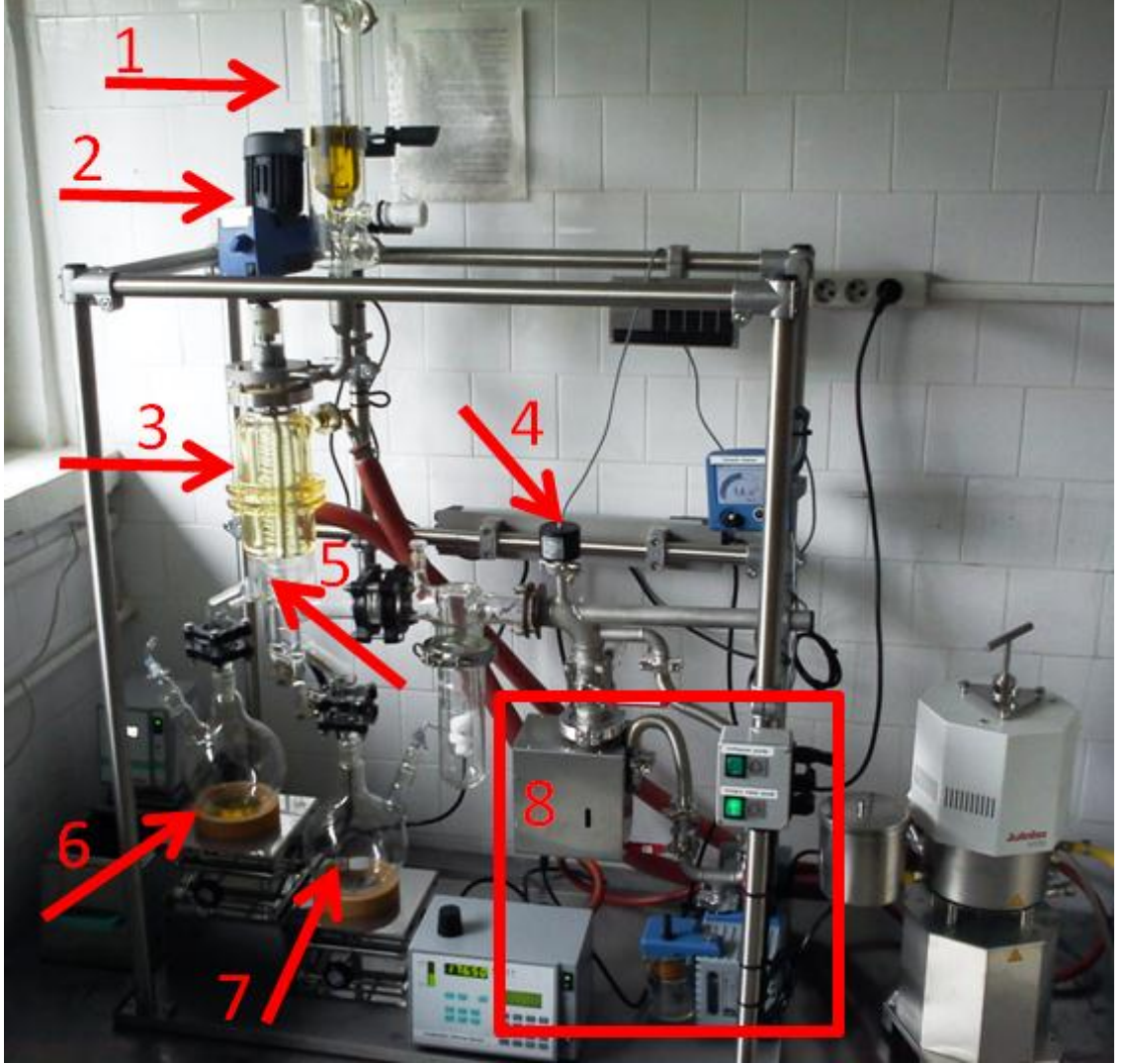
Çizelge 3.1 Gaz kromatografi cihazına ait çalışma koşulları

Kolon:	DB23 kapiler, 30 m x 0.25 mm iç çap x 0.25 µm film kalınlığı (Agilent J&W, ABD)
Gaz kromatografi:	GC-2010 (Shimadzu Corp., Japonya)
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı:	230°C
Fırın sıcaklığı:	190°C
Dedektör bloğu sıcaklığı:	240°C, Alev iyonlaştırmalı dedektör (FID)
Taşıyıcı gaz:	Helyum
Sıcaklık programlama:	Yok
Kolon akış hızı:	0.3 mL / dak
Split modu:	Splitless

3.2.4 Moleküler damıtma

Moleküler damıtma çalışmaları, özellikleri ve çalışma koşulları Çizelge 3.2' de verilen laboratuvar ölçekli bir short-path evaporatör olan KDL5 (UiC GmbH, Alzenau, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2'de Ankara Üniversitesi Gıda

Mühendisliği Bölümü bünyesinde yer alan moleküler damıtma sistemi, şekil 3.3'te ise short-path evaporatör ve sıvayıcı kol sistemi gösterilmektedir.



Şekil 3.2 KDL5 model moleküler damıtma sistemi

(1: Besleme; 2: Sıvayıcı kol motoru; 3: Short-path evaporatör; 4: Vakum transdüser; 5: Kondenser; 6: Atık toplama hattı; 7: Distilat toplama hattı; 8: Vakum pompası bloğu)



Şekil 3.3 Yakın planda short-path evaporatör ve sıvayıcı kollar

Çizelge 3.2 Moleküler damıtma ünitesinin özellikleri ve çalışma koşulları

Evaporatör yüzey alanı:	0.048 m ²
Kondenser yüzey alanı:	0.065 m ²
Maksimum evaporatör sıcaklığı:	350°C
Minimum mutlak basınç:	0.001 mbar
Yoğunlaştırıcı sıcaklığı:	20°C
Besleme ünitesi sıcaklığı:	50°C
Sıyırıcı kol hızı:	240 rpm
Besleme hızı:	3 mL / dak

Literatürde, oleik asidin 1 mmHg buhar basıncına sahip olduğu sıcaklık derecesi 176°C olarak belirtilmektedir. (www.sigmaaldrich.com, 2016a). Bu sıcaklık derecesi, oleik asidin normal kaynama noktası olarak verilen 360°C (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>, 2016b) kullanılarak Antoine denklemi yardımıyla da tahmin edilmiş ve 176.64°C olarak belirlenmiştir. Tahminde kullanılan Antoine denklemine ait katsayılar çizelge 3.3'te verilmektedir.

Çizelge 3.3 Oleik aside ait Antoine katsayıları (<http://webbook.nist.gov>, 2016c)

A	B	C
5.04842	2555.604	-127.258

Evaporatör çalışma sıcaklığı, bu sıcaklık değerlerini de içeren bir aralıkta sıcaklık taraması yapılabilmesi amacıyla 110, 130, 150, 170 ve 190°C olarak seçilmiştir. Uygulanan vakum değerleri ise 0.05 – 0.5 ve 5 mmHg olarak belirlenmiştir. Model karışımla yapılacak olan çalışmalara başlamadan önce reaksiyondan elde edilen karışım (AY), 200°C sıcaklık ve 0.05 mmHg mutlak basınç koşullarında ön damıtmaya tabi tutulmuş ve içerdiği safsızlıklar uzaklaştırılarak serbest asitliğinin yükseltilmesi amaçlanmıştır. Sıcaklığın 200°C değerinde tutulmuş olmasının amacı, yağı daha yüksek sıcaklıkların sebep olacağı termal bozulmadan korumak ve sistemin enerji tüketimini mümkün olduğunca düşük tutmaktır. Bu damıtmadan elde edilen distilat, saf yağ

asidi (SYA) olarak adlandırılmış ve model yağ asidi karışımına ait tüm moleküler damıtma aşamalarında kullanılmıştır. Bu karışımın 20°C'deki ortalama yoğunluğu;

$$\langle \rho \rangle = 0.863 \text{ g / mL}$$

olarak hesaplanmıştır. Moleküler damıtma sisteminde tüm damıtmalar 100'er mL'lik besleme kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.5 Tokoferol analizi

Tokoferol analizi Shimadzu SCL-10A HPLC (Shimadzu Corp., Japonya) kullanılarak AOCS Official Method Ce 8-89 (Anonymous 2003c) yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Sistemde kullanılan koşullar:

- **Kolon:** Lichrosorb Si60-5 (250 mm × 4.6 mm × 5µm) (HiChrom, Reading, Birleşik Krallık)
- **Akış hızı:** 1.0 mL dak.⁻¹
- **Elüsyon süresi:** 20 dak.
- **Dalga boyu:** 295 nm
- **Mobil faz:** n-Hekzan/izopropil alkol (99:1). İzokratik akış söz konusudur.
- **Kolon sıcaklığı:** 25°C

3.2.6 Renk analizi

Renk analizi spektrofotometrik renk ölçüm cihazı (PFXi-195, Lovibond, İngiltere) yardımıyla AOCS Official Method Cc 13e-92 (Anonymous 2003b) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.7 Çok amaçlı (Multi-objective) optimizasyon

Moleküler damıtma sonucunda elde edilen deneysel verilerin optimizasyonu için, oleik asit ve distilat verimi üzerine sıcaklık ve basıncın etkisini incelemeye yönelik olarak 3 boyutlu yüzey grafikleri hazırlanmıştır. Basınç değerlerinin logaritmaları alınmış ve elde edilen deneysel veriler Statistica v10 (Statsoft, Tulsa, OK) istatistik programı kullanılarak grafiklere yerleştirilmiştir. Grafiklerden elde edilen ikinci derece denklemler, 18 farklı optimizasyon algoritması içeren ve birden fazla hedef fonksiyonun optimize edilmesi gereken durumlarda kullanım kolaylığı ve etkin sonuçlar sunabilen modeFRONTIER v4.6 (ESTECO srl, Trieste, İtalya) yazılımı kullanılarak optimize edilmiştir. Optimizasyonda serbest bırakılan bağımsız değişkenler sıcaklık (T) ve basınç (P) değerleri olup, bu koşullara bağlı olarak değişen oleik asit miktarı ve distilat verimi bağımlı değişken olarak tanımlanmıştır. Hedef fonksiyonlar, sınır koşulları ve değişkenler 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4 numaralı eşitliklerde belirtilmiştir:

$$75 < \text{Maksimum (oleik asit)} = f_{\text{Oleik}}(P,T) < 100 \quad (3.1)$$

$$0 < \text{Maksimum (distilat verimi)} = f_{\text{Verim}}(P,T) < 100 \quad (3.2)$$

$$0 < \text{Maksimum (tokoferol)} = f_{\text{Tok}}(P,T) < 600 \quad (3.3)$$

$$0 < \text{Minimum (serbest asitlik)} = f_{\text{FFA}(\text{Fındık})}(P,T) < 3 \quad (3.4)$$

Oleik asit, zeytinyağında %70-80 civarında bulunduğundan (Terés vd. 2008), 3.1 numaralı eşitlikte oleik aside ilişkin alt eşik %75 olarak seçilmiştir. Her iki fonksiyonun da birlikte maksimum noktaya ulaşması istendiğinden, 3.1 ve 3.2 eşitlikleri birlikte ele alındığında;

$$\text{Maksimum (} w_1 \cdot [f_{\text{Oleik}}(P,T)] + w_2 \cdot [f_{\text{Verim}}(P,T)] \text{)} \quad (3.5)$$

olarak tanımlanabilir. Burada, w_1 ve w_2 fonksiyonlara verilen ağırlık değerlerini göstermekte olup, bağımsız değişkenlerin sınır koşulları ve ağırlık değerleri optimizasyon programına;

$$0.05 \leq P \leq 5 \text{ mmHg} ; 110 \leq T \leq 190^\circ\text{C} \quad (3.6)$$

$$w_1 + w_2 = 1 \quad (3.7)$$

şeklinde tanıtılmıştır. Burada, ağırlık değerleri toplamı 1 olmak koşuluyla, ön optimizasyon çalışmalarının sonuçlarına bağlı olarak keyfi belirlenmiştir. Fındık yağının damıtılmasına ait tokoferol ve serbest asitlik fonksiyonları için herhangi bir ağırlık değeri tanımlanmamış olup basınç ve sıcaklık değerleri 3.6 numaralı eşitlikteki gibi tanıtılmıştır. Fındık yağı optimizasyon çalışmalarında serbest asitliğin minimum, tokoferol miktarının ise maksimum noktaya ulaşması istendiğinden, fındık yağına ait fonksiyonlar

$$\text{Maksimum (f}_{\text{Tok.}}) + \text{Minimum (f}_{\text{FFA(Fındık)}}) \quad (3.8)$$

olarak ifade edilebilir. Optimizasyon çalışmalarında sezgisel optimizasyon metodu olarak “simplex” metodu seçilmiş ve toplam optimizasyon deneme sayısı 500, sonlandırma kesinliği 10^{-5} ve optimum noktaya ulaşmada izlenecek farklı yolların sayısı 25 olarak sisteme tanıtılmıştır.

3.2.8 Kristalizasyon aşamaları

Üretilen model yağ asidi karışımı sıcaklık kontrollü ortamda 20 ila 30°C aralığında seçilen sıcaklıklarda bekletilerek kristalize edilmiştir. Katı kristal faz ile sıvı faz 4000 devir/dk dönüş hızında 5 dakika santrifüj edilerek birbirlerinden ayrılmıştır. Ayrılan fazların tartımları alınarak % ayırım oranları belirlenmiş ve her bir faz bölüm 3.2.3'te anlatıldığı şekilde esterleştirilip GC'ye enjekte edilerek yağ asidi dağılımları incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Ön Denemelere Ait Bulgular

Tez çalışmalarına başlamadan önce, moleküler damıtma işlemlerinde kullanılacak sıcaklık ve basınç aralıklarını belirlemek amacıyla ön denemeler yapılmıştır. Bu amaçla, bölüm 3.1’de açıklandığı gibi büyük ölçekli bir moleküler damıtma sisteminden elde edilen pirina yağı asidi kullanılmış ve 130-180°C evaporasyon sıcaklığı aralığında ve 0.5 mbar sabit basınç altında yağ asitlerinin sıcaklığa karşı buharlaşma davranışları incelenmeye çalışılmıştır. Yapılan damıtmalardan elde edilen distilat fazlarına ait yağ asidi kompozisyonları çizelge 4.1’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.1 Pirina asidiyle yapılan ön denemeye ait yağ asidi kompozisyonları

Yağ Asidi	Yağ Asidi Kompozisyonu (%)						
	Ham	130°C	140°C	150°C	160°C	170°C	180°C
C16:0	17.54	30.00	25.14	22.06	18.79	17.91	18.00
C16:1	0.92	2.01	1.56	1.36	1.18	1.05	1.01
C18:0	4.62	2.81	3.41	3.75	4.15	4.41	4.56
C18:1	67.15	55.73	60.19	62.98	65.94	67.01	66.83
C18:2	8.97	8.58	8.80	8.98	9.10	8.84	8.83
C18:3	0.80	0.86	0.89	0.88	0.84	0.79	0.77

Çizelge 4.1’den de görüleceği gibi, palmitik asit (C16:0) ve oleik asit (C18:1) dışındaki yağ asitlerinin bağıl değerleri damıtmalar boyunca önemli bir değişiklik göstermemiştir. Bununla birlikte, 130°C sıcaklıktaki damıtma sonucunda distilattaki oleik asit miktarı sıcaklığın 170°C’a yükseltilmesiyle %67.01 ile en yüksek değere ulaşmış, sıcaklık

180°C'a yükseltince bir miktar azalma göstererek %66.83 değerine düşmüştür. Palmitik asidin buharlaşma davranışı ise oleik aside zıt bir şekilde seyretmiş ve sıcaklık artışı ile birlikte distilat fazına daha az miktarda palmitik asit geçerek 130°C sıcaklıkta %30 olan miktar, 180°C sıcaklığa çıkıldığında %18'e düşmüştür. Bu durum, karışımda temel yağ asitleri olarak palmitik ve oleik asit bulunduğunda, bu iki asidin buharlaşma davranışlarının birbirini etkilediği ve/veya baskıladığı şeklinde yorumlanmıştır. Oleik asidin en yüksek miktara ulaştığı sıcaklık derecesi olan 170°C, daha önce literatürde verilen ve Antoine denklemi yardımıyla hesaplanan değerlere yakın bulunmuştur (bkz. Bölüm 3.2.4). Bunun üzerine zeytinyağı ile rafine pirina yağından daha önce AY olarak adlandırılan model asit karışımı üretilmiş ve Antoine denklemi ile hesaplanan 176.64°C sıcaklıkta ve bir alt sıcaklık derecesinin etkisini görmek amacıyla 160°C sıcaklıkta ve 1 mmHg basınçta damıtılmıştır. Elde edilen bulgular çizelge 4.2'de sunulmaktadır.

Çizelge 4.2'de yer alan bulgulara göre, hem zeytinyağı hem de rafine pirina yağından üretilen AY'ler damıtıldıktan sonra distilat fazlarında bulunan oleik asit miktarları başlangıç değerlerine göre düşük bulunmuştur. Örneğin, zeytinyağından elde edilen AY başlangıçta %74.93 oleik asit içermekte iken, oleik asidin Antoine denklemi ile hesaplanan buharlaşma sıcaklığı olan 176.64°C sıcaklıktaki distilatta %71.41 oranında oleik asit bulunmaktadır. Bu durum, palmitik asidin daha kısa zincirli olması nedeniyle aynı koşullarda oleik asitten daha çabuk buharlaşması ve yoğunlaşarak distilat fazına geçmesi şeklinde açıklanmıştır.

Her iki hammadde ile de yapılan çalışmalar sonucunda distilat veriminin sıcaklık artışı ile arttığı görülmüştür. Sıcaklığın yükselmesiyle birlikte, moleküllerin buharlaşma hızları artmakta ve böylece belirli sürede daha çok molekül buharlaşıp yoğunlaşarak distilat fazına geçmektedir.

Çizelge 4.2 Ön denemelere ait sonuçlar

AY (Zeytinyağı)						AY (Rafine Pirina Yağı)				
160°C			176.64°C			160°C			176.64°C	
Ham	Atık	Distilat	Atık	Distilat		Ham	Atık	Distilat	Atık	Distilat
YAĞ ASİDİ DAĞILIMI (%)										
C16:0	12.49	10.91	17.24	8.64	16.06	11.56	10.22	16.02	9.87	14.35
C16:1	0.79	1.42	2.07	0.50	1.07	0.73	1.05	1.18	1.10	1.54
C17:0	0.13	0.09	0.12	0.11	0.15	0.08	0.08	0.09	0.08	0.07
C17:1	0.21	0.16	0.23	0.16	0.25	0.13	0.12	0.15	0.13	0.14
C18:0	2.67	2.51	2.14	3.04	2.38	2.42	2.97	2.63	2.96	2.36
C18:1	74.93	74.61	69.3	78.57	71.41	75.19	75.36	70.17	75.26	70.97
C18:2	8.34	9.96	8.47	8.53	8.23	9.38	9.74	9.29	10.11	10.17
C18:3	0.46	0.34	0.43	0.45	0.45	0.52	0.45	0.48	0.49	0.40
SERBEST ASİTLİK										
%	91.63	91.03	100	84.37	100	90.4	92.4	96.82	91.43	99
TARTIM MİKTARLARI VE VERİMLER										
Miktar										
(g)	-	60.86	7.03	33.57	31.21	-	60.94	4.78	57.22	8.49
Verim										
(%)	-	89.65	10.35	51.82	48.18	-	92.73	7.27	87.08	12.92

Yapılan ön denemelerden elde edilen distilatların hemen hemen tamamında %100'e varan serbest asitlik saptanmıştır. Örneğin, zeytinyağından elde edilen AY'nin asitliği %91.63 iken, yapılan iki damıtma sonucunda da distilatta safsızlık unsurları ortadan kaldırılmış ve serbest asitliği %100 olan distilat fazı elde edilebilmiştir. Ancak, pirina yağı doğal olarak zeytinyağına göre başlangıçta daha fazla safsızlık unsuru içerdiği için, damıtmalardan elde edilen distilatlardaki en yüksek serbest asitlik %99 ile 176.64°C sıcaklıkta elde edilmiştir.

4.2 Tez Çalışmalarına Ait Bulgular

Tez kapsamında elde edilen bulgular, “model yağ asidi karışımı damıtmaları ile oleik asidin optimizasyon çalışmaları” ve “yüksek asitli bitkisel yağların deasidifikasyonu” olarak iki kısma ayrılmıştır. Birinci kısımda; oleik asidin buharlaşma davranışı bölüm 3.2.4'te açıklandığı gibi, önceden damıtma ile saflaştırılmış model bir yağ asidi karışımı (SYA) kullanarak incelenmiş ve elde edilen bulgular çok amaçlı optimizasyon kullanılarak optimize edilmeye çalışılmıştır. İkinci kısımda ise, yüksek serbest asit içeriğine sahip olan findık yağı ile pirina yağı deodorize distilatı kullanılarak damıtmalar gerçekleştirilmiş ve serbest asitliğinin minimuma ulaştırılabildiği sıcaklık-basınç değerleri belirlenmeye çalışılmıştır.

4.2.1 Model yağ asidi karışımı damıtmaları ile oleik asidin optimizasyon çalışmaları

Riviera zeytinyağından elde edilen asit yağının 200°C sıcaklık ve 0.05 mmHg basınçta damıtılmasıyla elde edilen ve SYA olarak adlandırılan serbest yağ asidi karışımının damıtmalara başlamadan önce yağ asidi dağılımı ve serbest asitliği gibi başlangıç özellikleri tespit edilmiştir. Riviera zeytinyağının, AY'nin ve SYA'nın başlangıç özelliklerine ait veriler çizelge 4.3'te sunulmaktadır. Çizelgeden de görüleceği üzere, AY'nin %93.87 olan serbest asitliği 200°C ve 0.05 mmHg koşulunda yapılan saflaştırma sonucunda %100 olarak bulunmuştur. SYA'nın yağ asidi dağılımı da riviera zeytinyağıyla kıyaslandığında önemli bir farklılık göstermemiştir.

Çizelge 4.3 Riviera zeytinyağı, AY ve SYA'ya ait serbest asitlik ve yağ asidi dağılımı

	Riviera	AY	SYA
Serbest asitlik, %	0.74	93.87	100
GC Dağılımı, %			
C16:0	12.90	12.43	12.46
C16:1	0.64	0.54	0.60
C17:0	0.07	0.09	0.08
C17:1	0.12	0.11	0.13
C18:0	2.49	2.46	2.33
C18:1	72.14	75.03	74.96
C18:2	11.09	8.91	8.93
C18:3	0.55	0.44	0.52

SYA kullanılarak yapılan damıtmalar, 110-190°C sıcaklık aralığında ve 0.05, 0.5 ve 5 mmHg mutlak basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Hammadde olarak kullanılan SYA'nın serbest asitliği çizelge 4.3'te verildiği gibi %100 olarak bulunduğu için, damıtmalardan elde edilen tüm distilatların serbest asitlik sonuçları yine aynı değerde bulunmuştur.

4.2.1.1 SYA'ya ait verim bulguları

Tez kapsamında yapılan damıtmalar sırasında oleik asidin buharlaşma davranışının incelenmesi ve optimize edilmesi amaçlandığı gibi, distilat miktarının artırılarak atık miktarının azaltılması da amaçlanmaktadır. Bu kapsamda, gerçekleştirilen tüm damıtmalardan elde edilen fazların miktarları belirlenerek % verimler ve ortalama ayırım oranı (split ratio) hesaplanmıştır. Bir faza ait verim değeri 4.1 ve 4.2 numaralı eşitliklerde verilmektedir.

$$\%Distilat = \frac{m_{distilat}}{m_{distilat} + m_{atık}} \quad (4.1)$$

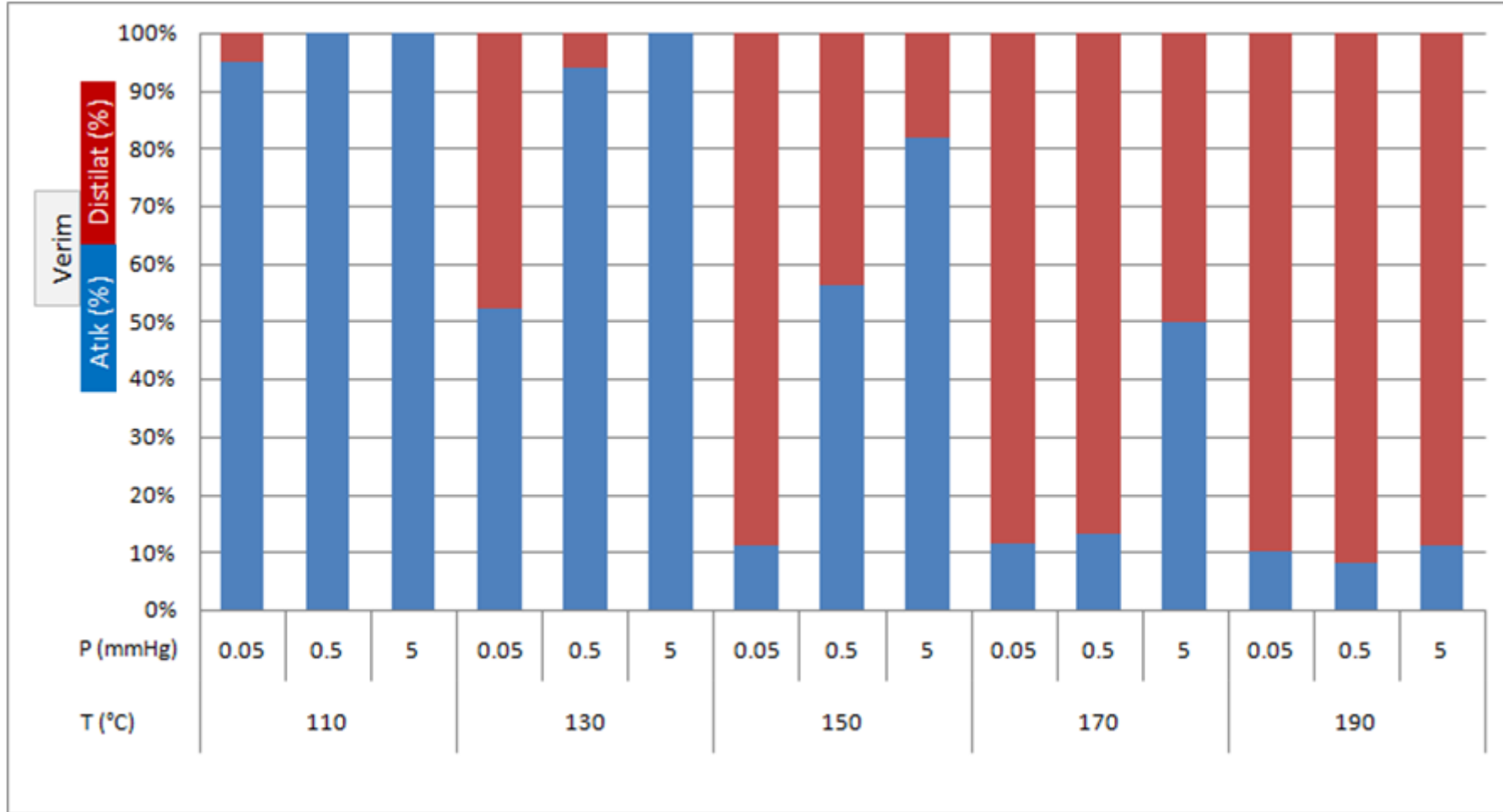
$$\%Atık = \frac{m_{atık}}{m_{distilat} + m_{atık}} \quad (4.2)$$

$$Ayırım\ oranı = \frac{\%Distilat}{\%Atık} \quad (4.3)$$

Bu eşitlikler kullanılarak, SYA'nın iki tekerrürlü olarak damıtılması sonucunda elde edilen % verim ortalama değerleri şekil 4.1'de gösterilmektedir. Ayrıca çizelge 4.4'te ortalama % verim değerleri ve ayırım oranları sunulmaktadır.

Çizelge 4.4 SYA damıtmaya ait verimler ve ayırım oranları

Sıcaklık (°C)	Basınç (mmHg)	Distilat (g)	Atık (g)	Distilat (%)	Atık (%)	Ayırım oranı (%)
110	0.05	3.42±0.26	62.25±0.12	5.21	94.79	0.05
	0.5	0.00	68.86±0.17	0.00	100.00	0.00
	5	0.00	68.77±0.17	0.00	100.00	0.00
130	0.05	31.95±0.08	34.77±0.44	47.88	52.12	0.92
	0.5	4.08±0.53	61.63±1.17	6.21	93.79	0.07
	5	0.00	66.29±1.48	0.00	100.00	0.00
150	0.05	57.45±3.72	7.15±4.20	88.96	11.04	9.90
	0.5	28.57±2.81	36.80±1.90	43.68	56.32	0.78
	5	12.07±3.14	53.84±2.89	18.30	81.70	0.23
170	0.05	58.81±2.87	7.51±2.26	88.66	11.34	8.26
	0.5	58.49±2.05	8.92±2.21	86.78	13.22	6.80
	5	33.56±3.73	33.37±4.78	50.19	49.81	1.02
190	0.05	60.74±2.70	6.76±2.50	89.98	10.02	9.73
	0.5	61.61±0.97	5.47±0.50	91.84	8.16	11.32
	5	59.31±0.59	7.49±0.42	88.79	11.21	7.94



Şekil 4.1 SYA damıtmaya ait verimler

Yukarıdaki çizelge ve şekillerden de görüleceği üzere, 110°C'ta 0.5 ve 5 mmHg ile 130°C'ta 5 mmHg koşullarında yapılan damıtmalardan distilat elde edilememiştir. Düşük sıcaklıklarda, distilat verimi ile uygulanan vakum birbiriyle doğrudan ilişkilirken, sıcaklığın yükselerek 190°C'ye çıkarıldığı durumda buharlaşma eğiliminin basınca olan bağımlılığı giderek ortadan kalkmaktadır. Öyle ki; çizelge 4.4 ve şekil 4.1'den görüleceği gibi, 190°C sıcaklıkta yapılan damıtmalarda uygulanan tüm basınçlarda elde edilen distilat miktarları ve verimler birbirlerine çok yakındır. Bununla birlikte, 170°C sıcaklıkta ve 0.05 ile 0.5 mmHg basınçta yapılan damıtmalardaki distilat verimleri 190°C'de yapılanlara çok yakın bulunmuştur. Bu yüzden verimi artırmak adına 170°C'nin üzerine çıkmak, hem materyal açısından termal bozulma riski taşımakta hem de sistemin enerji tüketiminin artmasına sebep olmaktadır.

Şekil 4.1 dikkatle incelendiğinde 130°C-0.05 mmHg, 150°C-0.5 mmHg ve 170°C-5 mmHg koşullarında yapılan damıtmalardan elde edilen distilat verimleri birbirlerine yakın bulunmuştur (sırasıyla %47.88, %43.68 ve %50.19). Bölüm 2.2'de anlatıldığı üzere, basıncın sıcaklığa olan bağılılığı burada net bir şekilde görülmektedir. Düşük sıcaklıkta yüksek vakumda elde edilen distilat miktarı, sıcaklık yükseltildiğinde vakumun azaltılmasıyla elde edilebilmektedir. Buharlaşma davranışındaki bu kayma (shift) 170°C'ye kadar görülmekte olup, 190°C sıcaklıkta distilat verimi üzerine uygulanan vakumun etkisi ortadan kalkmaktadır.

4.2.1.2 SYA'ya ait yağ asidi dağılımı

Gerçekleştirilen damıtmalardan elde edilen atık ve distilat fazlarına ait ortalama yağ asidi dağılımları çizelge 4.5'te sunulmaktadır. Elde edilen bulgular incelendiğinde, SYA'nın elde edildiği zeytinyağının baskın yağ asitleri olan oleik asit ve palmitik asit dışındaki yağ asitlerinin karışımdaki yüzdelerinde önemli miktarda değişim gözlenmemiştir. SYA'ya ait olan %74.96 düzeyindeki başlangıç oleik asit miktarı, damıtmalardan elde edilen bazı atık fazlarında %80'in üzerine çıkarılmıştır. Örneğin, 150°C sıcaklık ve 0.5 mmHg basınçta yapılan damıtmadan elde edilen atık fazında ortalama oleik asit miktarı %81.15 olarak bulunmuştur. Buna ilaveten, verim bulgularına benzer şekilde; 130°C-0.05 mmHg, 150°C-0.5 mmHg ve 170°C-5 mmHg

basınçta yapılan damıtmalardaki atık fazlarının oleik asit miktarları %80'in üzerinde olup birbirlerine yakın bulunmuştur. İncelenen madde için bu durum, üçlü faz diyagramında sıvı-buhar dengesinin sağlandığı eğri üzerindeki sıcaklık ve basınç ilişkisiyle açıklanabilir.

Yukarıdaki sonuca rağmen buradaki beklenti, oleik asidi zenginleştirme amacıyla yapılan bu damıtmalarda oleik asit miktarının aslında distilat fazında daha fazla olması gerektiğidir. Literatür özetinde de bahsedildiği ve çizelge 2.2'den de görüldüğü gibi, aynı buhar basıncında palmitik asidin buharlaşma sıcaklığı oleik asitten daha düşüktür. Bunun anlamı, sabit basınçta uygulanan sıcaklık palmitik asidin buharlaşma koşullarına yakın olduğunda, daha kısa zincirli olan palmitik asit oleik aside göre daha kolay ayrılabilir. Düşük sıcaklıkta yapılan damıtmalardan elde edilen distilat fazlarındaki palmitik asidin başlangıça göre daha yüksek bulunmasının sebebi de budur. Başlangıçta SYA'da %12.46 düzeyinde bulunan palmitik asit aynı basınçta düşük sıcaklıklarda buharlaşma gizli ısını oleik aside göre daha kolay alarak buharlaşmaya başlamış ve distilat fazına geçerek 110 ve 130°C'deki damıtmalarda distilat fazında %24'e yakın oranlarda bulunmuştur. Sıcaklık artırıldığında ise distillattaki palmitik asit miktarı %12 düzeylerine düşmekte, buna karşın oleik asit miktarı artış göstermektedir.

Bu durum şu şekilde özetlenebilir; palmitik asit ve oleik asit birbirlerinin buharlaşma davranışlarını etkileyen ve/veya baskılayan iki yağ asididir. Palmitik asidin buharlaşma koşullarına yakın koşullarda yapılan damıtmalarda, distilat fazında palmitik asit zenginleştirilip atık fazda daha fazla oleik asit bulunurken, sıcaklık artırılıp buharlaşma eğrisi oleik aside uygun hale getirildiğinde distilat fazına geçen oleik asit miktarı artmakta ve palmitik asit miktarı azalmaktadır. Fakat yapılan tüm damıtmalar boyunca, başlangıçta SYA'da da olduğu gibi, % palmitik asit + % oleik asit miktarı hep %85-87 aralığında sabit kalmaktadır. Fazlardaki oleik asit ve palmitik aside ait değişimler sırasıyla şekil 4.2 ve 4.3'te, atık fazdaki oleik ve palmitik asit arasındaki baskılayıcı etki ise şekil 4.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.5 AY ile farklı basınç ve sıcaklıklarda elde edilen SYA'ya ait yağ asidi dağılımları

Sıcaklık (°C)	Basınç (mmHg)	Faz	Yağ Asidi Kompozisyonu (%)							
			C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
AY			12.43	0.54	0.09	0.11	2.46	75.03	8.91	0.44
SYA			12.46	0.60	0.08	0.13	2.33	74.96	8.93	0.52
110	0.05	A	10.69±0.11	0.49±0.04	0.05±0.01	0.09±0.01	2.53±0.07	76.92±0.41	8.80±0.34	0.44±0.05
		D	24.32±0.14	1.59±0.05	0.08±0.01	0.18±0.02	1.33±0.02	63.67±0.08	8.37±0.11	0.47±0.01
	0.5	A	11.99±0.16	0.60±0.04	0.07±0.02	0.12±0.01	2.46±0.02	75.43±0.37	8.86±0.11	0.47±0.02
		D	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	A	12.24±0.05	0.54±0.14	0.06±0.02	0.09±0.00	2.42±0.11	75.44±0.59	8.81±0.18	0.41±0.09
		D	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
130	0.05	A	6.10±0.05	0.21±0.03	0.06±0.01	0.09±0.02	2.76±0.05	81.07±0.14	9.21±0.03	0.49±0.01
		D	18.00±0.05	0.95±0.09	0.07±0.00	0.15±0.01	1.81±0.02	69.66±0.29	8.93±0.03	0.43±0.09
	0.5	A	11.07±0.04	0.49±0.06	0.05±0.01	0.12±0.00	2.46±0.05	76.42±0.19	8.95±0.09	0.45±0.02
		D	23.34±0.20	1.44±0.20	0.08±0.01	0.19±0.01	1.61±0.01	64.59±0.12	8.28±0.08	0.48±0.01

Çizelge 4.5 AY ile farklı basınç ve sıcaklıklarda elde edilen SYA'ya ait yağ asidi dağılımları (devam)

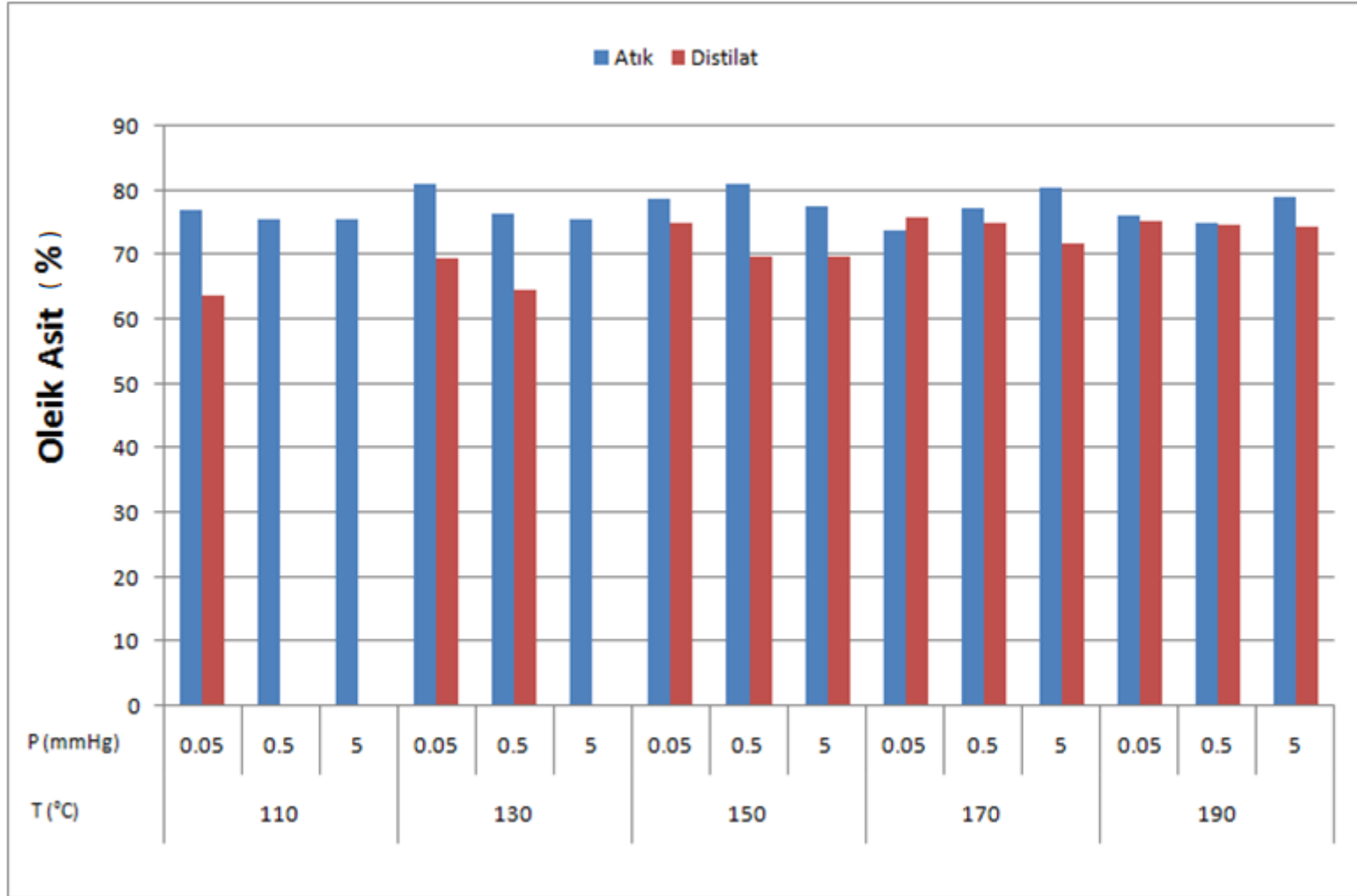
Sıcaklık (°C)	Basınç (mmHg)	Faz	Yağ Asidi Kompozisyonu (%)							
			C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
130	5	A	12.24±0.03	0.53±0.03	0.08±0.01	0.13±0.02	2.35±0.00	75.54±0.57	8.73±0.41	0.41±0.17
		D	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
150	0.05	A	8.71±0.13	0.37±0.09	0.07±0.01	0.10±0.02	2.90±0.11	78.66±0.58	8.76±0.16	0.44±0.06
		D	12.59±0.11	0.62±0.03	0.08±0.00	0.12±0.01	2.20±0.02	74.95±0.35	8.95±0.40	0.49±0.04
	0.5	A	6.32±0.06	0.20±0.07	0.06±0.01	0.09±0.00	2.70±0.01	81.15±0.64	9.04±0.42	0.45±0.09
		D	18.56±0.29	0.84±0.15	0.08±0.01	0.17±0.01	1.74±0.05	69.74±0.79	8.46±0.74	0.42±0.12
	5	A	9.92±0.36	0.40±0.05	0.08±0.01	0.13±0.00	2.39±0.06	77.58±0.83	9.03±0.28	0.48±0.06
		D	18.18±0.14	0.90±0.04	0.08±0.02	0.16±0.03	1.70±0.08	69.94±0.62	8.59±0.47	0.45±0.11
170	0.05	A	13.87±0.01	0.75±0.00	0.10±0.00	0.15±0.00	2.36±0.05	73.80±0.46	8.53±0.29	0.44±0.10
		D	12.00±0.00	0.53±0.01	0.09±0.02	0.13±0.02	2.01±0.09	75.82±0.70	8.97±0.46	0.45±0.11
	0.5	A	10.25±0.03	0.43±0.06	0.11±0.01	0.15±0.01	2.56±0.01	77.43±0.74	8.63±0.59	0.45±0.10
		D	12.37±0.13	0.62±0.00	0.09±0.01	0.14±0.00	2.15±0.05	75.09±0.42	9.02±0.44	0.51±0.05
	5	A	6.75±0.18	0.25±0.04	0.08±0.01	0.09±0.01	2.77±0.00	80.48±0.54	9.08±0.27	0.50±0.03
		D	15.97±0.09	0.78±0.06	0.08±0.02	0.15±0.02	1.96±0.00	71.72±0.23	8.88±0.15	0.46±0.08

Çizelge 4.5 AY ile farklı basınç ve sıcaklıklarda elde edilen SYA'ya ait yağ asidi dağılımları (devam)

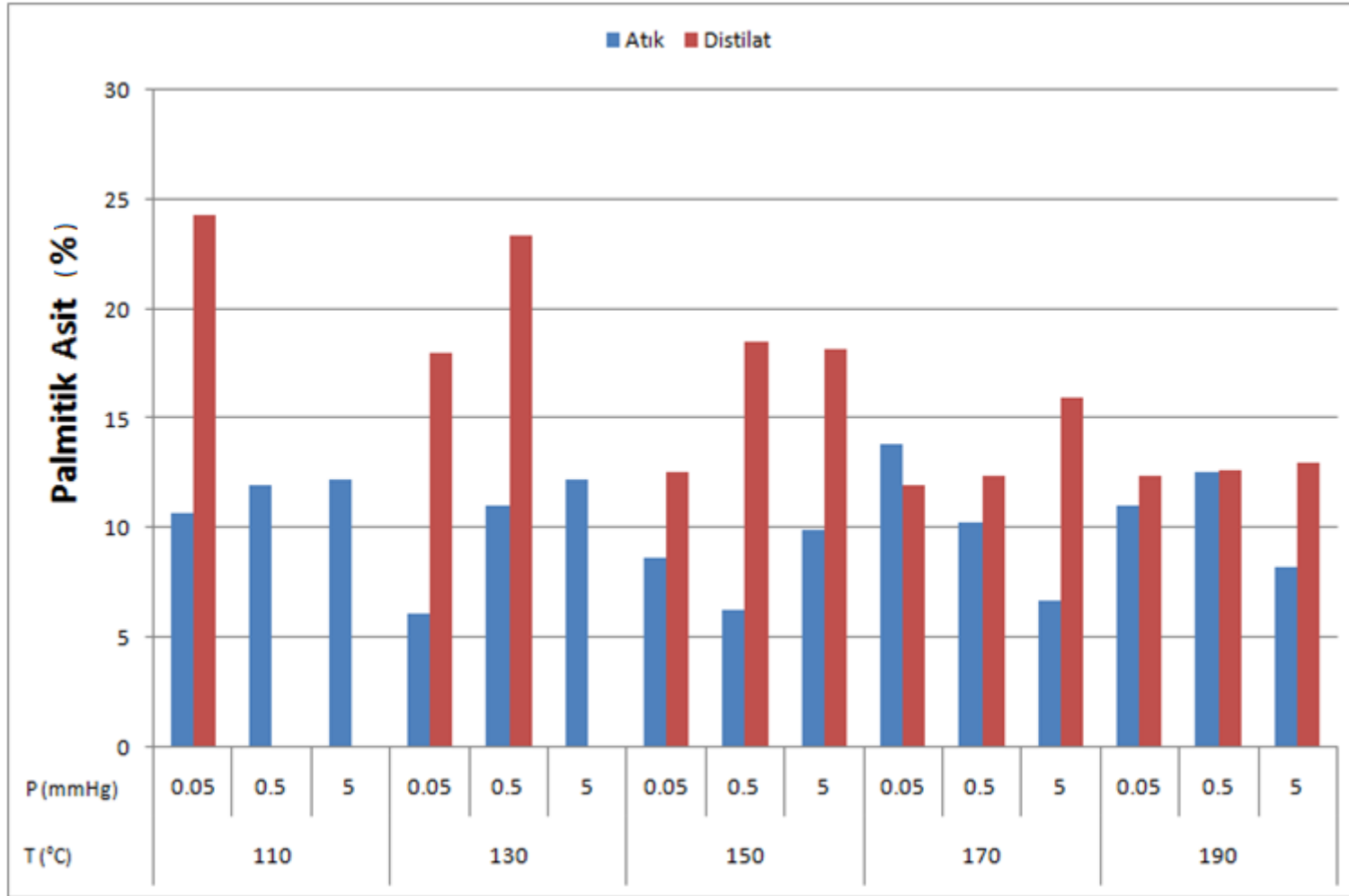
Sıcaklık (°C)	Basınç (mmHg)	Faz	Yağ Asidi Kompozisyonu (%)							
			C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
190	0.05	A	11.02±0.01	0.53±0.07	0.08±0.02	0.12±0.02	2.49±0.01	76.28±0.30	9.00±0.13	0.48±0.06
		D	12.40±0.12	0.57±0.06	0.08±0.02	0.13±0.00	2.14±0.07	75.35±0.60	8.85±0.45	0.48±0.10
	0.5	A	12.57±0.03	0.59±0.04	0.08±0.01	0.14±0.00	2.29±0.05	75.02±0.32	8.89±0.15	0.42±0.10
		D	12.63±0.06	0.67±0.06	0.08±0.01	0.14±0.01	2.33±0.04	74.73±0.34	8.94±0.24	0.48±0.03
	5	A	8.28±0.12	0.37±0.03	0.07±0.01	0.11±0.01	2.72±0.02	78.99±0.51	8.97±0.27	0.49±0.05
		D	12.96±0.02	0.63±0.04	0.08±0.02	0.14±0.01	2.20±0.01	74.49±0.16	9.02±0.06	0.48±0.05

A: Atık

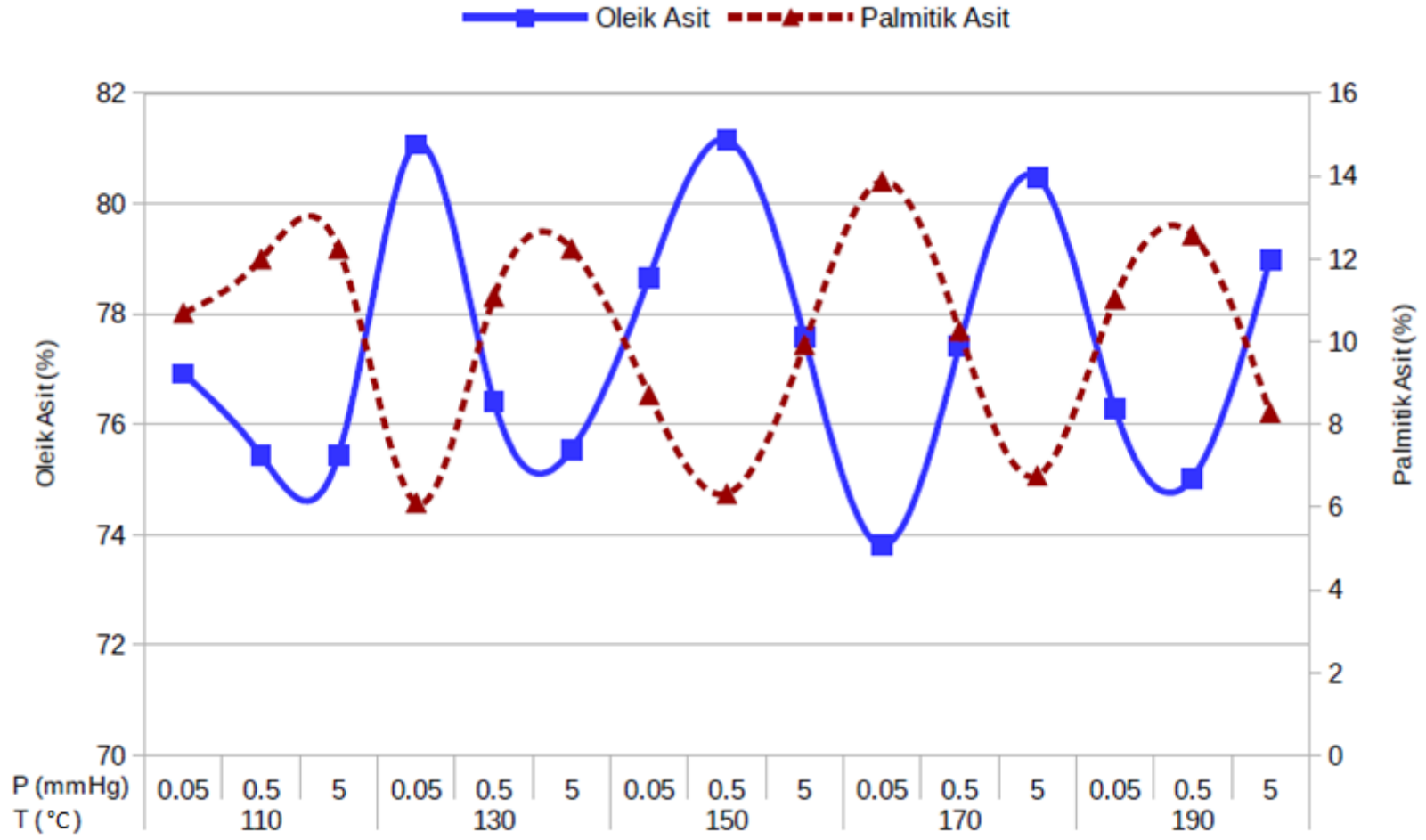
D: Distilat



Şekil 4.2 Farklı basınç ve sıcaklıklarda elde edilen atık ve distilatlarıdaki oleik asit oranları



Şekil 4.3 Farklı basınç ve sıcaklıklarda elde edilen atık ve distilatlardaki palmitik asit oranları

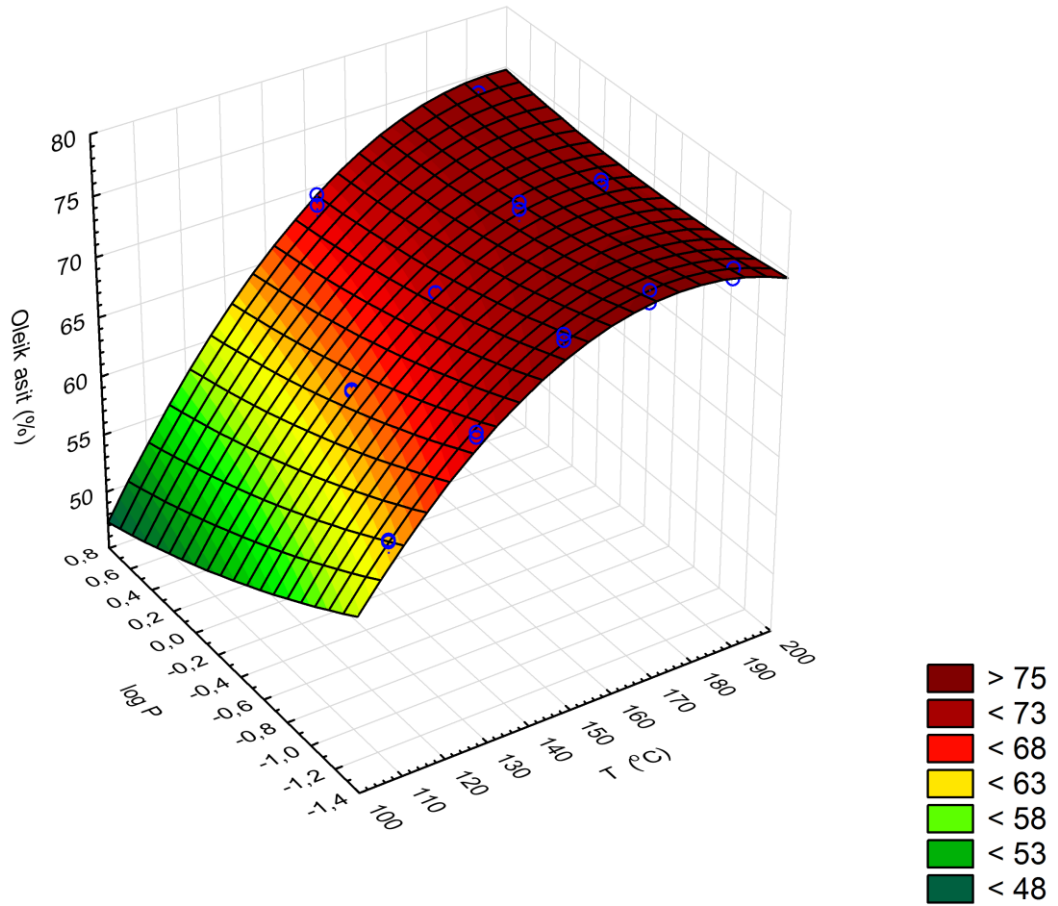


Şekil 4.4 Atık fazdaki oleik asit-palmitik asit buharlaşma ilişkisi

4.2.1.3 Çok amaçlı optimizasyon çalışmaları

Tez çalışmalarında, SYA'nın damıtılmasıyla elde edilen verim ve oleik asit değerleri, her iki değişkenin de maksimum bir noktaya ulaşabildiği sıcaklık ve basınç değerlerinin belirlenebilmesi amacıyla çok amaçlı (multi-objective) optimizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla yapılan ve Pareto verimliliği (Pareto optimumu) prensibine dayanan bu optimizasyon çalışmasında hedef fonksiyon olarak verim ve oleik asit miktarları belirlenirken, bağımsız değişken olarak sıcaklık ve basınç seçilmiştir. Pareto verimliliğine göre, bir fonksiyonun durumunun iyileştirilmesi diğer fonksiyonların durumu kötüleştirilmeden gerçekleşemez. Bir başka deyişle, seçilen hedef fonksiyonlardan birinin optimuma ulaşması diğerlerinden feragat etmeyi gerektirir. Bu yüzden eşitlik 3.5'te verilen ağırlık değerlerinden oleik aside ait olan $w_1=0.75$ olarak belirlenirken, verime ait olan ağırlık değeri $w_2=0.25$ olarak seçilmiştir.

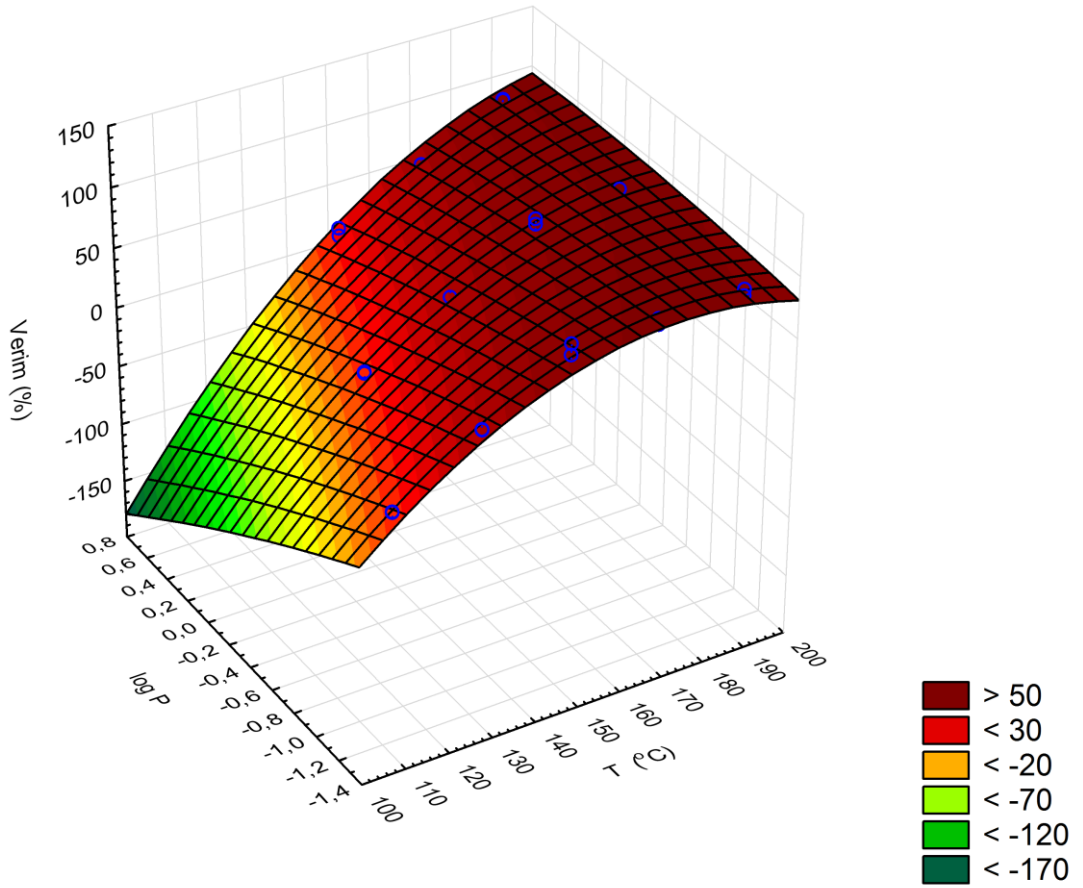
Damıtmalardan elde edilen bulgular kullanılarak bölüm 3.2.5'te anlatıldığı üzere 3 boyutlu yüzey grafikleri çizilmiştir. Bu yüzey grafiklerinde, x eksenini olarak sıcaklık, y eksenini olarak log(basınç) ve z eksenini olarak da hedeflenen fonksiyon gösterilmektedir. Çizilen bu grafiklerden grafiğe ait polinom denklemler elde edilmiş ve optimizasyon yazılımında bu denklemler kullanılmıştır. Oleik aside ait 3 boyutlu grafik şekil 4.5'te, verim değerlerine ait 3 boyutlu grafik ise şekil 4.6'da gösterilmektedir.



Şekil 4.5 Oleik aside ait 3 boyutlu grafik

Şekil 4.5'ten görüleceği üzere, distilatta oleik asidin %73 ve daha fazla miktarda bulunabildiği sıcaklık değerleri koyu renkli bölgeler olan 170°C ve üzerindedir. Bununla birlikte 130-160°C sıcaklık aralığında mutlak basıncın azaltılmasıyla da benzer oleik asit oranları elde edilebilmektedir. Bu şekilden elde edilen polinom denklem eşitlik 4.4'te verilmektedir.

$$f_{\text{Oleik asit}} = -32,2102 + 1,1333 \times T - 10,9165 \times p - 0,003 \times T^2 + 0,0571 \times p \times T + 0,7652 \times p^2 \quad (4.4)$$



Şekil 4.6 Verim değerlerine ait 3 boyutlu grafik

Benzer şekilde şekil 4.6 da incelendiğinde verim miktarlarının artırılabilmesi için düşük sıcaklıkta düşük basınçlarda damıtma yapılması gerektiği, buna karşın uygulanan vakum azaldıkça sıcaklığın artırılması gerektiği görülmektedir. Ayrıca şekilden, 170-180°C sıcaklık aralığından itibaren sıcaklık yükseldikçe elde edilen verimin artık uygulanan vakum miktarına bağlılığının ortadan kalktığı da görülebilmektedir. Verim değerlerinin optimizasyonu için bu grafikten elde edilen polinom denklem eşitlik 4.5'te verilmektedir.

$$f_{\text{Verim}} = -739,3418 + 8,2971 \times T - 155,4749 \times p - 0,0207 \times T^2 + 0,7951 \times p \times T - 4,0387 \times p^2 \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.4 ve 4.5'te verilen bu denklemler çok amaçlı optimizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Optimizasyon sonucunda, hem verim hem de oleik asit değerlerinin daha önceden belirlenen sınırlar ve ağırlık değerleri doğrultusunda maksimum noktaya ulaşabileceği sıcaklık ve basınç değerleri sırasıyla 177.36°C ve 0.051 mmHg olarak hesaplanmıştır. Optimize edilen bu koşullara göre, elde edilen verilerin %90'ının verim ve oleik asit için yazılım tarafından tahmini olarak rapor edilen aralıklar aşağıdaki gibidir:

Verim için : %88.36-%95.39

Oleik asit için: %75.92-%77.19

Bu noktadan itibaren, hesaplanan optimizasyon aralıklarını doğrulama amacıyla optimize edilen koşullarda bir damıtma daha gerçekleştirilmiştir. Damıtmadan elde edilen yağ asidi dağılımı ve verim yüzdeleri çizelge 4.6'da sunulmaktadır.

Çizelge 4.6 Optimizasyon koşullarını doğrulama bulguları

T (°C)	P (mmHg)	Faz	Yağ Asidi Kompozisyonu (%)							
			C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
177.36	0.051	A	12.84 ±0.17	0.74± 0.03	0.09± 0.00	0.13± 0.01	2.60± 0.08	74.57 ±0.18	8.57± 0.07	0.46±0 .01
		D	12.05 ±0.07	0.66± 0.01	0.08± 0.00	0.12± 0.02	2.57± 0.09	75.39 ±0.10	8.68± 0.23	0.45±0 .04
Verim										
177.36	0.051	A	12.34							
		D	87.66							

Çizelge 4.6'dan görüleceği gibi, optimize edilen koşullardaki deneysel bulgularla hesaplanan bulgular birbirine çok yakınlık göstermektedir. Deneysel olarak elde edilen distilat verimi %87.66 bulunmuş olup, yazılımın hesapladığı aralıkta bulunmuyor olmasına rağmen yakındır. Benzer şekilde deneysel olarak elde edilen oleik asit miktarı distilatta %75.39 olarak hesaplanmıştır ve yine tahmin edilen aralığa çok yakın bulunmaktadır. Optimize edilen sıcaklık ve basınç değerleri, 3 boyutlu grafiklerden elde edilen polinom denklemlere yerleştirildiğinde elde edilen verim ve oleik asit miktarları

sırasıyla %93.1 ve %76.7 olarak hesaplanmaktadır. Oleik asit için denklemden hesaplanan değerin deneysel sonuca daha yakın çıkmasının sebebi, optimizasyon işlemi sırasında oleik asidin ağırlık faktörünün daha fazla ($w_2=0.75$) seçilmiş olmasıdır. Oleik asidin hedeflendiği bu optimizasyon çalışmasında, optimize edilen değerlerin damıtmalar sırasında seçilen maksimum sıcaklıktan (190°C) daha düşük çıkmış olması da önemlidir. Böylece 190°C sıcaklıkta damıtma yapmaktan kaçınarak, hammaddenin uğrayabileceği termal bozunma ve degradasyon risklerinden kaçınılması mümkün olmaktadır.

4.2.1.4 Kristalizasyon işlemi bulguları

SYA'nın içerdiği oleik ve palmitik asitlerin ayrımının ileriki bir adım olarak farklı bir yaklaşımla gerçekleştirildiği kristalizasyon çalışmasında, sıcaklık kontrollü ortamın sıcaklığı 20-22.5-24-25-26-27-30°C'a ayarlanmıştır. Elde edilen ayrım sonucunda, ayrılan fazların yağ asidi kompozisyonu ve ayrım oranları çizelge 4.7'de verilmektedir. Çizelgede yer alan sonuçlara göre, 27°C sıcaklık ve üzerindeki sıcaklıklarda kristalleşme başlamamış ve tüm karışım sıvı halde kalmıştır. 24°C'den daha düşük sıcaklıklarda ise karışımın tamamı donarak katı hale geçmiştir. 24-26°C aralığındaki sıcaklık artışı kristalleşen katı faz oranını %23.14'ten %16.02'ye düşürürken, sıvı faz oranını ise %76.86'dan %83.98'e yükseltmiştir. Sıcaklığın artışı palmitik asidin eriyerek sıvı faza geçmesini sağladığından, 24°C sıcaklıkta katı fazda %21.07 oranında bulunan palmitik asit, sıcaklık 26°C'ye yükseltildiğinde oranı azalarak katı fazda %18.13 düzeyinde tespit edilmiştir. Sıcaklık artışı ile sıvı fazda artan palmitik asit konsantrasyonuna bağlı olarak, oleik asit konsantrasyonu %77.94'ten %76.74'e düşmüştür. Bu sonuçlara göre, SYA'nın bileşimindeki oleik asit konsantrasyonu, düşük sıcaklıklarda palmitik asidin kristallenmesi sonucu bir miktar artırılabilir. Ancak bu artış karışımın sıvı halde bulunabildiği sıcaklıklarda gözlemlenebilir olup, SYA'nın bütünüyle donarak katı faza geçtiği sıcaklık derecelerinde uygulanabilir değildir.

Çizelge 4.7 Kristalizasyonla ayrılan fazlara ait yağ asidi dağılımı

Sıcaklık (°C)	Faz	Yağ Asidi Kompozisyonu (%)								Ayrım oranı (%)
		C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
20	Katı	12.46±0.10	0.60±0.06	0.08±0.01	0.13±0.03	2.33±0.11	74.96±0.16	8.93±0.15	0.52±0.04	100
	Sıvı	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22.5	Katı	12.46±0.10	0.60±0.06	0.08±0.01	0.13±0.03	2.33±0.11	74.96±0.16	8.93±0.15	0.52±0.04	100
	Sıvı	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	Katı	21.07±0.01	0.67±0.02	0.10±0.01	0.11±0.01	3.59±0.01	66.31±0.05	7.71±0.01	0.44±0.01	23.14
	Sıvı	9.47±0.06	0.73±0.04	0.07±0.01	0.12±0.01	2.29±0.02	77.94±0.10	8.86±0.04	0.53±0.01	76.86
25	Katı	18.19±1.28	0.72±0.01	0.10±0.01	0.12±0.01	3.28±0.10	69.34±1.09	7.83±0.27	0.42±0.02	19.90
	Sıvı	10.58±0.19	0.76±0.08	0.07±0.01	0.12±0.01	2.46±0.06	76.83±0.22	8.69±0.17	0.49±0.01	80.10
26	Katı	18.13±0.02	0.54±0.01	0.08±0.01	0.11±0.01	2.92±0.07	69.98±0.17	7.76±0.06	0.46±0.01	16.02
	Sıvı	10.71±0.01	0.68±0.01	0.07±0.01	0.13±0.01	2.47±0.01	76.74±0.03	8.71±0.01	0.49±0.02	83.98
27	Katı	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sıvı	12.46±0.10	0.60±0.06	0.08±0.01	0.13±0.03	2.33±0.11	74.96±0.16	8.93±0.15	0.52±0.04	100
30	Katı	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sıvı	12.46±0.10	0.60±0.06	0.08±0.01	0.13±0.03	2.33±0.11	74.96±0.16	8.93±0.15	0.52±0.04	100

4.2.2 Yüksek asitli bitkisel yağların deasidifikasyon çalışmaları

Tezin bu aşamasında, SYA için uygulanan damıtma koşullarında yüksek asitli bitkisel yağların (pirina yağı deodorize distilatı ve fındık yağı) damıtma sonucunda fiziksel deasidifikasyon davranışları incelenmiştir.

4.2.2.1 Pirina yağı deodorize distilatın deasidifikasyon damıtmaları

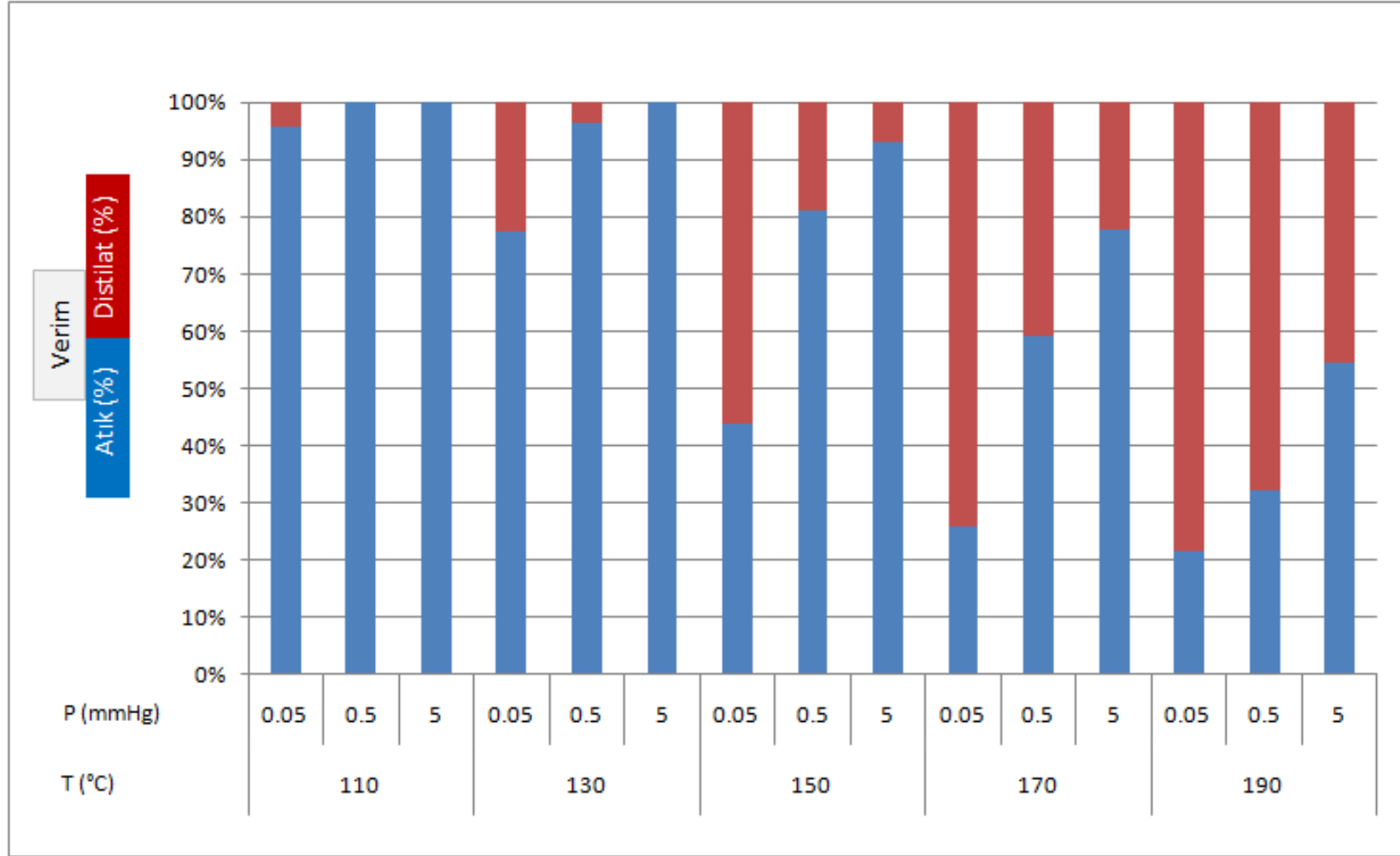
İzmir bölgesindeki bir yağ fabrikasından elde edilen ve başlangıçta yüksek serbest yağ asitliği değerine sahip pirina yağı deodorize distilatı (bkz. Bölüm 3.1), SYA'nın damıtıldığı koşullarda damıtılarak deasidifikasyon performansı ve damıtmalar sonundaki yağ asidi kompozisyonu incelenmiştir. Bu yağın damıtılması sonucunda elde edilen verim değerleri ve ayırım oranı çizelge 4.8'de sunulmaktadır.

Çizelge 4.8 Deodorize distilatın damıtılmasına ait verim değerleri ve ayırım oranı

Sıcaklık (°C)	Basınç (mmHg)	Distilat (g)	Atık (g)	Distilat (%)	Atık (%)	Ayırım oranı (%)
110	0.05	2.73±1.01	62.01±2.85	4.17	95.83	0.04
	0.5	0.00	65.20±2.14	0.00	100.00	0.00
	5	0.00	63.63±1.93	0.00	100.00	0.00
130	0.05	13.82±0.18	47.44±0.43	22.56	77.44	0.29
	0.5	2.18±0.52	60.01±0.67	3.50	96.50	0.04
	5	0.00	62.81±0.17	0.00	100.00	0.00
150	0.05	34.62±1.23	27.23±2.02	55.99	44.01	1.27
	0.5	11.96±0.77	51.28±3.14	18.94	81.06	0.23
	5	4.36±1.89	56.56±0.86	7.12	92.88	0.08
170	0.05	44.23±0.37	15.40±0.28	74.18	25.82	2.87
	0.5	25.01±3.34	36.03±3.17	40.96	59.04	0.69
	5	13.64±2.69	47.48±0.76	22.25	77.75	0.29
190	0.05	47.00±0.17	12.86±0.06	78.52	21.48	3.65
	0.5	41.32±0.42	19.74±0.94	67.68	32.32	2.09
	5	28.19±1.24	33.81±0.63	45.46	54.54	0.83

Çizelge 4.8'den görüleceği üzere, aynı basınç değerleri kıyaslandığında distilat fazlarının verimleri sıcaklık arttıkça artmaktadır. Ayrıca aynı sıcaklıkta uygulanan vakum miktarı da arttıkça distilat veriminin arttığı görülmektedir. Düşük sıcaklık ve yüksek vakum değerleri olan 110°C - 0.5 mmHg, 110°C – 5 mmHg ve 130°C – 5 mmHg koşullarında buharlaşma-yoğunlaşma döngüsü için yeterli gizli ısı sağlanamadığından distilat elde edilememiştir. Distilata ait en yüksek verim değeri %78.52 ile 190 °C sıcaklık ve 0.05 mmHg basınç koşulunda elde edilmiştir. Ortalama verim değerlerine ait grafik görünüm Şekil 4.7'de verilmiştir. Başlangıçta koyu renkli olan deodorize distilatın yüksek sıcaklıkta damıtıldıktan sonra elde edilen distilat ve atık fazlarının görüntüsü ise şekil 4.8'de verilmektedir.

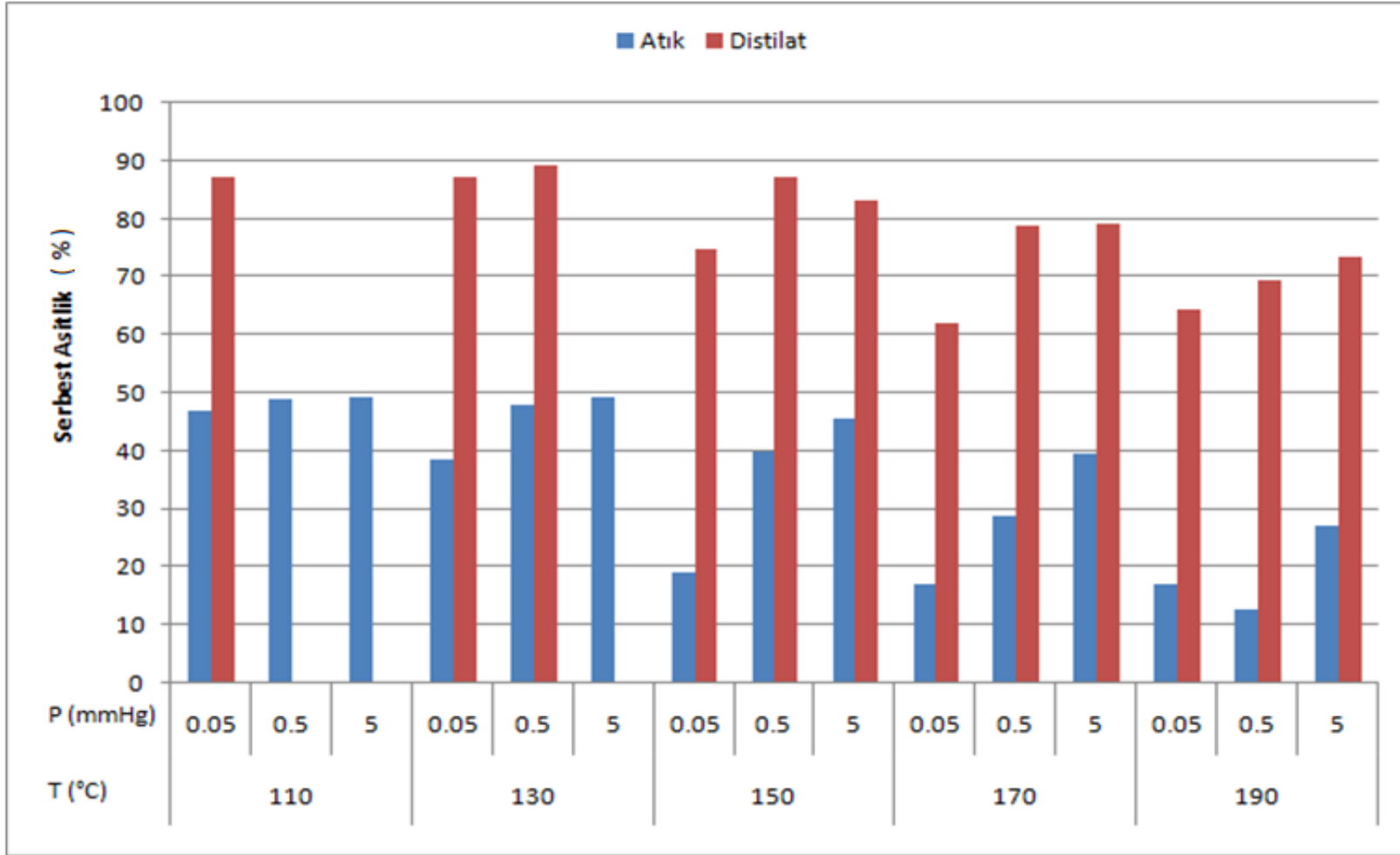
Deodorize distilatın damıtılmasıyla elde edilen atık ve distilat fazlarına ait serbest asitlik bulguları çizelge 4.9 ve şekil 4.9'da sunulmuştur. Sıcaklık artışıyla birlikte her iki fazdaki serbest asitlik değerlerinde de düşüş olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, aynı sıcaklıkta uygulanan vakum azaltıldığında serbest asitliğin genel olarak yükseldiği dikkat çekmiştir. 130°C ve yukarısına çıkıldıkça 0.05 mmHg basınçtaki damıtmaların atık fazlarındaki düşüşün, diğer basınçtaki atık fazlarına oranla daha fazla olduğu gözlenmiştir. Başlangıç asitliği %49.33 olan distilatın damıtmalardan sonra, distilat fazında en düşük 170°C – 0.05 mmHg basınçta %62.24 serbest asit, atık fazında ise en düşük 190°C – 0.5 mmHg'da %12.85 serbest asit bulunmuştur. Martins vd. (2006), soya yağı deodorize distilatı ile 160°C sıcaklıkta yaptıkları çalışmada %57.8 olan serbest asitliği %6.4 düzeyine düşürdüklerini bildirmişlerdir. Bu araştırmacılar 10⁻⁶ bar basınçta çalışmışlardır. Serbest asitlerin benzer bir geri kazanımını yakalamak için, bu tez çalışmasında uygulanan vakumu ve/veya sıcaklığı artırmak akılcı bir yaklaşım olacaktır.



Şekil 4.7 Deodorize distilat damıtmasına ait ortalama verim değerleri



Şekil 4.8 Deodorize distilattan elde edilen fazlara ait görüntüler
(sol:atık faz; sağ:distilat faz)



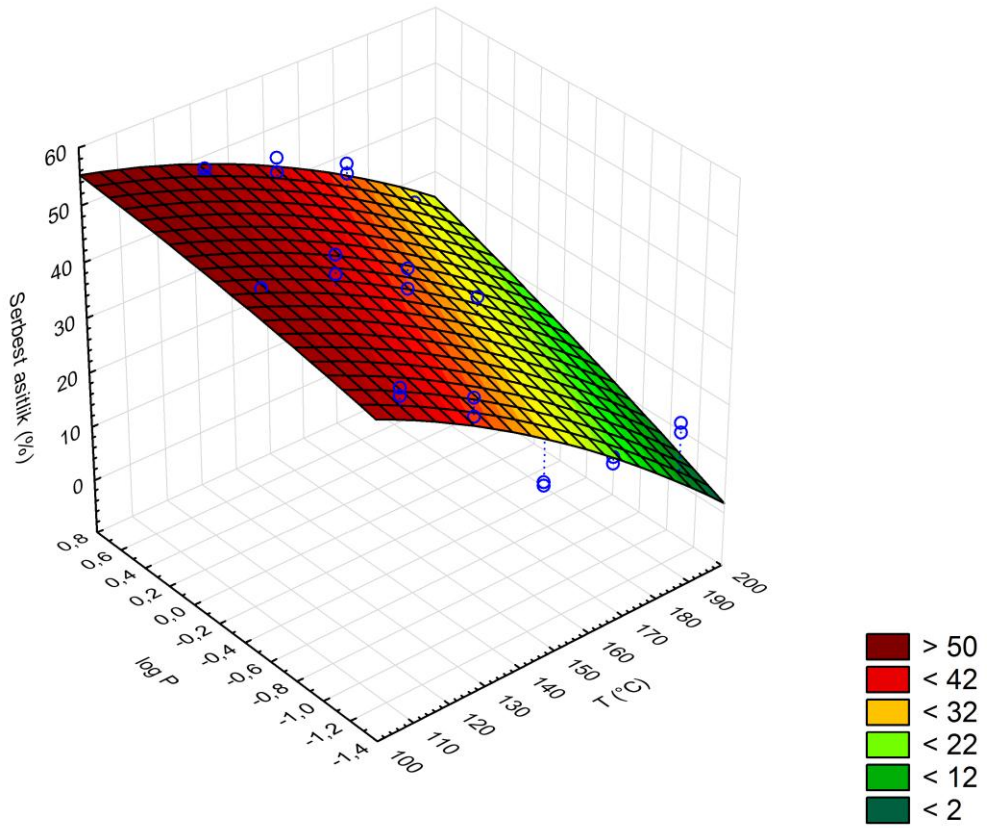
Şekil 4.9 Deodorize distilat damıtmasına ait serbest asitlik değerleri

Çizelge 4.9 Deodorize distilattan elde edilen fazlara ait serbest asitlik verileri

Sıcaklık (°C)	Basınç (mmHg)	Distilat (%)	Atık (%)
Deodorize Distilat		49.33	
110	0.05	87.31±1.55	46.98±1.01
	0.5	0.00	49.10±0.16
	5	0.00	49.17±0.50
130	0.05	87.34±0.38	38.52±2.29
	0.5	89.11±0.80	47.83±2.41
	5	0.00	49.43±0.98
150	0.05	74.67±3.17	19.02±0.42
	0.5	87.30±4.08	39.88±2.57
	5	83.20±1.75	45.55±1.85
170	0.05	62.24±3.83	17.21±0.86
	0.5	78.70±4.84	28.97±2.96
	5	79.28±2.18	39.71±1.30
190	0.05	64.43±5.62	17.18±1.26
	0.5	69.43±0.13	12.85±0.69
	5	73.62±2.57	27.32±1.27

Elde edilen distilat fazları GC'ye enjekte edilerek yağ asidi kompozisyonları belirlenmiş ve çizelge 4.10'da sunulmuştur. Önceki bölümde anlatılan model yağ asidi karışımıyla yapılan çalışmada da görüldüğü gibi, damıtmalar boyunca yağ asitleri arasında miktarı en fazla değişenler yine oleik ve palmitik asitlerdir. Oleik asit miktarının %65.09 ile en düşük bulunduğu 110°C - 0.05 mmHg'da palmitik asit miktarı %21.22 ile en yüksek bulunmuştur. Sıcaklığın yükselmesiyle distilat fazındaki oleik asit miktarı artmakta palmitik asit ise azalmaktadır. Aynı sıcaklıkta uygulanan vakumun oleik asit miktarına etkisi 150°C'ye kadar belirgin olarak görülürken, bu sıcaklıktan sonra bu belirginlik ortadan kalkmakta ve oleik asit miktarı tüm damıtmalar için ortalama %73-75 arasında bulunmaktadır. Model asit yağının damıtılmasında da gözlendiği gibi, deodorize distilatın damıtılmasında da fazlardaki % oleik asit + % palmitik asit miktarı toplamda %85-87 arasında değişmektedir. Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde sanayiden elde edilen yüksek asitli deodorize distilatın moleküler damıtma profilinin laboratuvarda hazırlanan model yağ asidinin damıtma profiline uyum gösterdiği söylenebilir. Elde edilen bu serbest asitlik verileri 3 boyutlu yüzey grafiğine işlenerek, deodorize distilatın damıtılmasında atık fazdaki serbest asitliğin minimuma indirilebileceği, dolayısıyla

olabilecek en yüksek miktarda serbest asitliğin geri kazanımına yönelik bölgeler belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.10'daki grafiğe göre, koyu yeşil ile gösterilmiş bölgelerde serbest asitliğin %2'nin altına düşebileceği öngörülmüş ve bu bölgelere ait sıcaklık değerlerinin 180°C ve üzeri, basınç değerinin ise denemelerde kullanılan minimum ortam basıncı olan 0.05 mmHg ve daha aşağısı olması gerektiği belirlenmiştir. Grafikten elde edilen polinom denklem eşitlik 4.6'daki gibidir.



Şekil 4.10 Deodorize distilat damıtması atık faz serbest asitliklerine ait 3 boyutlu grafik

$$f_{\text{FFA(Deo.dist)}} = 58,3732 + 0,0977 \times T - 3,5169 \times p - 0,0015 \times T^2 + 0,0687 \times p \times T - 0,718 \times p^2 \quad (4.6)$$

Çizelge 4.10 Deodorize distilattan elde edilen distilat fazlarının yağ asidi kompozisyonu

Sıcaklık (°C)	Basınç (mmHg)	Yağ Asidi Kompozisyonu (%)							
		C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Deodorize Distilat		11.67	0.50	0.14	0.21	3.14	74.51	9.45	0.39
110	0.05	21.22±0.08	1.34±0.01	0.13±0.02	0.22±0.01	2.09±0.06	65.09±0.09	9.46±0.07	0.47±0.02
	0.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
130	0.05	14.91±0.07	0.76±0.07	0.12±0.00	0.18±0.00	2.54±0.00	71.02±0.11	9.97±0.04	0.51±0.00
	0.5	19.88±0.06	1.11±0.01	0.12±0.02	0.20±0.00	2.27±0.01	66.40±0.05	9.53±0.01	0.49±0.00
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
150	0.05	10.53±0.01	0.50±0.06	0.11±0.02	0.14±0.00	3.17±0.02	74.94±0.03	10.10±0.05	0.51±0.00
	0.5	15.56±0.40	0.71±0.00	0.11±0.01	0.17±0.00	2.63±0.04	70.55±0.29	9.80±0.13	0.48±0.05
	5	14.83±0.44	0.76±0.04	0.10±0.01	0.17±0.01	2.64±0.11	71.17±0.48	9.83±0.10	0.50±0.01
170	0.05	10.40±0.02	0.48±0.05	0.13±0.01	0.16±0.01	3.21±0.01	75.14±0.04	9.98±0.03	0.51±0.02
	0.5	11.69±0.22	0.55±0.01	0.11±0.01	0.16±0.00	2.93±0.09	73.99±0.12	10.08±0.01	0.49±0.01
	5	13.02±0.56	0.67±0.02	0.10±0.02	0.15±0.01	2.98±0.10	72.66±0.40	9.91±0.02	0.51±0.04
190	0.05	10.78±0.00	0.51±0.02	0.10±0.01	0.17±0.01	3.21±0.03	74.55±0.00	10.17±0.01	0.51±0.04
	0.5	10.51±0.09	0.49±0.06	0.10±0.02	0.13±0.01	3.10±0.00	74.96±0.46	10.19±0.26	0.50±0.05
	5	11.88±0.04	0.50±0.03	0.11±0.01	0.16±0.01	2.98±0.05	73.79±0.10	10.12±0.01	0.48±0.02

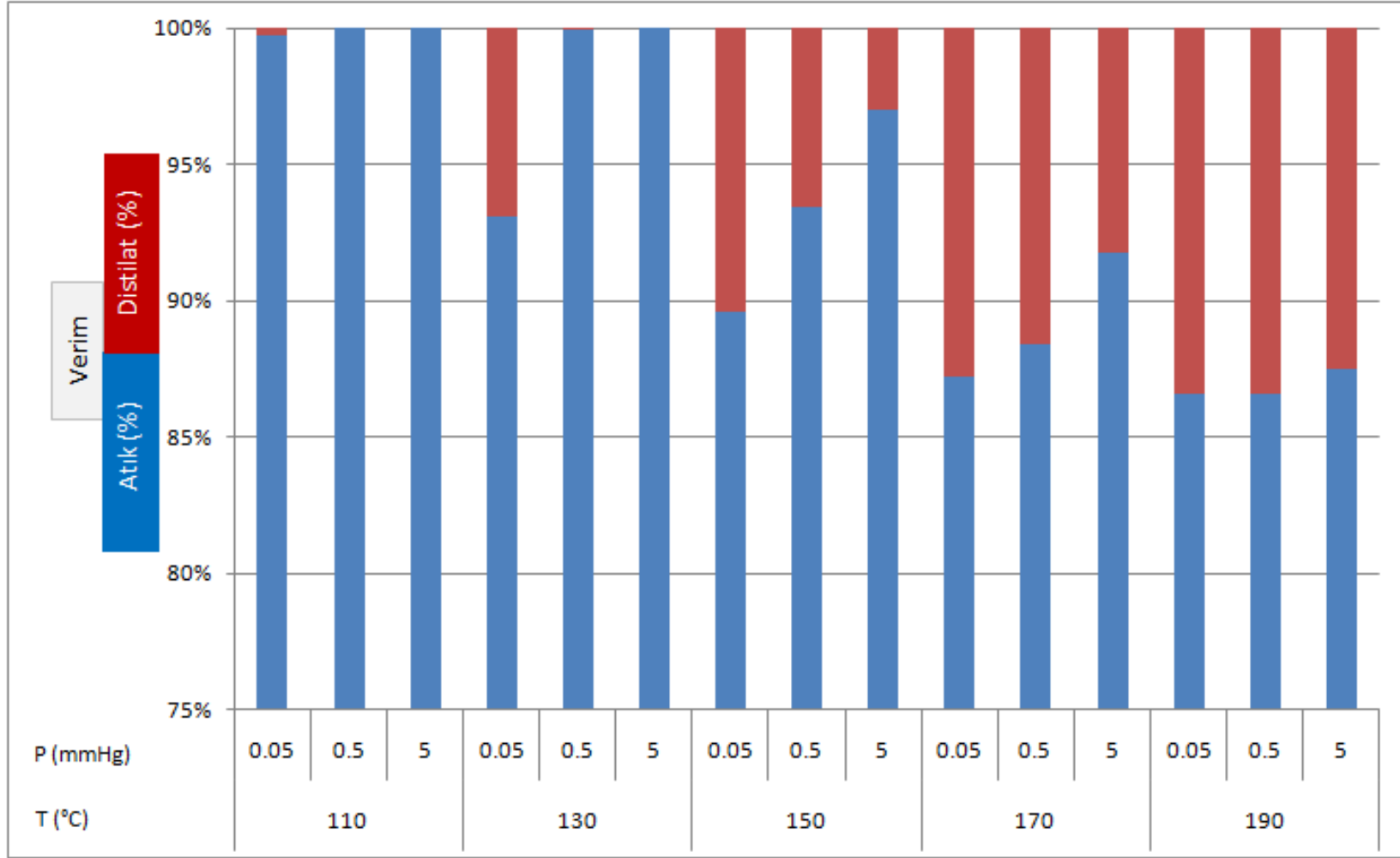
4.2.2.2 Ham fındık yağının deasidifikasyonu ve optimizasyon çalışmaları

Yüksek asitli yağlardan asit giderme işlemlerinde genellikle fiziksel rafinasyon, diğer bir deyişle yüksek sıcaklıkta buhar damıtması kullanılmaktadır. Özellikle meyve yağlarında gözlenen yüksek asitlerin bir baz yardımıyla nötralize edilmesi durumunda ise, yüksek nötral yağ kayıpları söz konusudur. Bu sakınca nedeniyle genellikle bir ön asitlik giderme işlemi (ki bu ön damıtma işlemidir) uygulanarak serbest asitlik belirli düzeye düşürülür ve daha sonra kalan düşük asitli yağ nötralize edilir. Bu çalışmada da yüksek asitli yağ olarak ham fındık yağı seçilmiş ve bu yağın asitlik gideriminde buhar kullanılmayan bir yöntem olan moleküler damıtma işlemi uygulanmıştır. Bitkisel yağlarda bir taraftan istenmeyen bileşikler (serbest asitler gibi) yağdan uzaklaştırılırken, diğer taraftan özellikle tokoferollerin yağda tutulması gerekmektedir. Çalışmalarda asitlik giderimine karşı tokoferollerin mümkün olduğunca yağda kalması amaçlanmış ve optimizasyon çalışmaları bu amaca uygun şekilde yürütülmüştür. Bu bağlamda damıtılan ham fındık yağının çalışma koşullarında % serbest asitliklerinin mümkün olduğunca uzaklaşması, buna karşın tokoferol miktarlarının maksimum olması istenmiştir. Buna ilaveten damıtmalar sonucundaki distilattaki yağ asidi kompozisyonu belirlenmiştir. Ham fındık yağının damıtılması ile elde edilen distilat ve atık fazlarına ait verim değerleri ve ayırım oranı çizelge 4.11’de sunulmaktadır. Çizelge incelendiğinde, ham fındık yağının distilat verimlerindeki artışın da diğer tüm damıtmalarda olduğu gibi sıcaklık artışıyla birlikte artma eğilimine girdiği söylenebilir. Düşük sıcaklık ve yüksek vakum değerlerinde distilat elde edilememiş olmakla birlikte, distilat fazının verimi hiçbir damıtma boyunca atık fazın verimlerinden daha yüksek bulunamamıştır. Başlangıç serbest asitliği %17.26 olarak analiz edilen ham fındık yağı bu açıdan ele alındığında, yağın bileşimindeki diğer unsurların varlığı sonucunda serbest asitlerin buharlaşma eğilimlerinin baskılandığı ve buharlaşma-yoğunlaşma çevrimini tamamlayamayan beslemenin doğrudan atık fazı olarak toplandığı söylenebilmektedir. 170°C sıcaklıkta 0.05 mmHg ile 0.5 mmHg’da elde edilen distilat verimleri arasındaki fark sıcaklık 190°C’ye çıkarıldığında ortadan kalkmış ve her iki basınçta da hemen hemen aynı distilat verimi ve ayırım oranı elde edilmiştir.

Çizelge 4.11 Ham fındık yağının damıtılmasına ait verim değerleri ve ayırım oranı

Sıcaklık (°C)	Basınç (mmHg)	Distilat (g)	Atık (g)	Distilat (%)	Atık (%)	Ayırım oranı (%)
110	0.05	0.20±0.08	70.86±0.06	0.27	99.73	0.00
	0.5	0.00	72.40±0.15	0.00	100.00	0.00
	5	0.00	73.71±0.26	0.00	100.00	0.00
130	0.05	5.09±0.07	68.81±0.60	6.89	93.11	0.07
	0.5	0.05±	73.83±1.62	0.07	99.93	0.00
	5	0.00	74.12±2.07	0.00	100.00	0.00
150	0.05	7.02±0.87	60.21±3.17	10.42	89.58	0.12
	0.5	4.89±0.07	69.90±0.53	6.54	93.46	0.07
	5	2.23±0.18	72.92±1.28	2.96	97.04	0.03
170	0.05	9.20±0.31	62.67±0.41	12.80	87.20	0.15
	0.5	8.50±0.17	64.75±1.15	11.60	88.40	0.13
	5	6.13±0.91	68.14±1.30	8.26	91.74	0.09
190	0.05	9.91±0.78	63.87±1.61	13.42	86.58	0.16
	0.5	9.84±0.12	63.54±1.43	13.41	86.59	0.15
	5	9.31±0.35	65.33±0.17	12.47	87.53	0.14

Şekil 4.11’de ham fındık yağının damıtılmasıyla elde edilen verimler grafik olarak gösterilmektedir. Bununla birlikte çizelge 4.12’den görüleceği gibi, özellikle uygulanan yüksek vakum değerlerinde atık fazının serbest asitlik değerleri de sıcaklık artışından oldukça fazla etkilenmektedir. Öyle ki; %17.26 olan başlangıç serbest asitlik değeri 0.05 mmHg’da yapılan damıtmalarda 110°C sıcaklıktan elde edilen atık fazında %14.92 olarak bulunurken, sıcaklık 130-150-170 ve 190°C’ye çıkarıldığında sırasıyla %9.19, %4.04, %2.57 ve %2.05 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde düşünüldüğünde, aynı sıcaklık değerinde yüksek vakum uygulaması atık fazındaki serbest asitliğin düşmesini sağlamıştır. Örneğin, 150°C sıcaklıkta 0.05 mmHg’da %4.04 olarak bulunan serbest asitlik, 5 mmHg’da %12.57 olarak analiz edilmiştir. Ham fındık yağının damıtılmasındaki asıl amaç serbest asitliği giderme (deasidifikasyon) olduğundan, elde edilen bu bulgular kullanılarak 3 boyutlu bir yüzey grafiği çıkarılmış ve serbest asitliğin en düşük bulunabileceği noktalar şekil 4.12’deki grafikte koyu yeşil bölgeler ile gösterilmiştir.



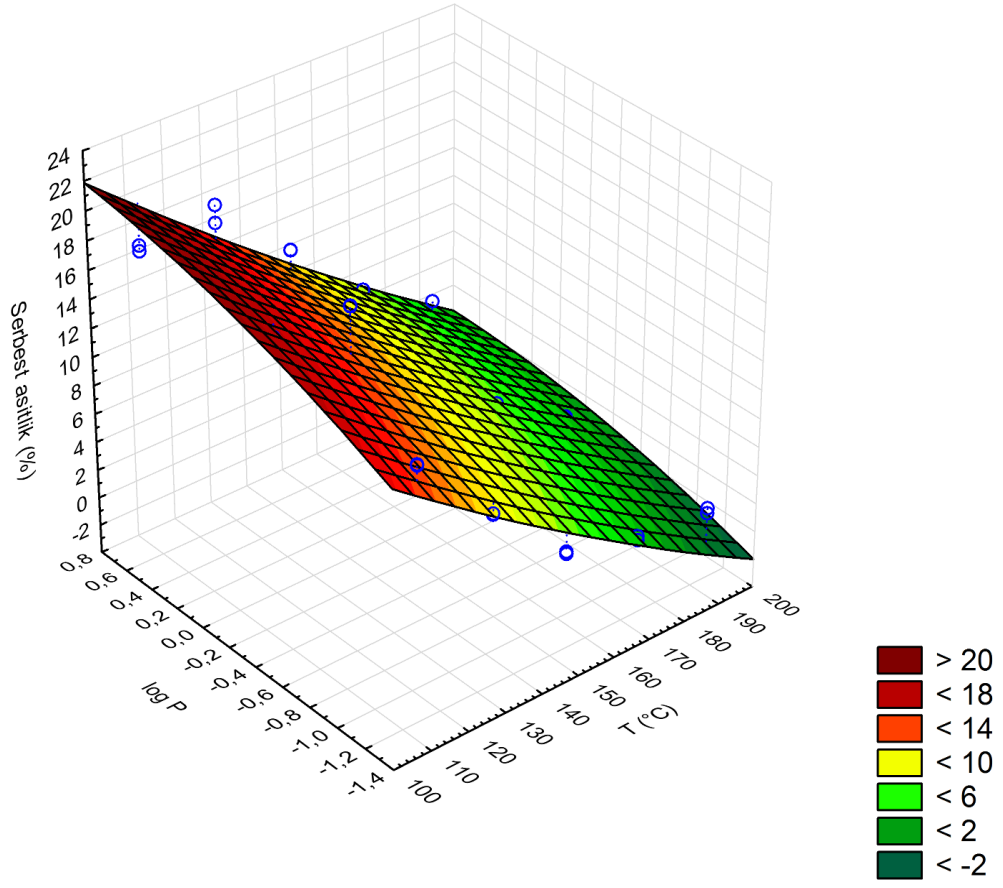
Şekil 4.11 Ham fındık yağı damıtmasına ait ortalama verim değerleri

Çizelge 4.12 Ham fındık yağından elde edilen fazlara ait serbest asitlik verileri

Sıcaklık (°C)	Basınç (mmHg)	Distilat (%)	Atık (%)
Ham Fındık Yağı		17.26	
110	0.05	0.20±0.02	14.92±0.06
	0.5	0.00	16.76±0.38
	5	0.00	16.99±0.28
130	0.05	100.00	9.19±0.06
	0.5	0.00	16.90±0.04
	5	0.00	17.20±0.88
150	0.05	100.00	4.04±0.11
	0.5	100.00	8.93±0.12
	5	100.00	12.57±0.02
170	0.05	100.00	2.57±0.21
	0.5	100.00	4.51±1.54
	5	100.00	7.10±0.67
190	0.05	98.54±0.20	2.05±0.27
	0.5	99.15±0.72	2.23±0.11
	5	100.00±0.47	3.54±1.41

Şekil 4.12’de quadratic model uygulanan atık fazındaki serbest asitlik değerlerine göre, koyu yeşil bölge ile gösterilen ve serbest asitliğin %2 ve daha altına indirilebildiği sıcaklık değerleri 180°C ve üzerinde olup basınç değerleri de uygulanan maksimum vakum değeri olan 0.05 mmHg civarında bulunmuştur. Basınç değerlerinin $p=\log[P]$ olarak tanımlandığı bu grafikten elde edilen denklem eşitlik 4.7’deki gibidir:

$$f_{\text{FFA(Fındık)}} = 44,4856 - 0,2674 \times T + 3,6907 \times p + 0,0003 \times T^2 - 0,0116 \times p \times T - 0,8485 \times p^2 \quad (4.7)$$



Şekil 4.12 Damıtmalar sonucunda atık fazın serbest asitliklerine ait 3 boyutlu grafik

Ham fındık yağının damıtılmasından elde edilen distilat fazlarının yağ asidi dağılımları da incelenmiş ve bulgular çizelge 4.13'te sunulmuştur. Çünkü söz konusu distilatların oleik asit saflaştırma işlemlerinde kullanılma potansiyeli bulunmaktadır. Başlangıçta %80.95 oleik asit ve %5.12 palmitik asit içeren ham fındık yağındaki oleik asit miktarı düşük sıcaklıktaki damıtmalarda başlangıç miktarından bir miktar düşük bulunsa da, 150°C ve sonraki sıcaklıklarda bu oran değişmeyerek %80 düzeyinde kalmıştır. Bununla ilişkili olarak palmitik asit miktarı ise 110°C sıcaklıktaki distilatta %10.38 olarak bulunmuş, sıcaklık arttıkça başlangıç düzeyine geri dönmüştür. 150°C ve üzerindeki sıcaklıklarda oleik ve palmitik asit miktarlarında önemli bir değişme gözlenmemiştir. Bununla birlikte, başlangıçta palmitik asitten daha fazla miktarda bulunan linoleik asit (%11.28) miktarında da damıtmalar boyunca önemli bir değişim

gözlenmemiştir. Bulgular, fındık yağı deasidifikasyonunun, distilattaki yağ asidi kompozisyonu değişmeden başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiğini göstermektedir.

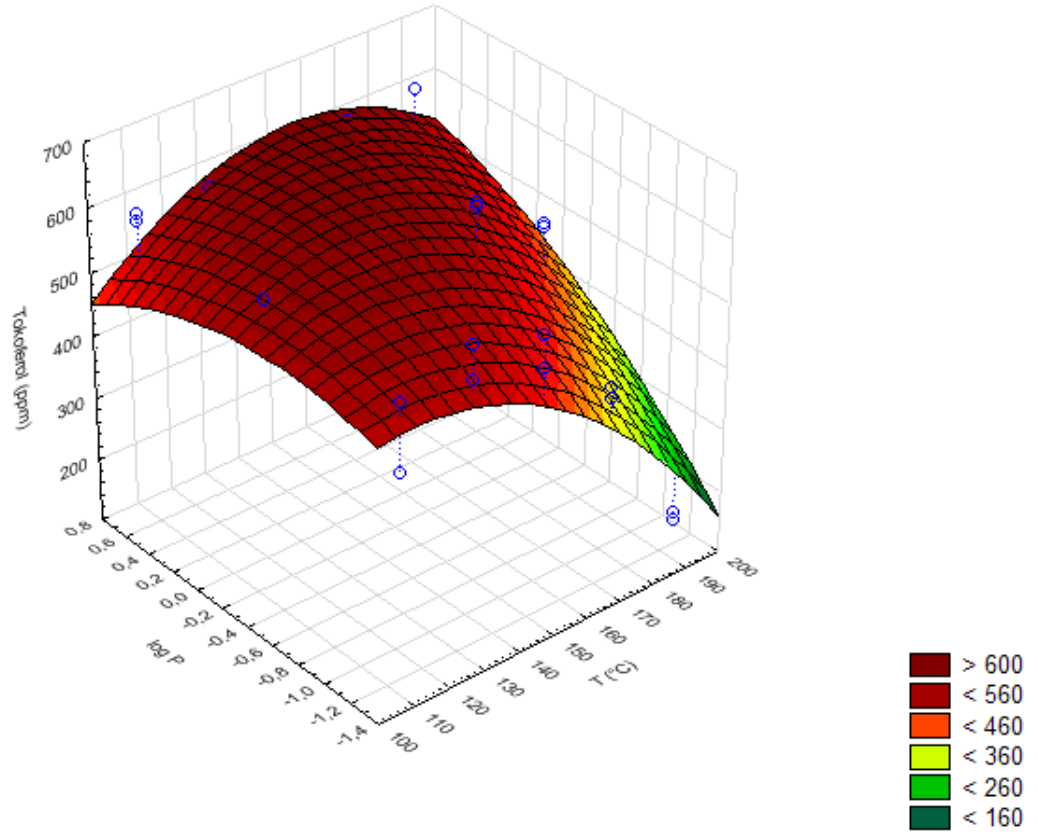
Çizelge 4.13 Ham fındık yağından elde edilen distilat fazlarının yağ asidi kompozisyonu

Sıcaklık (°C)	Basınç (mmHg)	Yağ Asidi Kompozisyonu (%)							
		C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Ham Fındık Yağı		5.12	0.15	0.04	0.078	2.28	80.95	11.28	0.10
110	0.05	10.38±0.00	0.23±0.02	0.05±0.01	0.08±0.01	1.87±0.00	76.66±0.05	10.65±0.08	0.07±0.00
	0.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
130	0.05	7.31±0.02	0.13±0.02	0.06±0.00	0.08±0.01	2.30±0.02	79.24±0.07	10.80±0.10	0.08±0.00
	0.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
150	0.05	6.21±0.03	0.10±0.01	0.05±0.00	0.07±0.01	2.52±0.00	80.26±0.08	10.70±0.07	0.08±0.01
	0.5	7.68±0.03	0.15±0.01	0.05±0.01	0.09±0.01	2.20±0.08	79.00±0.10	10.75±0.04	0.08±0.00
	5	8.78±0.02	0.17±0.01	0.06±0.00	0.08±0.00	2.12±0.07	78.07±0.09	10.66±0.02	0.06±0.01
170	0.05	5.81±0.03	0.08±0.01	0.05±0.02	0.05±0.00	2.53±0.02	80.73±0.15	10.66±0.15	0.08±0.00
	0.5	5.89±0.03	0.08±0.01	0.04±0.01	0.07±0.00	2.48±0.01	80.65±0.06	10.71±0.09	0.08±0.00
	5	6.78±0.04	0.11±0.00	0.05±0.00	0.07±0.01	2.30±0.12	79.71±0.19	10.88±0.10	0.09±0.00
190	0.05	5.88±0.02	0.08±0.00	0.05±0.00	0.05±0.00	2.44±0.10	80.64±0.17	10.77±0.08	0.07±0.01
	0.5	5.82±0.03	0.09±0.00	0.05±0.00	0.06±0.01	2.41±0.17	80.71±0.32	10.80±0.17	0.06±0.01
	5	5.82±0.00	0.09±0.00	0.05±0.01	0.07±0.00	2.50±0.06	80.50±0.09	10.89±0.01	0.08±0.01

Ham fındık yağında bir taraftan deasidifikasyon yapılırken, diğer taraftan bileşiminde bulunan faydalı minör bileşenlerin de korunması gerekmektedir. Bunlardan en önemlisi doğal bir antioksidan olan ve deodorizasyon sıcaklıklarında en fazla kayba uğrayan bileşik grubu olan tokoferollerdir. Bu amaçla farklı basınç ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen damıtma işlemleri sonucunda fındık yağında kalan toplam tokoferol miktarları belirlenmiş ve çizelge 4.14’te verilmiştir. Tekerrürlerden elde edilen değerler kullanılarak Statistica programı ile çizilen üç boyutlu grafik şekil 4.13’te verilmiştir.

Çizelge 4.14 Ham fındık yağı ve atık fazlara ait toplam tokoferol değerleri

Ham Fındık Yağı		580.82 ppm
Sıcaklık (°C)	Basınç (mmHg)	Toplam tokoferol, ppm
110	0.05	503.71±74.91
	0.5	564.68±16.96
	5	575.56±6.67
130	0.05	567.21±36.39
	0.5	552.42±14.71
	5	561.97±18.95
150	0.05	532.95±37.13
	0.5	543.89±2.21
	5	562.10±4.18
170	0.05	421.60±12.79
	0.5	582.02±3.66
	5	583.98±13.86
190	0.05	170.11±7.87
	0.5	506.37±4.44
	5	557.83±58.16



Şekil 4.13 Damıtmalar sonucunda atık fazın tokoferol miktarlarına ait 3 boyutlu grafik

Atık fazda kalan tokoferol değerinin maksimum olması istenmektedir ve şekil 4.13'te tokoferol miktarının teorik olarak 600 ppm'den daha yüksek olduğu bölgeler koyu kırmızı ile gösterilmektedir. Bu yüzey grafiğinden elde edilen polinom denklem eşitlik 4.8'de verilmektedir.

$$f_{Tok.} = -317.9212 + 13.1966 \times T - 262.9779 \times p - 0.0471 \times T^2 + 1.9984 \times T \times p - 46.1764 \times p^2 \quad (4.8)$$

Maksimize edilecek tokoferol değerleri için yukarıda elde edilen denklem, $p = \log[P]$ olmak üzere optimizasyon programına tanımlanmıştır. Çok amaçlı optimizasyon için aynı anda % serbest asitlik değerinin en aza indirilerek tokoferolün en fazla miktarda atık fazda korunması amaçlanmıştır ve eşitlik 4.7 ile eşitlik 4.8 aynı anda optimize edilmiştir. Yazılım tarafından optimum nokta olarak 0.14 mmHg basınç ve 188.65°C sıcaklıkta; %2.82 serbest asitlik ve 364 ppm tokoferol değerleri elde edilerek çalışma

tamamlanmıştır. Doğrulama yapılması amacıyla, programın verdiği koşullarda fındık yağı tekrar 2 tekerrürlü olarak damıtılmış ve serbest asitlik %3.26, tokoferol miktarı ise 323 ppm olarak bulunmuştur.

4.2.2.3 Damıtma işlemleri sırasında ham fındık yağındaki renk değişimleri

Yağların farklı amaçlarla damıtılmaları sırasında renk değişimleri gözlenebilmektedir. Özellikle renksiz olan yağ asitlerinin damıtılmalarından sonra yağların koyulaştığı bilinmektedir. Bu amaçla, tez kapsamında serbest asitlerinin uzaklaşması için damıtılan fındık yağının damıtma işlemlerinden sonra renk değerleri belirlenmiştir. Damıtma işlemleri öncesinde ham fındık yağına ait L, a ve b değerleri sırasıyla, 81.29, -0.12 ve 95 olarak tespit edilmiştir. Çizelge 4.15'te ham fındık yağının 110, 130, 150, 170 ve 190°C sıcaklık ile 0.05, 0.5 ve 5 mmHg basınçlarda damıtılması sonucu elde edilen atık ve distillatlara ait renk analizi verileri görülmektedir.

Çizelge 4.15 Ham fındık yağının damıtılması sonucunda elde edilen renk değerleri

Damıtma Koşulları		Atık			Distilat		
Sıcaklık (°C)	Basınç (mmHg)	L	a	b	L	a	b
110	0.05	79.81±0.79	0.81±0.04	98.83±1.22	-	-	-
	0.5	80.19±0.59	0.54±0.09	98.47±0.83	-	-	-
	5	80.07±0.62	0.77±0.16	98.62±0.12	-	-	-
130	0.05	79.13±0.90	2.04±0.11	100.92±1.23	94.47±0.18	-9.66±0.21	41.67±1.70
	0.5	80.14±0.50	1.11±0.40	99.02±0.06	-	-	-
	5	80.45±0.13	0.65±0.21	98.16±0.19	-	-	-
150	0.05	77.12±1.42	2.69±0.25	99.08±1.11	93.69±0.84	-9.94±0.45	46.65±2.83
	0.5	78.96±0.30	2.40±0.00	99.94±0.47	95.27±0.33	-10.09±0.31	39.05±0.41
	5	79.38±0.47	1.65±0.12	98.16±0.47	-	-	-
170	0.05	76.60±0.51	3.42±0.37	98.33±0.33	93.96±0.28	-10.78±0.12	56.24±0.32
	0.5	76.92±0.13	3.58±0.49	99.04±0.14	94.96±1.40	-10.68±0.66	46.57±1.73
	5	78.05±0.15	3.16±0.13	99.01±0.47	95.30±0.22	-10.05±0.48	42.72±2.10
190	0.05	74.12±0.20	3.95±0.15	94.88±0.11	91.58±0.04	-9.03±0.04	66.14±0.45
	0.5	72.13±1.37	4.79±0.78	95.18±0.01	93.30±1.32	-9.94±1.15	57.41±1.95
	5	73.79±1.67	4.65±0.05	95.08±0.66	94.20±0.37	-10.33±0.40	52.00±5.90
188.65	0.14	73.43±1.28	3.89±0.82	92.88±0.13	95.82±0.78	-12.07±0.29	49.56±3.94

Ham fındık yağının L, a ve b değerleri ile damıtma sonuçları genel olarak kıyaslandığında, sıcaklık yükseldikçe ve düşük basınçlarda çalışıldıkça yukarıdaki sonuçlarla paralel olarak atık fazda gözle görülür bir koyulaşma, distilatlarda ise parlak sarı renginde bulanıklaşma meydana gelmiştir. Ayrıca daha önce yapılmış olan optimizasyon çalışmasında ulaşılan sıcaklık ve basınç değerinde de (188°C - 0.14 mmHg) renk analizi yapılmış, atık ve distilata ait L, a ve b değerleri çizelgede gösterilmiştir. Verilerin hem ham fındık yağı hem de genel sonuçlarla kıyaslanması ile beklenildiği gibi yüksek sıcaklık ve düşük basınçta genel olarak bir koyulaşma gözlemlendiği açıktır. Bu koşullarda yüksek oranda asit distilasyonu sağlanabilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmalarında elde edilen bulgulardan çıkarılan başlıca sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

1. Moleküler damıtma işlemi, yağlarda bulunan serbest asitler için etkin bir ayırma yöntemi olarak kullanılabilir. Damıtmalar sırasında elde edilen distilatların serbest asitlik sonuçları incelendiğinde, ön denemelerde kullanılan zeytinyağı damıtıldıktan sonra %100 serbest asitlik içeren distilat fazları elde edilebilmiştir. Benzer şekilde, çalışmalar için laboratuvar ortamında kimyasal olarak hazırlanan AY'nin serbest asitliği %93.87 iken, ön saflaştırma uygulanarak bu değer %100'e çıkartılmış ve safsızlıklar uzaklaştırılabilmiştir.

2. Meyve yağlarındaki başlıca yağ asidi olan oleik asidin buharlaşma davranışı incelenmiştir. Çalışmalar sırasında görülmüştür ki, oleik asidi moleküler damıtma yöntemiyle yüksek saflıkta elde edebilmek mümkün olamamıştır. Bunun sebebi ise, oleik asidin buharlaşma eğiliminin yağda baskın olarak bulunan bir diğer yağ asidi olan palmitik asit tarafından baskılanmasıdır. SYA'da başlangıç değeri olarak %12.46 düzeyinde bulunan palmitik asit, 110 ve 130°C sıcaklıktaki damıtmalardaki distilat fazlarında %24'e varan düzeylerde bulunabilirken, oleik asit beklendiği üzere başlangıca göre daha düşük konsantrasyonda bulunmuştur. Sıcaklık artışıyla birlikte palmitik asidin buharlaşma eğrisinden çıkılıp oleik aside yaklaşıldığı için, daha yüksek sıcaklıklardaki damıtmalarda oleik asit miktarının arttığı görülmektedir. Evaporasyon, sıcaklık ve basıncın birlikte düşünülmesi gereken bir davranıştır. Buharlaşma eğrisi boyunca sıvı üzerindeki basınç artışı sıcaklığın da artırılması zorunluluğunu beraberinde getirdiğinden, atık fazdaki oleik asit miktarları 130°C-0.05 mmHg, 150°C-0.5 mmHg ve 170°C-5 mmHg koşullarında birbirlerine yakın ve %80 düzeylerinde bulunmuştur. Oleik asit ve palmitik asit dışındaki yağ asitlerinin konsantrasyonlarının damıtmalar boyunca önemli bir değişiklik göstermediği gözlenmiştir. Bulgular değerlendirildiğinde oleik asidi saflaştırma amacıyla yalnızca moleküler damıtma kullanımının yeterli olmadığı, farklı ayırma işlemleriyle moleküler damıtmanın birleştirilmesinin oleik asit

ayrımını daha iyi sağlayabileceği yorumu getirilebilir. Bu amaçla moleküler damıtmaya ek olarak kuru fraksiyonlama denenmiş ve oleik asitçe zengin fraksiyonun 24-26°C aralığında elde edilebileceği gözlenmiştir. Sıcaklık artışının palmitik asidin eriyerek sıvı faza geçmesini sağladığı, bu yüzden düşük sıcaklıklarda oleik ve palmitik asit ayrışmasının daha net bir şekilde elde edilebildiği gözlenmiştir.

3. Çok amaçlı optimizasyon işlemi, birbirinden ayrı düşünülmemesi amaçlanan fonksiyonların beraber değerlendirilerek optimum noktanın bulunması için uygulanan bir işlemdir. Birden fazla optimizasyon işleminin birlikte yapılması gereken durumlarda, bir fonksiyonun en uygun duruma getirilebilmesi için diğer hedef fonksiyonlardan feragat edilmesi gerekmektedir. Oleik asit ve verimin birlikte artırılması amaçlanan çalışmada oleik asidin konsantrasyonunun artırılmasına ağırlık verilmiş ve bulgulara göre her iki fonksiyonun da maksimuma ulaştığı optimum sıcaklık ve basınç değerleri sırasıyla 177.36°C ve 0.051 mmHg olarak bulunmuştur. Doğrulama amaçlı geriye dönük yapılan damıtmalardan elde edilen bulgular, hesaplanan değerlere oldukça yakın bulunmuştur. Benzer şekilde fındık yağı damıtılması sırasında kalan atık fazda serbest asitliğin en aza düşürülürken aynı anda tokoferollerin korunarak en yüksek miktarda bulunabilmesi için optimum koşul 0.14 mmHg ve 188.65°C olarak hesaplanmış ve hesaplanan bu optimum koşulda %2.82 serbest asitlik ve 364 ppm düzeyinde tokoferol bulunacağı yazılım tarafından öngörülmüştür.

4. Yüksek asitli yağların damıtılması sırasında, serbest asitlerin distilat fazına geçerek ayrılması ile atık fazda kalan serbest asitlik değeri olabildiğince azaltılmıştır. Başlangıç serbest asitliği %49.33 olan deodorize distilat, 190°C sıcaklık ve 0.5 mmHg basınçta damıtıldığında atık fazda kalan serbest asitlik %12.85 olarak analiz edilmiştir. Bir başka yüksek asitli yağ olan ve başlangıç serbest asitliği %17.26 olarak analiz edilen fındık yağında ise, damıtma işlemleri sonucunda en düşük serbest asitlik %2.05 ile 190°C sıcaklık ve 0.05 mmHg basınçta elde edilebilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, nötralizasyon işleminden önce yüksek asitli yağlardan asitlik giderme işleminin moleküler damıtma yöntemi ile yapılabileceğini göstermektedir. Kalan düşük asit ise nötralizasyon işlemiyle düşük yağ kaybı sağlanarak giderilebilir. Diğer taraftan, moleküler damıtma yöntemiyle yüksek asitli yağlardan elde edilen serbest asitler

yaklaşık %100 asitliğe sahiptir ve bu sistemde buhar kullanılmadığı için, elde edilen söz konusu asit kütlesinde kullanımdan önce herhangi bir ayırım işlemine gerek duyulmamaktadır.

5. Damıtmalardan elde edilen bulgular, sıcaklık artışıyla birlikte aynı vakum altında elde edilebilecek distilat faz miktarının arttığını ortaya koymaktadır. Benzer şekilde, aynı sıcaklıkta daha yüksek vakum uygulanan damıtmalarda da daha fazla distilat verimi ve ayırım oranı elde edilebilmiştir. Her iki işlem de bir sıvı karışımındaki bileşenlerin uçuculuğunu artıran işlemler olduğundan, buharlaşıp yoğunlaşarak distilat faza geçebilen moleküllerin miktarındaki artış beklenen bir durumdur.

KAYNAKLAR

- Alegría, A. ve Cuellar, J. 2015. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by 4-dodecylbenzenesulfonic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 530-541.
- Anonymous. 2002. Oleic acid [MAK Value Documentation]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. doi: 10.1002/3527600418.mb11280kske0017
- Anonymous. 2003a. AOCS. Official Method and Recommended Practices of the AOCS. Method No: Ca 5a-40. 5th Ed., Champaign, IL.
- Anonymous. 2003b. AOCS. Official Method and Recommended Practices of the AOCS. Method No: Cc 13e-92. 5th Ed., Champaign, IL.
- Anonymous. 2003c. AOCS. Official Method and Recommended Practices of the AOCS. Method No: Ce 8-89. 5th Ed., Champaign, IL.
- Anonymous. 2016a. Sigma-Aldrich. Web Sitesi: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/o1008?lang=en®ion=TR>, Erişim tarihi: 18.05.2016.
- Anonymous. 2016b. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=445639. Web Sitesi: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/445639>, Erişim tarihi: 15.02.2016.
- Anonymous. 2016c. NIST. Web Sitesi: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C112801&Mask=4#Thermo-Phase>, Erişim tarihi: 20.04.2016.
- Anonymous. 2016d. Technoforce. Short Path (Molecular) Distillation Units. Web Sitesi: <http://www.technoforce.net/short-path-molecular-distillation-units.html>, Erişim tarihi: 18.05.2016.
- Anonymous. 2016e. Pilodist. Thin-Film-Evaporation. Web Sitesi: <http://www.pilodist.de/distillation-by-thin-film-evaporation>, Erişim tarihi: 21.05.2016.

- Anonymous. 2016f. Buss-SMS-Canzler GmbH. Typical applications of short path distillation. Web Sites: <http://www.sms-vt.com/en/technologies/short-path-evaporator/typical-applications.html>, Erişim tarihi: 21.05.2016.
- Batistella, C.B. ve Maciel, M.R.W. 1998. Recovery of carotenoids from palm oil by molecular distillation. *Computers & Chemical Engineering*, 22, S53-S60.
- Benziane, M., Khimeche, K., Mokbel, I., Sawaya, T., Dahmani, A. ve Jose, J. 2011. Experimental vapor pressures of five saturated fatty acid ethyl ester (FAEE) components of biodiesel. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(12), 4736- 4740.
- Bes-Rastrollo, M., Sánchez-Villegas, A., de la Fuente, C., de Irala, J., Martínez, J.A. ve Martínez-González, M.A. 2006. Olive Oil Consumption and Weight Change: The SUN Prospective Cohort Study. *Lipids*, 41(3), 249-256.
- Campos, R.J., Litwinenko, J.W. ve Marangoni, A.G. 2003. Fractionation of milk fat by short-path distillation. *Journal of Dairy Science*, 86(3), 735-745.
- Carrillo, C., Cavia Mdel, M. ve Alonso-Torre, S. 2012. Role of oleic acid in immune system; mechanism of action; a review. *Nutr Hosp*, 27(4), 978-990.
- Ceriani, R. ve Meirelles, A.J.A. 2004. Predicting vapor–liquid equilibria of fatty systems. *Fluid Phase Equilibria*, 215(2), 227–236.
- Chen, D.H., Dinivahi, M.V. ve Jeng, C.Y. 1993. New acentric factor correlation based on the Antoine equation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(1), 241-244.
- Çengel, Y.A., Boles, M.A. 2006. *Thermodynamics: An Engineering Approach*, 5th Ed., McGraw-Hill College, 988 p., Boston, MA.
- De Moraes, E.B., Martins, P.F., Batistella, C.B., Alvarez, M.E.T., Maciel Filho, R. ve Maciel, M.R.W. 2006. Molecular distillation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 132(1-3), 1066-1076.
- Falleiro, R.M.M., Silva, L.Y.A., Meirelles, A.J. ve Kraehenbuehl, M.A. 2012. Vapor pressure data for fatty acids obtained using an adaptation of the DSC technique. *Thermochimica acta*, 547, 6-12.

- Fregolente, L.V., Batistella, C.B., Maciel Filho, R., Maciel, M.R.W. 2006. Optimization of Distilled Monoglycerides Production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 131(1-3), 680-693.
- Fregolente, P.B.L., Pinto, G.M.F., Maciel, M.R.W. ve Maciel Filho, R. 2010. Monoglyceride and diglyceride production through lipase-catalyzed glycerolysis and molecular distillation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 160(7), 1879-1887.
- Gaiser, M., Bell, G.M., Lim, A.W., Roberts, N.A., Faraday, D.B.F., Schulz, R.A. ve Grob, R. 2002. Computer simulation of a continuous whisky still. *Journal of Food Engineering*, 51(1), 27-31.
- Gelmez, B., Ketenoglu, O., Yavuz, H. ve Tekin, A. 2016 (Baskıda). Removal of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) and mineral oil from crude hazelnut skin oil using molecular distillation–multiobjective optimization for DEHP and tocopherol. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*. doi: 10.1002/ejlt.201600001
- Gunstone, F. D. 2002. Production and trade of vegetable oils, In: *Vegetable Oils In Food Technology Composition, Properties and Uses*. Gunstone, F.D. (ed), Blackwell Publishing Ltd, s. 11-12.
- Gunstone, F. D. 2008. Oils and fats in the food industry. *Food industry briefing series*, Wiley- Blackwell Publishing, 160 p.
- Kamogawa, K., Akatsuka, H., Matsumoto, M., Yokoyama, S., Sakai, T., Sakai, H. ve Abe, M. 2001. Surfactant-free O/W emulsion formation of oleic acid and its esters with ultrasonic dispersion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 180(1–2), 41-53.
- Lanzani, A., Bondioli, P., Mariani, C., Folegatti, L., Venturini, S., Fedeli, E. ve Barreteau, P. 1994. A new short-path distillation system applied to the reduction of cholesterol in butter and lard. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(6), 609-614.
- Lee, B.I. ve Kesler, M.G. 1975. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, 21(3), 510–527.
- Lei Z., Chen B.ve Ding Z. 2005. Other distillation techniques, In: *Special Distillation Processes* (1st ed.), Elsevier B.V., s. 350, Amsterdam, The Netherlands.

- Lopez-Huertas, E. 2010. Health effects of oleic acid and long chain omega-3 fatty acids (EPA and DHA) enriched milks. A review of intervention studies. *Pharmacological Research*, 61(3), 200–207.
- López-Miranda, J., Pérez-Jiménez, F., Ros, E., De Caterina, R., Badimón, L., Covas, M.I., Escrich, E., Ordovás, J.M., Soriguer, F., Abiá, R., Alarcón de la Lastra, C., Battino, M., Corella, D., Chamorro-Quirós, J., Delgado-Lista, J., Giugliano, D., Esposito, K., Estruch, R., Fernandez-Real, J.M., Gaforio, J.J., La Vecchia, C., Lairon, D., López-Segura, F., Mata, P., Menéndez, J.A., Muriana, F.J., Osada, J., Panagiotakos, D.B., Paniagua, J.A., Pérez-Martínez, P., Perona, J., Peinado, M.A., Pineda-Priego, M., Poulsen, H.E., Quiles, J.L., Ramírez-Tortosa, M.C., Ruano, J., Serra-Majem, L., Solá, R., Solanas, M., Solfrizzi, V., de la Torre-Fornell, R., Trichopoulou, A., Uceda, M., Villalba-Montoro, J.M., Villar-Ortiz, J.R., Visioli, F. ve Yiannakouris, N. 2010. Olive oil and health: Summary of the II international conference on olive oil and health consensus report, Jaén and Córdoba (Spain) 2008, *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, 20(4), 284-294.
- Lutišan, J. ve Cvengroš, J. 1995. Mean free path of molecules on molecular distillation. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 56(2), 39-50.
- Martinello, M., Hecker, G. ve del Carmen Pramparo, M. 2007. Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 60-64.
- Martins, P.F., Ito, V.M., Batistella, C.B. ve Maciel, M.R.W. 2006. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. *Separation and Purification Technology*, 48(1), 78-84.
- Meyer, F., Eggers, R., Oehlke, K., Harbaum-Piayda, B., Schwarz, K. ve Siddiqi, M.A. 2011. Application of short path distillation for recovery of polyphenols from deodorizer distillate. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(11), 1363-1374.
- O'Brien, R. D. 2004. *Fats and oils : formulating and processing for applications*, 2nd ed. CRC Press LLC, 680 p.
- Olli, J.J., Breivik, H. ve Thorstad, O. 2013. Removal of persistent organic pollutants in fish oils using short-path distillation with a working fluid. *Chemosphere*, 92(3), 273-278.

- Perry, R.H. ve Green, D.W. 1997. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7th Edition, McGraw-Hill Professional.
- Rose, A. ve Supina, W.R. 1961. Vapor Pressure and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Esters of the Common Saturated Normal Fatty Acids. Journal of Chemical and Engineering Data, 6(2), 173-179.
- Rossi, P.C., del Carmen Pramparo, M., Gaich, M.C., Grosso, N.R. ve Nepote, V. 2011. Optimization of molecular distillation to concentrate ethyl esters of eicosapentaenoic (20 : 5 ω -3) and docosahexaenoic acids (22 : 6 ω -3) using simplified phenomenological modeling. Journal of the Science of Food and Agriculture, 91(8), 1452-1458.
- Scott, T.A., Macmillan, D. ve Melvin, E.H. 1952. Vapor pressures and distillation of methyl esters of some fatty acids. Industrial & Engineering Chemistry, 44(1), 172-175.
- Shao, P., Jiang, S.T. ve Ying, Y.J. 2007. Optimization of molecular distillation for recovery of tocopherol from rapeseed oil deodorizer distillate using response surface and artificial neural network models. Food and Bioproducts Processing, 85(2), 85–92.
- Shi, J., Posada, L.R., Kakuda, Y. ve Xue, S.J. 2007. Molecular distillation of palm oil distillates: Evaporation rates, relative volatility, and distribution coefficients of tocotrienols and other minor components. Separation Science and Technology, 42(14), 3029-3048.
- Smith, J.M., Van Ness, H.C. ve Abbott, M.M. 2005. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 7th ed., McGraw Hill Higher Education, 817 p.
- Sun, H., Wiesenborn, D., Tostenson, K., Gillespie, J. ve Rayas-Duarte, P. 1997. Fractionation of squalene from amaranth seed oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, 74(4), 413–418.
- Terés, S., Barceló-Coblijn, G., Benet, M., Álvarez, R., Bressani, R., Halver, J.E. ve Escribá, P.V. 2008. Oleic acid content is responsible for the reduction in blood pressure induced by olive oil. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 105(37), 13811-13816.
- Tovar, L.P., Pinto, G.M.F., Maciel, M.R.W., Batistella, C.B. ve Maciel Filho, R. 2011. Short- path-distillation process of lemongrass essential oil: Physicochemical characterization and assessment quality of the distillate and the residue products. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50(13), 8185-8194.

Türk Gıda Kodeksi. 2010. Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği. Tebliğ No:2010/35.

Türk Gıda Kodeksi. 2012. Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliği. Tebliğ No:2012/29.

Vlacha, M., Giannakas, A., Katapodis, P., Stamatis, H., Ladavos, A. ve Barkoula, N.M. 2016. On the efficiency of oleic acid as plasticizer of chitosan/clay nanocomposites and its role on thermo-mechanical, barrier and antimicrobial properties – Comparison with glycerol. Food Hydrocolloids, 57, 10-19.

Wagner, W. 1973. New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations. Cryogenics, 13(8), 470-482.

Wang, Y., Zhao, M., Song, K., Wang, L., Han, X., Tang, S. ve Wang, Y. 2010. Separation of diacylglycerols from enzymatically hydrolyzed soybean oil by molecular distillation. Separation and Purification Technology 75(2), 114-120.

Watkins, S. M. ve German, J. B. 2008. Unsaturated Fatty Acids, In: Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology. Akoh, C.C. ve Min, D.B (eds.), 3rd ed., CRC Press LLC, 528-529.

Wu, W., Wang, C. ve Zheng, J. 2012. Optimization of deacidification of low-calorie cocoa butter by molecular distillation. LWT-Food Science and Technology, 46(2), 563-570.

Xu, X., Jacobsen, C., Nielsen, N.S., Heinrich, M.T. ve Zhou, D. 2002. Purification and deodorization of structured lipids by short path distillation. European Journal of Lipid Science and Technology, 104(11), 745-755.

Xu, S., Wang, J., Xu, S. ve Wang, S. 2003. Purification of Octacosanol by Agitated Short- Path Distillation. Chinese J. Chem. Eng., 11(4), 480-482.

Yuan, W., Hansen, A.C. ve Zhang, Q. 2005. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. Fuel, 84(7-8), 943–950.

Zhang, G.Y., Liu, J. ve Liu, Y.F. 2013. Concentration of omega- 3 polyunsaturated fatty acids from oil of Schizochytrium limacinum by molecular distillation: Optimization of technological conditions. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(10), 3918-3925.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Onur KETENOĞLU
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 07.09.1986
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Mehmet Emin Resulzade Anadolu Lisesi (2004)
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü (2008)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (Ağustos 2010)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Araştırma Görevlisi - Ankara Üniversitesi (2009-2016)

Ziyaretçi Araştırmacı - Università degli Studi di Teramo, Facoltà Di Bioscienze E Tecnologie Agro-Alimentari E Ambientali, İtalya (Haziran 2015-Ekim 2015)

Yayınlar (SCI)

Gelmez, B., **Ketenoglu, O.**, Yavuz, H., Tekin, A. 2016. Removal of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) and mineral oil from crude hazelnut skin oil using molecular distillation–multiobjective optimization for DEHP and tocopherol. European Journal of Lipid Science and Technology, 118, doi.10.1002/ejlt.201600001.

Ketenoglu, O., Tekin, A. 2015. Applications of Molecular Distillation Technique in Food Products. Italian Journal of Food Science, 27(3):277-281. doi. 10.14674/1120-1770/IJFS.V269

Ketenoglu, O., Mert, B., Tekin, A. 2014. Effects of microfluidized dietary fibers on stability properties of emulsions. Journal of Texture Studies, 45(4):295-306. doi.10.1111/jtxs.12074

Hakemli Dergiler

Ketenoglu, O., Tekin, A. 2012. Bazı Bitkisel Liflerin Gıda Emülsiyonları Üzerine Etkileri (Effects of Some Vegetable Fibers on Food Emulsions). Akademik Gıda, 10(4):60-64.

Ketenoglu, O., Candoğan, K. 2011. Effect Of Low-Sodium Salt Utilization On Some Characteristics Of Ground Beef Patties, GIDA, 36(2): 63-69.

Ulusal Kongre Sunum

Erdoğan, M.N.K., Ketenoglu, **O., Tekin, A.** 2015. Kısmi Gliseridlerin Mayonezin Emülsiyon Stabilitesi ve Reolojisi Üzerine Etkisi. YABİTED II. Bitkisel Yağ Kongresi, 07-09 Mayıs 2015, Tekirdağ. (Oral)

Erdoğan, M.N.K., Şahin Özkan, K., **Ketenoglu, O., Ünal, G., Moldabay, A., Karabacak, B.Z., Yalçın, M. ve Tekin, A.** 2015. Doğal Ve Yapay Antioksidanların Rafine Ayçiçek Yağının Oksidatif Stabilitesi Üzerine Etkisi. YABİTED II. Bitkisel Yağ Kongresi, 07-09 Mayıs 2015, Tekirdağ.

Ketenoglu, O., Şahin, K., Tekin, A. 2012. Gıda Sanayiinde Vakumda Damıtma Teknikleri ve Uygulama Alanları (Vacuum Distillation in Food Industry). Türkiye 11. Gıda Kongresi, 10-12 Ekim 2012, Hatay, Türkiye. (Oral).

Ketenoglu, O., Şahin, K., Tekin, A. 2012. Kızartma Yağlarının Kalitesi Üzerine Etki Eden Faktörler, YABİTED 1.Bitkisel Yağ Kongresi, Nisan 2012, Adana, Türkiye.

Şahin, K., **Ketenoglu, O., Tekin, A.** 2012. Pirina ve Soya Yağlarının Kızartma Stabilitelerinin Karşılaştırılması, YABİTED 1.Bitkisel Yağ Kongresi, Nisan 2012, Adana, Türkiye.

Uluslararası Kongre Sunum

Ketenoglu, O., Erdogdu, F., Tekin, A. 2016. A Study on Determining Evaporation Conditions of Oleic Acid Using Molecular Distillation and Multiobjective Optimization. 14th Euro Fed Lipid Congress, 18-21 September 2016, Ghent, Belgium.

Altuntas, A. H., **Ketenoglu, O., Erdogdu, F., Tekin, A.** 2016. Multiobjective Optimization of Crude Hazelnut Oil Deacidification by Molecular Distillation. 14th Euro Fed Lipid Congress, 18-21 September 2016, Ghent, Belgium.

Sahin Ozkan, K., **Ketenoglu, O., Tekin, A.** 2014. Trans fatty acids history of Turkey. 2nd International Congress on Food Technology, 05-07 November 2014, Kuşadası, Turkey. (Oral)

Erdogan, M.N.K., **Ketenoglu, O., Tekin, A.** 2014. Mono and Diglyceride Production by Transesterification of Refined Olive Oil. 12th Euro Fed Lipid Congress, 14-17 September 2014, Montpellier, France.

Ketenoglu, O., Sahin, K., Yasdag, T., Yorulmaz, A., Tekin, A. 2013. Comparison of Frying Stabilities of Olive Pomace Oil and Palm Olein. 11th Euro Fed Lipid Congress, 27-30 October 2013, Antalya, Turkey.

Sahin, K., **Ketenoglu, O.,** Yorulmaz, A., Tekin, A. 2013. Effects of Partial Glycerides, Squalen and Free Fatty Acids on Frying Stability of Olive Pomace Oil. 11th Euro Fed Lipid Congress, 27-30 October 2013, Antalya, Turkey.

Şahin, K., **Ketenoglu, O.,** Yorulmaz, A., Tekin, A. 2012. Effects of Different Distillation Conditions on Minor Compounds of Olive Pomace Oil. 10th Euro Fed Lipid Congress, 23-26 September 2012, Cracow, Poland.

Yaşdağ, T., **Ketenoglu, O.,** Tekin, A. ve Şahin, K. 2011. Frying Stability Assessment of Olive Pomace Oil in Comparison with Sunflower Oil. World Conference on Oilseed Processing, Fats & Oils Processing, Biofuels & Applications, Abstracts, June, 21-23, İzmir, Turkey. (Oral)

Turhan, S., Şahin, K., Şimşek, A., Yorulmaz, A., Tekin, A. ve **Ketenoglu, O.** 2011. Triacylglycerol Structures of Hazelnut Oils. World Conference on Oilseed Processing, Fats & Oils Processing, Biofuels & Applications, Abstracts, June, 21-23, İzmir, Turkey.

Ketenoglu, O., Mert B. and Tekin A. 2010. Usage of dietary nano fibers in food emulsions, 1st International Congress on Food Technology, 03-06 November 2010, Antalya, Turkey. (Oral)

Ketenoglu, O., Mert B. and Tekin A. 2010. A research on emulsifying properties of nano fibers, 1st International Congress on Food Technology, 03-06 November 2010, Antalya, Turkey.

Çalışkan, T., Tekin A., Şahin, K., **Ketenoglu, O.** 2010. Effects of Batch Refining Procedures on the Isomer Formation and Oxidative Stability of Vegetable Oils. The 1st International Symposium on Traditional Foods From Adriatic to Caucasus, Tekirdağ.