

**HİNT YAĞINDAN DEĞERLİ KİMYASALLARIN  
ELDE EDİLMESİ**

Elif DEMİREL  
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Ağustos-2007

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 060209**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Elif Demirel'in "Hint Yağından Değerli Kimyasalların Elde Edilmesi"** başlıklı **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**ndaki, Yüksek Lisans Tezi 11.07.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<b>Adı-Soyadı</b>	<b>İmza</b>
<b>Üye (Tez Danışmanı)</b>	<b>: Yard.Doç.Dr. NEZİHE AZCAN</b>	.....
<b>Üye</b>	<b>: Prof. Dr. MUSTAFA KARA</b>	.....
<b>Üye</b>	<b>: Prof. Dr. A. TUNÇER ERCİYES</b>	.....

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun**  
..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **HİNT YAĞINDAN DEĞERLİ KİMYASALLARIN ELDE EDİLMESİ**

**Elif DEMİREL**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Yard.Doç.Dr. Nezihe AZCAN**

**2007, 102 sayfa**

Bu tezde, hint yağının kütlece %1 oranında katalizör ( $Pb_3O_4$ ) varlığında alkali füzyonu ile mikrodalga sentez ünitesinde sebasik asit ve 2-oktanol elde etmek için uygun NaOH/yağ oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi belirlenmiştir.

Çalışmalar sonucunda, 8:15 NaOH/yağ oranı, 240°C reaksiyon sıcaklığı ve 10 dakika reaksiyon süresi ile teorik verim bazında %30,7 2-oktanol ve %25,5 sebasik asit elde edilmiştir. Elde edilen 2-oktanol ve sebasik asidin saflıkları GC analizi ile belirlenmiş olup sebasik asidin asitlik indisi ve erime noktası tayin edilip standart değerlerle uygunluğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hint Yağı, Risinoleik Asit, 2-Oktanol, Sebasik Asit, Mikrodalga Sentez Ünitesi.

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **OBTAINING VALUABLE CHEMICALS FROM CASTOR OIL**

**Elif DEMİREL**

**Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemical Engineering Program**

**Supervisor: Asist.Prof.Dr. Nezihe AZCAN**

**2007, 102 pages**

In this thesis, suitable NaOH/oil ratio, reaction temperature and reaction time were determined in order to obtain high yields of 2-octanol and sebacic acid by alkaline fusion of castor oil in the presence of 1% catalyst ( $Pb_3O_4$ ) by mass using microwave synthesis unit.

As a result, 8:15 NaOH/oil ratio, 240°C reaction temperature and 10 minutes reaction time yielded 30,7% 2-octanol and 25,5% sebacic acid on the basis of their theoretical yields. Purities of 2-octanol and sebacic acid were determined by GC analysis and purity of sebacic acid was further assessed by its acid value and melting point and the results are in good agreement with the standard values.

**Keywords:** Castor Oil, Ricinoleic Acid, 2-Octanol, Sebacic Acid, Microwave Synthesis Unit

## TEŞEKKÜR

Tez süresi boyunca her konuda desteğini yanımda hissettiğim, çalışmalarımın en küçük ayrıntısına kadar titizlikle ilgilenen ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım, sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Nezihe AZCAN'a,

Deneysel çalışmalarım sırasında bana içtenlikle yardımcı olan arkadaşım Kimya Mühendisi Ayşegül DANIŞMAN'a,

105M289 no'lu "Yenilenebilir Kaynaklardan Değerli Kimyasalların Eldesi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi" başlıklı TÜBİTAK projesi kapsamında yapmış olduğum tez araştırmalarım boyunca burs desteğinden dolayı TÜBİTAK'a,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımcı olan laboratuvar teknisyeni Hediye ATSÜREN'e,

Tez süresi boyunca her an yanımda olan ve manevi desteğini bir an bile benden esirgemeyen eşim Ender'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Elif DEMİREL

Ağustos 2007

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b>	<b>1</b>
<b>2. HİNTYAĞI VE TÜREVLERİ</b>	<b>4</b>
2.1. Hintyağı Bitkisi ( <i>Ricinus communis</i> L.) ve Özellikleri .....	4
2.1.1. Hintyağı bitkisinin tarihçesi .....	4
2.1.2. Botanik özellikleri .....	5
2.1.3. Yetiştirildiği bölgeler .....	6
2.1.4. Hint yağı .....	7
2.1.5. Hint yağının ithalatı ve ihracatı.....	8
2.1.6. Hint yağının kullanım alanları .....	9
2.1.7. Hint yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	10
2.2. Hint Yağının Türevleri .....	12
2.2.1. Dehidrasyon .....	12
2.2.2. Sülfolama .....	13
2.2.3. Hidrojenleme .....	14
2.2.4. Alkoksilleme .....	14
2.2.5. Oksitleme .....	14
2.2.6. Piroliz .....	15
2.2.7. Alkali füzyonu .....	15
2.2.8. Hint yağının bazı türevleri .....	17
2.2.8.1. Sebasik asit .....	17
2.2.8.2. 2-Oktanöl .....	19

2.2.8.3.	2-Oktanon.....	20
2.3.	Sebasik Asit ve 2-oktanol Eldesiyle İlgili Yapılan Çalışmalar .....	22

### **3. KATI VE SIVI YAĞLAR** **25**

3.1.	Yenebilen Yağlar .....	26
3.2.	Endüstriyel Yağlar .....	27
3.3.	Yağ Asitleri .....	28
3.3.1.	Doymuş yağ asitleri .....	28
3.3.2.	Bir çift bağa sahip doymamış yağ asitleri .....	30
3.3.3.	Birden fazla çift bağa sahip doymamış yağ asitleri .....	30
3.3.4.	Diğer yağ asitleri .....	31
3.3.4.1.	Stearik asit .....	33
3.3.4.2.	Oleik asit .....	33
3.3.4.3.	Linoleik ve linolenik asitler .....	33
3.3.4.4.	Risinoleik asit .....	33
3.4.	Gliserol .....	34
3.4.1.	Yağa uygulanan analiz yöntemleri .....	35
3.4.1.1.	Yoğunluk .....	35
3.4.1.2.	Kırılma indisi tayini .....	35
3.4.1.3.	Asitlik indisi tayini .....	35
3.4.1.4.	İyot indisi tayini .....	35
3.4.1.5.	Sabunlaşma indisi tayini .....	36
3.4.1.6.	Peroksit indisi tayini .....	36
3.4.1.7.	Sabunlaşmayan madde miktarı tayini .....	36
3.4.1.8.	Hidroksil değeri tayini .....	36
3.4.1.9.	Viskozite .....	36
3.4.2.	Yağ bileşiklerini tanımlama yöntemleri .....	37
3.4.2.1.	İnce tabaka kromatografisi (İTK) .....	37
3.4.2.2.	Gaz kromatografisi (GC) .....	37
3.5.	Sabit Yağ Üretimi .....	38
3.5.1.	Ekstraksiyon .....	38
3.5.2.	Ham yağa uygulanan işlemler .....	39

<b>4. MİKRODALGA</b>	<b>42</b>
4.1. Mikrodalga'nın Tarihçesi .....	42
4.2. Mikrodalga Enerjisi .....	42
4.3. Mikrodalga Etkileri .....	45
4.3.1. Mikrodalga'nın ısı etkileri .....	46
4.3.1.1. Hızlı ısıtma .....	46
4.3.1.2. Hacimsel ısıtma .....	46
4.3.1.3. Fazla ısıtma .....	47
4.3.1.4. Sıcak bölgeler .....	47
4.3.1.5. Seçici ısıtma .....	48
4.3.1.6. Eş zamanlı soğutma .....	48
4.3.2. Mikrodalga'nın ısı olmayan (spesifik) etkileri .....	49
4.4. Enerji Absorplama Mekanizması .....	49
4.5. Organik Sentezlerde Kullanılan Mikrodalga Reaktörler .....	52
4.5.1. Tek bir noktadan ışın gönderen mikrodalga sistemi .....	53
4.5.2. Çoklu ışın gönderen mikrodalga sistemi .....	53
4.6. Mikrodalga'nın Organik Sentezlerdeki Uygulamaları .....	53
4.6.1. Geri soğutuculu sistemler .....	54
4.6.2. Basınçlı sistemler .....	55
4.6.3. Sürekli akımlı sistemler .....	55
4.7. Mikrodalga'nın Endüstriyel Uygulamaları .....	56
4.8. Mikrodalga İle Isıtmanın Avantajları .....	57
4.9. Mikrodalga Isıtma ile Yapılan Çalışmalar .....	57
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>61</b>
5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller, Kimyasal Maddeler ve Cihazlar .....	61
5.1.1. Materyal .....	61
5.1.2. Kimyasal maddeler .....	61
5.1.3. Kullanılan cihazlar .....	62
5.2. Deneysel Çalışma .....	63
5.2.1. Kullanılan hammaddenin özellikleri .....	63



5.2.1.1.	Nem tayini .....	63
5.2.1.2.	Hint yağı bitkisinden Soxhlet ile yağ ekstraksiyonu .....	64
5.2.2.	Hint yağının fiziksel özellikleri .....	64
5.2.2.1.	Bağıl yoğunluk tayini .....	64
5.2.2.2.	Kırılma indisi tayini .....	65
5.2.2.3.	Asitlik indisi tayini .....	65
5.2.2.4.	İyot indisi tayini .....	65
5.2.2.5.	Sabunlaşma indisi tayini .....	66
5.2.2.6.	Peroksit indisi tayini .....	66
5.2.2.7.	Sabunlaşmayan madde miktarı .....	67
5.2.2.8.	Hidroksil değeri tayini .....	67
5.2.2.9.	Viskozite tayini .....	68
5.2.3.	Hint yağının yağ asidi kompozisyonu .....	68
5.2.3.1.	Metilleme .....	69
5.2.4.	Hint yağının mikrodalga sentez ünitesinde reaksiyonlanması ...	69
5.2.4.1.	Mikrodalga koşulları .....	70
5.2.4.2.	Alkali ortamda parçalanma reaksiyonu .....	71
5.2.4.3.	Katı ürün karışımından sebasik asitin saflaştırılması .....	73
5.2.5.	Sebasik asit ve 2-oktanolü tanımlama ve saflığını belirleme yöntemleri .....	74
5.2.5.1.	İnce tabaka kromatografisi (İTK) .....	74
5.2.5.2.	Gaz kromatografisi (GC) .....	74
5.2.5.3.	Asitlik indisi tayini .....	75
5.2.5.4.	Erime noktası tayini .....	76
<b>6.</b>	<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR</b>	<b>77</b>
6.1.	Hammaddenin Özellikleri .....	77
6.1.1.	Nem tayini .....	77
6.1.2.	Hint yağı bitkisinden yağ ekstraksiyonu .....	77
6.1.3.	Hint yağının fiziksel özellikleri .....	77
6.1.4.	Hint yağının yağ asidi kompozisyonu .....	77
6.2.	Hint Yağının Parçalanma Reaksiyonları .....	80

6.2.1.	2-oktanol verimi ve saflığının belirlenmesi .....	80
6.2.2.	Sebasik asit verimi ve saflığının belirlenmesi .....	83
6.2.3.	Sebasik asidin tanımlanması ve saflığının belirlenmesi .....	86
6.2.3.1.	Sebasik asidin ITK analizi ile tanımlanması .....	86
6.2.3.2.	Sebasik asidin GC analizi ile tanımlanması .....	87
6.2.3.3.	Asitlik indisinin belirlenmesi .....	87
6.2.3.4.	Erime noktasının belirlenmesi .....	88
<b>7.</b>	<b>TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER</b>	<b>89</b>
	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>97</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Hint yağının yağ asidi bileşimi .....	11
2.2. Dehidrasyon reaksiyon mekanizması.....	13
2.3. Sabunlaşma reaksiyonu.....	16
2.4. Risinoleik asitten sebasik asit ve 2-oktanolün oluşum mekanizması.....	17
2.5. Sebasik asit molekülünün yapısı .....	18
2.6. 2-oktanolün molekül yapısı.....	19
2.7. 2-oktanonun molekül yapısı.....	20
2.8. Hint yağı ve türevlerinin kullanım alanları .....	21
3.1. Trigliserit oluşum denklemi .....	25
3.2. Hint yağının içerdiği temel yağ asitleri.....	34
3.3. Ham hint yağı üretimi .....	40
4.1. Salınım yapan elektrik alanla sıralanmaya yönelen dipolar moleküller .....	44
4.2. Çözelti içindeki yüklü partiküllerin uygulanan elektrik alanla hareketi .....	44
4.3. Klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma için farklı ısıtma mekanizmaları.....	50
4.4. Mikrodalga ünitesi .....	52
5.1. Metilleme reaksiyonu.....	69
5.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan sistem .....	70
5.3. Mikrodalga çalışma programı .....	71
5.4. Reaksiyon akım şeması .....	72
5.5. Ayırma ve saflaştırma işlemleri akım şeması .....	73
6.1. Hint yağının İTK sonucu ( $R_f=0,21$ ) .....	78
6.2. Hint yağı metil esterlerinin GC kromatogramı .....	79
6.3. Sebasik asidin İTK sonucu ( $R_f=0,78$ ) .....	86
6.4. Deneysel çalışma sonucu elde edilen sebasik asidin kromatogramı.....	87
7.1. 2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asit verimlerinin NaOH/yağ oranını ile değişimi.....	91
7.2. 2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asit verimlerinin sıcaklık ile değişimi .....	93
7.3. Sıvı ve katı ürün veriminin reaksiyon süresi ile değişimi.....	94

## ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Hint yağının dünyadaki üretim hacmi.....	6
2.2. Hint yağının ithalat değerleri .....	8
2.3. Hint yağının ihracat değerleri.....	8
2.4. Hint yağının fiziksel özellikleri.....	11
2.5. Hint yağının yağ asidi kompozisyonu.....	12
2.6. Sebasik asidin bazı fiziksel özellikleri .....	18
2.7. Sebasik asidin yıllara göre ithalat değerleri .....	19
2.8. 2-Oktanölün bazı fiziksel özellikleri.....	20
2.9. 2-Oktanonun bazı fiziksel özellikleri .....	20
2.10. Sebasik asit ve 2-oktanölün eldesiyle ilgili yapılan çalışmaların koşulları.....	24
3.1. Bazı bitkilerin ortalama yağ verimleri .....	26
3.2. Bazı yağların yemeklik olarak kullanımı dışındaki kullanım oranları.....	27
3.3. Yağların kullanıldığı endüstriler .....	28
3.4. Doymuş yağ asitleri .....	29
3.5. Bazı önemli tek çift bağa sahip yağ asitleri .....	30
3.6. Bazı önemli tek çift bağa sahip yağ asitleri .....	31
3.7. Ender görülen bazı yağ asitleri.....	32
4.1. Bazı çözücülerin kayıp faktörleri ( $\tan\delta$ ).....	46
4.2. Oda sıcaklığında bulunan 50 mL hacmindeki çözücülerin 560 W gücü ile 1 dak. boyunca mikrodalga ile ısıtılması sonucunda ulaşılan sıcaklık değerleri.....	51
4.3. 720 W güç, 2,45 GHz frekansındaki mikrodalga ve klasik ısıtma yöntemiyle yapılan çalışmalar .....	54
4.4. Mikrodalga ısıtma ile gerçekleştirilen bazı çalışmaların koşulları .....	59
5.1. İnce tabaka kromatografisi analiz koşulları .....	74
5.2. Hint yağı metil esterleri ve reaksiyon sonucu oluşan kimyasallar için GC koşulları.....	75
6.1. Hint yağının fiziksel özellikleri.....	78
6.2. Hint yağının GC analizi ile belirlenen yağ asidi kompozisyonu.....	79

6.3. NaOH/yağ oranının 2-oktanol ve 2-oktanon verimine etkisi.....	81
6.4. Sıcaklığın 2-oktanol ve 2-oktanon verimine etkisi .....	81
6.5. Sürenin 2-oktanol ve 2-oktanon verimine etkisi .....	82
6.6. Sürenin 2-oktanol ve 2-oktanon verimine etkisi .....	83
6.7. NaOH/yağ oranının sebasik asit verimine etkisi.....	84
6.8. Sıcaklığın sebasik asit verimine etkisi .....	85
6.9. Reaksiyon süresinin sebasik asit verimine etkisi .....	85
6.10. Sebasik asit numunelerinin asitlik indisi.....	88
6.11. Sebasik asit numunelerinin erime noktaları .....	88
7.1. Hint yağının fiziksel özellikleri (deneysel ve literatür).....	89
7.2. Hint yağının yağ asidi kompozisyonu (deneysel ve literatür).....	90
7.3. 2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asit verimlerinin NaOH/yağ oranını ile değişimi .....	91
7.4. 2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asit verimlerinin sıcaklık ile değişimi .....	92
7.5. 2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asit veriminin reaksiyon süresi ile değişimi .....	94
7.6. Sebasik asit numunelerinin asitlik indisi.....	95
7.7. Sebasik asit numunelerinin erime noktaları .....	95

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T.U.İ.K.	: Türkiye İstatistik Kurumu
TÜBİTAK	: Türkiye Bilim Teknik Araştırma Kurumu
ITK	: İnce Tabaka Kromatografisi
GC	: Gaz Kromatografisi
IR	: Infra-red (Kızıl ötesi)

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Katı ve sıvı yağlar birbirinden farklı çeşitlerdeki bitkisel ve hayvansal kaynaklıdır. Bitkisel kaynaklı yağlara soya, palmiye, kolza ve ayçiçeği yağı örnek olarak verilebilir. Dünyada, 1998 yılında üretilen yaklaşık 101 milyon ton katı ve sıvı yağ insan besinlerinde kullanılmıştır. Endüstride kullanılacak kimyasalları üretmek için kalan miktar ise 14 milyon ton olarak belirlenmiştir. Son yıllarda üretilen değerli kimyasal miktarı yıllık %3 oranında artmakla beraber bu miktarın kısa ve uzun vadede daha da artacağı tahmin edilmektedir (Hill 2000).

Yağ asidi içeriği yağın kullanım alanını belirlemektedir. Hindistan cevizi ve palmiye çekirdeği yağları (laurik yağlar) kısa ya da orta uzunluktaki zincir yapısıyla (temel olarak 12 ve 14 karbon; C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>) deterjan ve kozmetik endüstrilerinde kullanılan yüzey aktif maddelerinin üretilmesi için oldukça uygundur. Palmiye, soya, kolza ve ayçiçeği gibi bitkisel kaynaklı yağlar ile içyağı gibi hayvansal kaynaklı yağlar uzun zincir yapılarından dolayı (C<sub>18</sub>, doymuş ve doymamış) polimer uygulamalarında ve yağlayıcılarda kullanılmaktadır. Ekolojik ve toksikolojik araştırmaların sonuçlarına göre, yenilenebilen kaynaklardan üretilen maddeler petrokimya kökenli maddelere kıyasla çevreye daha az zarar verir ve bu da maliyet ve performans kadar yeni bir ürünün üretilmesinde önemli bir ölçüttür (Hill 2000). Son yıllarda, bitkisel yağların ilaç, gıda ve kimya endüstrilerinde kullanılabilen yüksek kalite ve saflıktaki ürünlere dönüşüm proseslerine olan ilgi oldukça artmıştır (Ndiaye ve ark. 2005).

Kimyasal açıdan, trigliseritler iki reaktif bölüme sahiptir; doymamış yağ asidi zincirindeki çift bağ ve tüm yağ asidi zincirindeki asit grubu. Alkil zinciri ya da çift bağ değişimini içeren değerli kimyasalların oluşum reaksiyonunun %10'dan az olmasına rağmen, trigliseritlerden farklı türevlerin üretimi, karboksil grubunda (>%90) gerçekleşmektedir. Daha farklı kimyasalların oluşumu için katı ve sıvı yağların yağ asidi metil esterleri, yağ asitleri, gliserol ve yağ asidi alkollerine parçalanması gerekmektedir (Hill 2000).

Hint yağı bitkisi, Türkiye bitkisi olmayıp ülkemizde deneme sahalarında ve bitkinin genel görünüşünden dolayı park ve bahçeleri süslemek amacıyla

yetiştirilmektedir. Vatanı Hindistan olan yenemeyen bir yağlı tohum bitkisidir ve %45 oranında yağ içermektedir (Das ve ark. 1989; Austin 1984).

Hint yağı, *Ricinus communis* bitkisi tohumlarından elde edilen viskoz bir sıvıdır. Bileşiminde %90 oranında risinoleik asit içermektedir. Risinoleik asit molekülünde bir tane “OH” grubu bulunmaktadır. Bu fonksiyonel grup çeşitli kimyasal reaksiyonlara olanak sağladığı için hint yağının da teknolojik önemini arttırmaktadır (Erciyes ve ark. 1991).

1997–2006 yılları arasında hint yağı ithalatının 1062–2075 ton değerleri arasında olduğu tespit edilmiş olup her yıl belli miktarlarda ithalatın gerçekleşmesi bu yağın kullanım sürekliliğini göstermektedir (T.U.İ.K. 2007).

Hint yağı ve bu yağdan elde edilen değerli maddeler ülkemizde kimyasal ürünlerin üretiminde hammadde veya ara madde olarak kullanılmakta ve ithalat yolu ile sağlanmaktadır. Hint yağı ve türevleri, yağlama, kaplama, naylon ve birçok endüstrinin organik ara maddesi gibi petrol endüstrisinden elde edilen ürünlere alternatif ürünler oluşturabilecek başlangıç maddeleri olarak kullanılabilir (Schneider ve ark. 2004).

Hint yağı, içerdiği yüksek orandaki risinoleik (12-hidroksi-cis-9-oktadekanoik) asidin varlığından dolayı hem işlenmeden hem de türevleri halinde endüstride oldukça geniş kullanım alanına sahiptir (Lakshminarayana ve ark. 1984).

Hint yağı bir molekül içinde 3 tane fonksiyonel grup barındırır. Bunlar;

1. Esterifikasyona uygun olan karboksil grubu.
2. Hidrojenleme ve epoksitleme ile değiştirilebilen doymamışlık noktası (çift bağ).
3. Asetillenebilen ya da alkoksitlenebilen veya yarı-kuruyan bir yağ elde etmek için gerekli olan doymamışlığı artırabilmek için dehidrasyona maruz bırakılabilen hidroksil grubu.

Hidroksil grubu o kadar reaktif bir gruptur ki, daha kısa zincirli değerli ürünler elde edebilmek için molekül, yüksek sıcaklık pirolizi ya da kostik füzyonu ile o noktadan ayrılabilir.

Temel olarak hint yağının katalizör eşliğinde yüksek sıcaklıklarda yapısının bozundurulması (parçalanması) sonucunda değerli kimyasalların üretimi



gerçekleştirilmektedir (Ogunniyi 2006). Bu amaçla çeşitli katalizörler varlığında farklı kimyasallar elde etmek için dolgulu cam reaktör, silindirik dolgusuz reaktörler, dolgulu borsal reaktörler gibi farklı reaktörler kullanılmış olup her biri için ürün dağılımının birbirinden farklı olduğu gözlenmiştir (Das ve ark. 1989; Vasishtha ve ark. 1990). Bu reaktörlere ek olarak mikrodalga ısıtma, biyokütlenin, kömürün, yağın ve farklı organik atıkların pirolizini gerçekleştirmek amacıyla uygulanan oldukça yeni bir yöntemdir (Menendez ve ark. 2002). Bu yöntemde ürünler doğrudan ısıtılarak istenilen sıcaklığa çabuk ulaşıldığından reaksiyon süresi azalır, yan reaksiyon oluşumu ve dolayısıyla ürünün bozulması önlenmiş olur (Chemad ve Esveld 2001).

Bu çalışmanın amacı, endüstriyel yağlardan biri olan hint yağından, farklı endüstrilerde hammadde olarak kullanılan değerli kimyasalları (sebasik asit ve 2-oktanol) mikrodalga sentez sisteminde elde etmek ve uygun üretim parametrelerini (NaOH/yağ oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi) belirlemektir. Böylece ülkemizde üretilmeyen ve ithalat yoluyla sağlanan sebasik asit ve 2-oktanol daha kısa reaksiyon sürelerinde ve daha düşük sıcaklıklarda elde edilecektir.

## 2. HİNTYAĞI VE TÜREVLERİ

Bu bölümde hintyağı bitkisinin (*Ricinus communis* L.), tarihçesi, botanik özellikleri, yetiştirildiği bölgeler ve kullanım alanları hakkında bilgi verilmektedir. Ayrıca bitkiden elde edilen yağın ithalat değerleri, kullanım alanları, fiziksel ve kimyasal özellikleri (yağ asidi bileşimi) ve hint yağının çeşitli kimyasal modifikasyonları, türevleri, türevlerinin kullanım alanları ve kısa bir literatür özeti verilmektedir.

### 2.1. Hintyağı Bitkisi (*Ricinus communis* L.) ve Özellikleri

Hint yağı bitkisinin diğer bitkiler arasında gruplandırılması aşağıdaki gibidir (TÜBİTAK 2007).

Alem	: Plantae
Alt Alem	: Tracheobionta
Şube	: Magnoliophyta
Sınıf	: Magnoliopsida
Alt Sınıf	: Rosidae
Takım	: Euphorbiales
Familya	: Euphorbiaceae
Tür	: <i>Ricinus communis</i>

#### 2.1.1. Hintyağı bitkisinin tarihçesi

Bazı araştırmacılar hint yağının ana vatanının Tropik Afrika, bazıları Habeşistan ya da Mısır olduğunu, bazıları ise kökenin Tropiklerde, Güney Asya'da ya da Hindistan'da aranması gerektiğini söylemektedir (Scarpa ve Guerci 1982). Hint yağının kullanım alanlarının milattan önceki yıllara dayandığı bilinmektedir. *Ricinus Communis* bitkisi eskiden Mısırlılar tarafından ilaç hammaddesi olarak kullanılmıştır. Hintyağı bitkisi dünyanın birçok kısmında özellikle tropikal bölgelerde ve Akdeniz Bölgelerinde yetiştirilmektedir. Bitki, yapraklarının elin ayasına benzerliği nedeniyle eski Yunanlılar tarafından Kiki,

Romalılar tarafından ise Palma Kristi olarak adlandırılmıştır. Zamanla hint yağının diğer bitkisel yağlara göre (zeytinyağı gibi) kimyasal kompozisyonu açısından farklı karakterizasyona sahip olduğu ortaya çıkmıştır. 1800'li yılların ortalarında risinoleik asidin hint yağının temel yağ asidi olduğu belirlenmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalarda hint yağına müshil etkisini bu yağ asidinin kazandırdığı ortaya çıkmıştır (Gaginella ve ark. 1998).

Hint yağının kullanım alanları zamanla değişiklik göstermiştir. Altmış yıl öncesinde tıp alanında ve endüstride yağlayıcı olarak kullanılırken, günümüzde çeşitli türevlerine dönüştürülerek insanoğluna daha yararlı bir şekilde kullanılmaktadır (Klemczynska ve ark. 1997).

### **2.1.2. Botanik özellikleri**

Hintyağı bitkisinin pek çok türü vardır. Fakat genel olarak büyük tohumlu ağaç veya ağaççıklar ve küçük tohumlu otsu bitkiler olmak üzere iki büyük gruba ayrılabilirler (Baytop 1980). Bitki tropik bölgelerde 15 metre boya kadar ulaşabilir. Bitkinin yaprak şekli, renk, boyut ve tohum üzerindeki noktalar açısından birçok çeşitleri vardır (Tyler ve ark. 1976). Tohumlar elde edildiği ortam koşullarına göre büyük morfolojik değişiklikler göstermekle beraber (boyut ve renk açısından) 8–18 mm uzunluk ve 4–12 mm genişliğinde biraz yassı ve oval şekillidir. Kabuk kısmı sert, parlak, gri, kahve ve siyah renkli ya da siyah veya kahverengi lekelerle sahiptir (Baytop 1984). Kabuk oldukça ince ve çabuk kırılma özelliğine sahiptir. Eğer tohumlar iyi koşullarda saklanırsa çok az koku ve tada sahiptir. Kabuğun kırılması durumunda elde edilecek olan yağda ekşime ve bozulma meydana gelmektedir (Evans 2002). Bitki mahsulleri elle veya mekanik olarak verimi arttırmak için dönemde en fazla iki defa hasat edilmektedir (Cherry 2000). Hintyağı bitkisi tohumları oldukça toksiktir ve bir tanesi bile insan ölümlerine neden olabilir (Kirk-Othmer 1979).

Hintyağı tohumunun ekonomisini iyileştirmek için Hindistan'da son yıllarda birkaç tane yeni, erken olgunlaşan ve yağ verimi yüksek türler yetiştirilmektedir (Lakshminarayana ve ark. 1984).

### 2.1.3. Yetiştirildiği bölgeler

Hintyağı bitkisi çoğunlukla tropikal ülkelerde yetiştirilmekte olup, bitkinin değişen hava koşullarına karşı dayanıklı olduğu bilinmektedir. Yüksek yağ verimine sahip bitki genellikle 20–26°C sıcaklık aralığında düşük nemli bölgelerde yetişmektedir (Ogunniyi 2006). Hintyağı bitkisinin vatanı Hindistan olup halen Afrika, Güney Amerika, Uzak Doğu ve Akdeniz bölgesinde (İtalya, Yunanistan, Kuzey Afrika) yaygın olarak yetiştirilmektedir. Bitki tohumunun çok az bir kısmı ihraç edilmektedir (Evans 2002). Dünyada toplam hint yağı tohumu üretimi yaklaşık olarak 1.000.000 ton ve elde edilen hint yağı 500.000 ton olarak tahmin edilmektedir. Hint yağının başlıca üretici ülkeler tarafından 1990–2000 yılları arasındaki üretim hacmi Çizelge 2.1’de verilmektedir (Ogunniyi 2006).

Ülkemizde hintyağı bitkisi kolaylıkla yetiştiği ve tohumlarında da fazla miktarda yağ bulunduğu halde, tarımı yapılmamaktadır ve buna bağlı olarak hint yağı üretilmemektedir. Küçük tohumlu otsu türler süs bitkisi olarak yetiştirilmektedir. Türkiye’nin ihtiyacı ithalat yoluyla karşılanmaktadır (Baytop 1980). Ayrıca Güney Anadolu sahillerinde (Antalya, Antakya, Urfa) yabancı türlerine rastlanmakta olup elde edilen tohumlarda ortalama %50 sabit yağ bulunduğu saptanmıştır (Baytop 1984).

Çizelge 2.1. Hint yağının dünyadaki üretim hacmi

Üretici ülkeler	1990 x10 <sup>3</sup> ton	1991 x10 <sup>3</sup> ton	1992 x10 <sup>3</sup> ton	1993 x10 <sup>3</sup> ton	1994 x10 <sup>3</sup> ton	1995 x10 <sup>3</sup> ton	1996 x10 <sup>3</sup> ton	1997 x10 <sup>3</sup> ton	1998 x10 <sup>3</sup> ton	1999 x10 <sup>3</sup> ton	2000 x10 <sup>3</sup> ton
Hindistan	192	239	232	242	271	333	344	278	304	294	324
Çin	77	86	93	97	97	82	73	83	80	91	105
Brezilya	77	73	54	28	28	22	21	43	21	19	52
Tayland	18	18	19	18	16	14	10	9	9	7	5
AB	20	16	14	12	14	11	9	10	7	8	8
Diğerleri	54	52	49	41	20	21	22	19	20	23	23
Toplam	438	484	461	438	446	483	479	442	441	442	517

AB: Avrupa Birliği

#### 2.1.4. Hint yağı

Hintyağı bitkisi tohumları %50 civarında ham yağ, zehirli bir toksalbumin olan risin, risinin isimli bir alkaloid, steroller, E vitamini ve enzimler (lipaz) taşıyıcı ve alkolde kolaylıkla çözünür (Baytop 1980). Ricinus yağı, Palma Christi, Tangantangan yağı ve Neoloid olarak isimlendirilen hint yağı (Kirk-Othmer 1979), hint yağı bitkisinin tohumlarının ekstrakte edilmesi ile elde edilmekte olup, viskoz, soluk sarı renkte, uçucu olmayan, kötü tatlı, kurumayan bir yağdır. Diğer bitkisel yağlara kıyasla uzun raf ömrüne sahiptir ve yüksek sıcaklıklara ısıtılmadıkça bozulmaz (Ogunniyi 2006). Diğer tüm bitkisel yağlar gibi, her bir karboksil grubu uzun bir yağ asidi zinciri ile esterleşmiş gliserolden oluşan bir trigliserittir (Akpan ve ark. 2006). Hint yağının eşsiz kılan özelliği, yağın %87–90 oranında tek çift bağa sahip 18 karbonlu hidroksile bir yağ asidi olan risinoleik asit (cis-12-hidroksioktadek-9-enoik asit) içermesidir (Kirk-Othmer 1979). Yapısı oleik aside çok benzer, aralarındaki tek fark risinoleik asidin 12 numaralı karbona bağlı bir OH grubu taşımasıdır (Baytop 1980). Risinoleik asit trigliseridi olarak da adlandırılan hint yağı, hemen hemen saf madde olma özelliği ile doğada bulunan birkaç gliseritten biridir. Risinoleik asit sıvı bir yağ asidi olup alkol, aseton, eter ve kloroformda çözünmektedir (Keys 1976).

Hint yağının endüstrideki kullanım alanı oldukça geniştir (Kirk-Othmer 1979). Hint yağı boya, kaplama ve mürekkep endüstrilerinde uzun yıllardır kullanılmakta olup bir hammadde olarak birçok avantaja sahiptir. Kolayca bulunabildiği gibi oldukça ucuz ve çevre dostudur.

Piyasada iki çeşit hint yağı satılmaktadır; farmasötik ve endüstriyel derecelerde birinci, ikinci ve üçüncü kalitede olanları bulunmaktadır. Presle elde edilen ve çözücü ekstraksiyonuna maruz kalmayan hint yağı birinci derecedendir (Cherry 2000).

### 2.1.5. Hint yağının ithalatı ve ihracatı

Hint yağının son 10 yıllık ithalat değerleri Çizelge 2.2’de, ihracat değerleri ise Çizelge 2.3’de verilmektedir (T.U.İ.K. 2007).

Çizelge 2.2. Hint yağının ithalat değerleri

Yıllar	Miktar (kg)	Fiyat (\$)	Birim Fiyat (\$/kg)
1997	1061289	1035848	0,98
1998	948266	964533	1,02
1999	907009	974385	1,07
2000	1110645	1143566	1,03
2001	976384	785727	0,80
2002	1415419	1128067	0,79
2003	1603440	1714329	1,07
2004	1890540	2080461	1,10
2005	1923037	2015643	1,05
2006	2075050	1970587	0,95

Çizelge 2.3. Hint yağının ihracat değerleri

Yıllar	Miktar (kg)	Fiyat (\$)	Birim Fiyat (\$/kg)
1998	3700	2696	0,73
1999	600	957	1,59
2000	893	2078	2,32
2001	5900	5839	0,99
2002	19790	21250	1,07
2003	19146	24298	1,27
2004	44250	54211	1,22
2005	64616	78152	1,21

Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi, son 10 yıldır hint yağının ülkemize düzenli olarak ithalatı gerçekleşmekte ve bu da ülkemizde hint yağının kullanımının yaygın olduğunu göstermektedir.

Türkiye’de hint yağı üretilmemesine rağmen, Çizelge 2.3’de verilen Türkiye İstatistik Kurumu’ndan alınan bilgilere göre az da olsa ihracat yapılmaktadır. Burada Türkiye’nin, hint yağını ithal ettiği ülke ile ihracatını yaptığı ülke arasında aracı kurum olduğu tespit edilmiştir.

### **2.1.6. Hint yağının kullanım alanları**

Hint yağı bitkisi ortalama olarak %46–55 oranında yağ içeriğine sahiptir. Ancak içerdiği yağ asidi bileşiminden dolayı gıda sektöründe kullanılmayıp endüstriyel yağ grubunda olduğundan yağlı boyalar, vernikler, yer döşeme örtüleri ve greslerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Austin 1984).

Suya karşı dayanım özelliği sayesinde kaplama dokumalarında, koruyucu örtü veya maskelerde, yalıtımda, yiyecek kaplarında ve silah endüstrisinde kullanılmaktadır. Kötü koku ve tadına rağmen, birçok sentetik çiçek kokusunun ve meyve esanslarının (yasemin, kayısı, şeftali, erik, gül, limon, muz gibi) kaynağıdır. Bu maddelerin üretimi için kullanılan aroma ve kokular (esterler) hint yağının en önemli bileşeni olan risinoleik asitten elde edilmektedir. Hint yağı, sabun, mürekkep ve plastik yapımında, aydınlatmada, boya endüstrisinde ve tekstil endüstrilerinde ve bazı insektisitlerde kullanılmaktadır (Swern 1979b). Yağı uzaklaştırıldığında geriye kalan posa zehirli olduğundan toksinleri parçaladığı bilinen alkali veya buhar ile muamele edilmediği sürece hayvan yemi olarak kullanılamamaktadır (Johnson ve Fritz 1989).

Önceleri müşhil olarak kullanılmasına rağmen, zehirlenmelere yol açtığı için günümüzde kullanımı yasaklanmıştır. Tohumunda bulunan risin adlı zehirli maddenin varlığından dolayı tehlikeli olabildiği için Batı ülkelerinde müşhil olarak kullanılmamaktadır (Evans 2002).

İtalya’da bitkinin gövdesi gemilerde halat yapımında kullanılmakta olup Polonya-Doğu Afrika’da oltaların kullanım ömürlerini uzatmak için hint yağı ile muamele edilmektedir. Güneydoğu Afrika’da ve Brezilya’da ise hint yağı vernik ve tekstil endüstrilerinde yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Yağlayıcı madde

olarak kullanımı uçak motorlarında düşük sıcaklıklarda ve yükseklerdeki kararlılığı açısından oldukça elverişlidir. Ayrıca yağmurluk üretiminde de kullanım alanı oldukça geniştir (Scarpa ve Guerci 1982).

Bu kullanımları yanında yağın bazı yöntemlerle dönüşümleri yapılarak çeşitli türevleri halinde de kullanılmaktadır.

Risinoleik asidin içermiş olduğu hidroksil grubu ve çift bağ, yağa çok sayıda kimyasal reaksiyona girme şansı vermektedir. Hidroksil grubu reaktif olduğundan, molekül bu noktada yüksek sıcaklık pirolizi ve kostik füzyonu ile daha kısa zincir uzunluğundaki değerli ürünlere dönüşebilmektedir (Ogunniyi 2006). Hint yağının farklı ortam şartlarındaki pirolizi sonucunda, parfümeri, ilaç, polimer, boya ve daha birçok endüstride hammadde veya ara madde olarak kullanılabilir çeşitli ürünler elde edilmektedir (Vasishtha ve ark. 1990).

Hint yağı ve türevleri endüstride çok fazla kullanım alanına sahip olup her gün yenileri keşfedilmektedir. Hint yağının ana bileşiği olan ve bir çift bağ içeren risinoleik asidin içermiş olduğu OH grubu uzaklaştırıldığında ikinci çift bağ konjüge yapıda oluşmaktadır. Dolayısıyla bu yapıya sahip yağ asitleri çok çabuk kuruma özelliğini kazanmış olduğundan suyu uzaklaştırılmış hint yağı (dehidrate hint yağı) boya ve vernik üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Erciyes ve ark. 1991).

#### **2.1.7. Hint yağının fiziksel ve kimyasal (yağ asidi kompozisyonu) özellikleri**

Hint yağının yaklaşık %90'ını, risinoleik asit  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}]$  olarak bilinen bir yağ asidi oluşturur. Ayrıca tohum, yağda bulunmayan fakat oldukça toksik olan alkaloid risinini (risidin,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ , 201,5°C erime noktasına sahip, su, alkol, kloroform ve eterde az çözünür) ve lektin olan risini (beyaz toz, %10'luk sodyum klorür çözeltisinde çözünür) içermektedir. Risin bilinen en toksik maddelerden olup ölümcül zehirlenmelere yol açmaktadır (Keys 1976; Wyk ve ark. 1977).

Yağın asit değeri, bitkinin yaşıyla, zarar görmüş tohumların kullanılmasından, yanlış ekstraksiyon ve uzun süreyle depolama ile artmaktadır (Evans 2002).

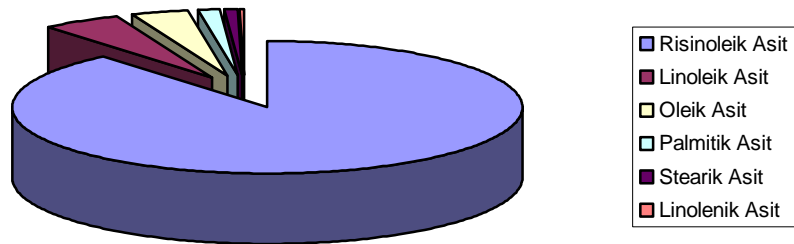


Hintyağının fiziksel özellikleri Çizelge 2.4’de verilmektedir (Kirk-Othmer 1979).

Çizelge 2.4. Hint yağının fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellik	Değer
Asitlik indisi (maksimum)	2,0
Hidroksil değeri	160–168
Sabunlaşma indisi	176–184
Sabunlaşmayan madde miktarı (maksimum, %)	0,7
İyot indisi	84–88
Peroksit değeri	<5
Kırılma indisi (25°C)	1,4764–1,4778
Bağıl yoğunluk (25/25°C)	0,957–0,961
Viskozite (25°C) (cm <sup>2</sup> /s=stokes)	6,5–8,0

Hintyağının yağ asidi kompozisyonu ve Şekil 2.1 ve Çizelge 2.5’de verilmektedir.



Şekil 2.1. Hint yağının yağ asidi bileşimi

Çizelge 2.5. Hint yağının yağ asidi kompozisyonu

Yağ Asidi	Hint Yağı			
	(Ogunniyi 2006)	(Oliveira ve ark. 2005)	(Lima ve ark. 2004)	(Schneider ve ark. 2004)
<b>Risinoleik Asit (C18:1-OH)</b>	89,0	88,9	88,0	88,2
<b>Linoleik Asit (C18:2)</b>	4,2	4,9	2,0	4,9
<b>Oleik Asit (C18:1)</b>	3,0	3,5	5,0	3,8
<b>Palmitik Asit (C16:0)</b>	1,0	1,4	2,0	1,4
<b>Stearik Asit (C18:0)</b>	1,0	0,9	3,0	0,9
<b>Dihidroksistearik Asit</b>	0,7	-	-	-
<b>Araşidik Asit (C20:0)</b>	0,3	-	-	-
<b>Linolenik Asit (C18:3)</b>	0,3	0,3	-	0,3
<b>Σ Doymuş Yağ Asitleri</b>	2,3	2,3	5,0	2,3
<b>Σ Doymamış Yağ Asitleri</b>	97,2	97,6	95,0	97,2
<b>Σ Yağ Asitleri</b>	99,5	99,9	100,0	99,5

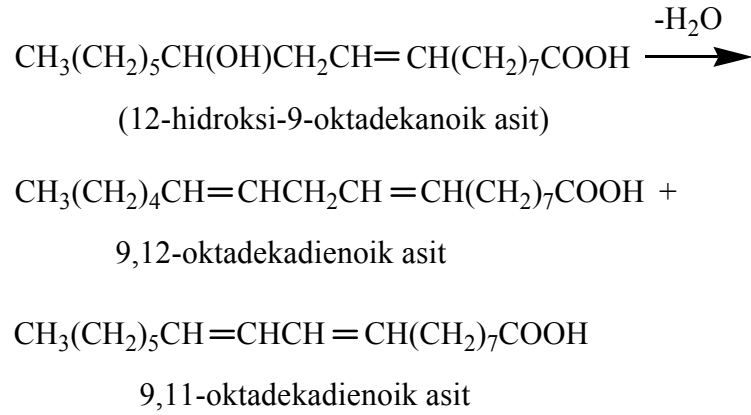
## 2.2. Hint Yağının Türevleri

Hint yağı, birçok karmaşık organik maddenin üretimi için kullanılan endüstriyel bir hammaddedir. Hint yağını çeşitli kimyasal maddelere dönüştürmek için kullanılan temel işlemler; dehidrasyon, sülfonasyon, hidrojenasyon, alkoksilasyon, oksidasyon, alkali füzyonu, piroliz ve daha karmaşık olan birçok reaksiyonu içerir (Kirk-Othmer 1979).

### 2.2.1. Dehidrasyon

Dehidrasyon işlemi hint yağını, yağla yapılan kaplamaların özelliklerini iyileştiren kuruyan bir yağa dönüştürür (Trevino ve Trumbo 2002). Dehidrasyon reaksiyonuyla hint yağı tung yağı gibi konjuge asit yağına dönüşür veya asidi zincirinde yeni bir çift bağ oluşturur. Dehydrate hint yağı genellikle kaplama

endüstrisinde kullanılmakta olup çabuk kuruma, mükemmel renk kalıcılığı, kaplamalarda suya karşı iyi dayanım gibi özelliklere sahiptir (Tallent ve Sumrell 1974). Dehidrasyon reaksiyonunda, 12-hidroksil grubu, yeni bir çift bağ oluşturmak üzere yakınındaki hidrojen atomuyla giderilir ve su açığa çıkar. Reaksiyonun ileri safhaları konjuge ve konjuge olmayan linoleik asit izomerlerini oluşturur. Reaksiyon 188 J/mol aktivasyon enerjisine sahip birinci dereceden bir reaksiyondur. Ticari dehidrate hint yağı analizinde, katalizör olarak sülfürik asit kullanıldığında, 9,11 pozisyonundaki linoleik asit çift bağlarının %30'unun konjuge edildiği görülmüştür. En yaygın kullanılan katalizörler sülfürik asit ve sülfürik asidin asit tuzları, oksitler ve aktive edilmiş kildir. Tipik bir süreçte, hint yağı vakum altında 230–280°C'ye ısıtılır ve belirli bir akış hızında ortama %3–5 oranında seyreltik sülfürik asit eklenir. Dehidrate hint yağı sarı olmayan film oluşumuyla, mükemmel renk kalıcılığıyla, esnekliğiyle ve koruyucu kaplamalarda yüzeylere yapışmasıyla bilinir (Kirk-Othmer 1979). Dehidrasyon reaksiyonunun mekanizması Şekil 2.2'de verilmektedir (Kabasakal 1995).



Şekil 2.2. Dehidrasyon reaksiyon mekanizması

### 2.2.2. Sülfolama

Sülfone hint yağı, hint yağının en eski türevlerinden biridir. Sülfone hint yağını elde etmek için kullanılan metotta, hint yağına birkaç saat boyunca konsantre sülfürik asit eklenir ve sıcaklığı 25–30°C'de tutmak için ortam soğutulur. Daha sonra fazla asidi ortamdan uzaklaştırmak için yıkama yapılır ve

sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, amonyak çözeltileri ya da etanolamin gibi bir amin ile nötralizasyon işlemi gerçekleştirilir. Oluşan ürün tekstil endüstrisinde iplik ıslatmada ve parlak bir renk elde etmek için boya ajanı olarak kullanılır (Kirk-Othmer 1979). Ürün ayrıca deri sanayinde de kullanılmaktadır (Baytop 1980).

### **2.2.3. Hidrojenleme**

Hidrojene hint yağı, yaygın olarak kullanılan yağlama yağlarının üretiminde kullanılır. Nikel katalizörlüğünde 140°C’de gerçekleşen hidrojenasyon reaksiyonu sonucunda 12-hidroksistearat (donma noktası 86°C) oluşmaktadır. Oluşan sentetik mumsu yapı mum, cila, kozmetik ve kâğıt kaplama endüstrilerinde ticari olarak kullanılmaktadır (Kirk-Othmer 1979).

### **2.2.4. Alkoksilleme**

Etilen oksit ve propilen oksit, farklı çeşitlerde polioksialkilen türevleri oluşturmak amacıyla hint yağının hidroksil grubuyla reaksiyona girerler. Reaksiyon, 120–180°C’de ve 0–405 kPa (0–4 atm) basınçta sodyum hidroksit gibi alkali bir katalizör varlığında gerçekleşmektedir. Hint yağının etoksile türevleri ve hidrojene hint yağı farklı derecelerde hidrofobik-hidrofilik özelliklere sahip iyonik olmayan yüzey aktif maddeleridir. Bu ürünler ayrıca deterjanlarda, yağlama yağlarında, hidrolik akışkanlarda, tekstil ürünlerinde ve naylon halı ve elbiselerde antistatik ajan olarak kullanılmaktadır (Kirk-Othmer 1979).

### **2.2.5. Oksitleme**

Okside hint yağları, hint yağının 80–30°C ‘de hava veya oksijen ile katalizörlü ya da katalizörsüz ortamda oksidasyonu ile oluşan viskoz yağlardır. Okside hint yağları selülozik reçineler, poli (vinil bütiral), poliamit ve doğal ve sentetik lastik yapımında kullanılmaktadır (Kirk-Othmer 1979).

### 2.2.6. Piroliz

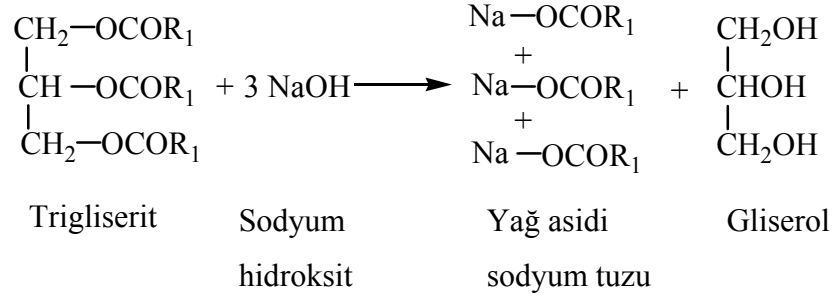
Hint yağıının 340–400°C’de gerçekleştirilen pirolizi ile risinolat molekülü hidroksil grubundan ayrılır ve heptaldehit ve ündesilenik asit oluşur (Kirk-Othmer 1979). Bunun için hint yağı, risinoleik asidin metil esterini elde edebilmek için metillemeye tabi tutulur. Daha sonra metil risinolatın yaklaşık 500°C’ deki pirolizi ile parfümeri, ilaç ve polimer endüstrilerinde kullanılan heptaldehit ve metil ündesilanat elde edilir. Metil ündesilanat, ündesilenik asit eldesi için hidroliz edilir (Ogunniyi 2006).

### 2.2.7. Alkali füzyonu

Reaksiyon koşullarına bağlı olarak iki farklı ürün grubu oluşabilir. 180–200°C’de, bir mol sodyum ya da potasyum hidroksit kullanarak, metil hekzil keton ve 10-hidroksidekanoik asit oluşur. Bu reaksiyon, 1-oktanol ve 2-oktanol gibi birincil ya da ikincil alkollerle desteklenir ve metil risinolat kullanıldığında 10-hidroksidekanoik asit verimi oldukça yüksektir. 250–275°C’de bir mol risinolat ve iki mol alkali kullanıldığında ve daha kısa reaksiyon sürelerinde kapril alkol (2-oktanol) ve sebasik asit oluşur. Fazla alkali ile hidrojen de ürün olarak oluşmaktadır (Kirk-Othmer 1979). Bu işlem, hint yağıının alkali ile sabunlaştırılmasıyla risinoleik asit eldesi ve risinoleik asidin de kapril alkol (2-oktanol) ve sebasik asit oluşturmasıyla gerçekleşir (Ogunniyi 2006).

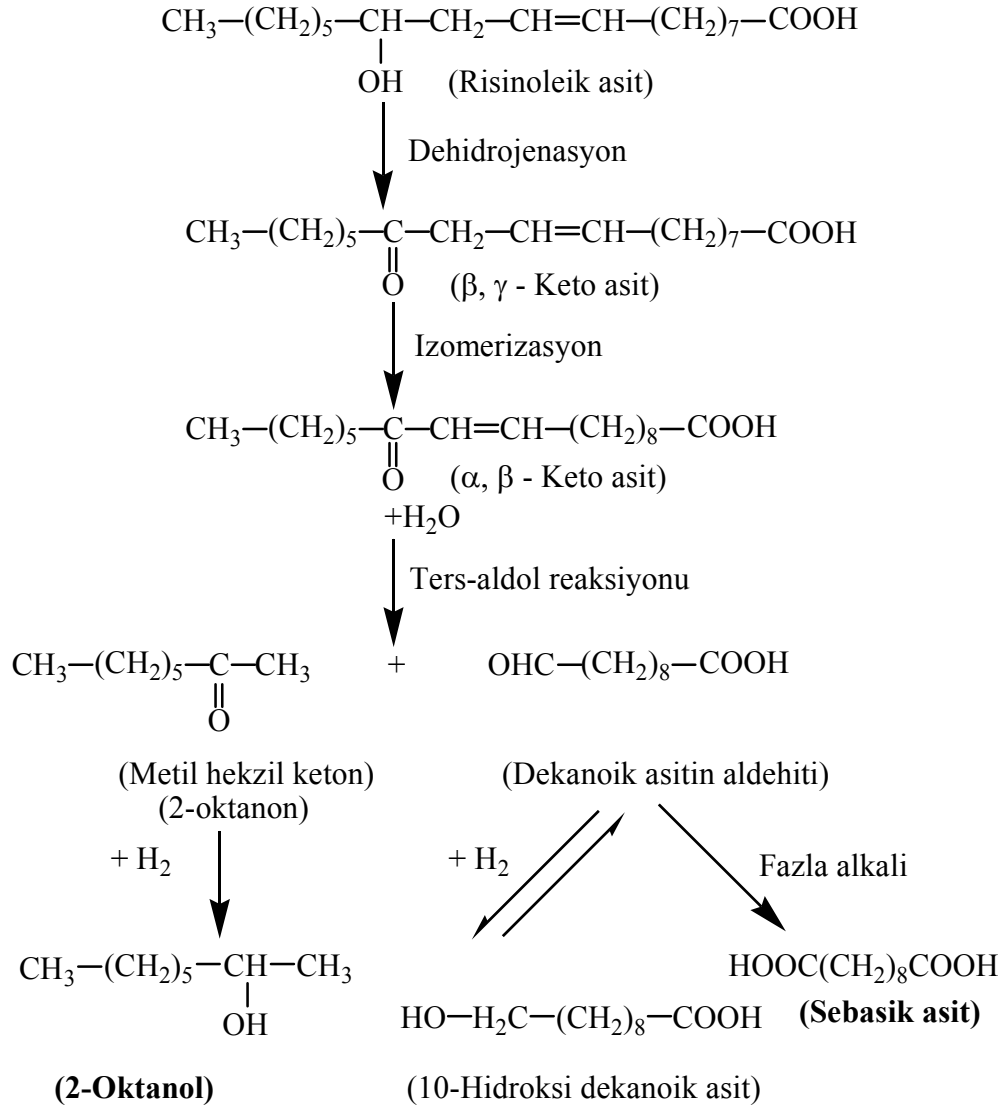
Reaksiyonu daha ayrıntılı olarak açıklamak gerekirse, alkali varlığındaki risinoleik asit,  $\beta$ - $\gamma$  doymamış-keto aside dönüşür ve bu madde de  $\alpha$ , $\beta$ -keto aside izomerize olur.  $\alpha$ , $\beta$ -keto asit, “ters aldol (retro-aldol füzyonu)” reaksiyonuna uğrayarak keton ve aldehit aside dönüşür. Bu ürünler birçok karmaşık seri reaksiyonunun başlangıcını oluşturmaktadır. Aldehit asidi iki şekilde reaksiyon verebilir: tersinmez bir reaksiyonla sebasik aside dönüşür veya risinoleik asitten hidrojen alır ve hem sistemde geri dönüşen hem de 10-hidroksi dekanoik asidi oluşturan  $\beta$ , $\alpha$ -keto aside dönüşür (Achaya 1971). Diğer bir tarafta ise, metil hekzil keton (2-oktanon), dehidrojenasyon reaksiyonunun ilk adımından bir mol hidrojen alır ve 2-oktanolü oluşturur (Vasishtha ve ark. 1990). Değerli kimyasalların reaksiyon mekanizması ayrıntılı olarak (yağın risinoleik asit sodyum tuzuna

(sodyum risinolat) parçalanması ve daha sonra risinoleik asidin değerli kimyasallara dönüşümü) Şekil 2.3 ve Şekil 2.4’de verilmektedir.



(R<sub>1</sub>= Risinoleik asit molekülü)

Şekil 2.3. Sabunlaşma reaksiyonu



Şekil 2.4. Risinoileik asitten sebasik asit ve 2-oktanolün oluşum mekanizması

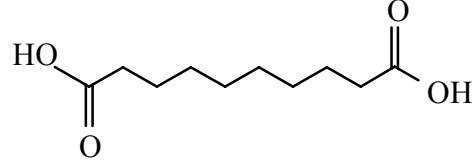
## 2.2.8. Hint yağının bazı türevleri

Hint yağının endüstride en yaygın olarak kullanılan türevlerinden bazıları veilmektedir.

### 2.2.8.1 Sebasik asit

Sebasik asit, 10 karbonlu bir dikarboksilik asit olup hint yağının alkali eşliğinde yüksek sıcaklıklara (250°C civarında) ısıtılması ile (kostik oksidasyonu

reaksiyonu) elde edilmektedir (Ogunniyi 2006). Beyaz toz halindedir. Sebasit asit molekülünün yapısı Şekil 2.5’de verilmektedir.



Şekil 2.5. Sebasik asit molekülünün yapısı

Sebasik asit ve heksametilen diizosiyanat, kondenzasyon polimerizasyonu reaksiyonuna uğrayarak naylon-6,10 oluşturmaktadır. Ayrıca sebasik asit esterleri, vinil reçinelerin üretimi için plastikleştirici olarak, jet yağı ve yanma motorlarında yağlayıcı olarak kullanılan dioktil sebasat üretiminde kullanılmaktadır (Kirk-Othmer 1979). Ayrıca mum yapımında kullanılmaktadır (Klemczynska ve ark. 1997). Sebasik asidin fiziksel özelliklerinden bazıları Çizelge 2.6’da verilmektedir (Anonim 2007a).

Çizelge 2.6. Sebasik asidin bazı fiziksel özellikleri

<b>Asit Değeri (Maksimum)</b>	<b>Gardner Rengi (Maksimum)</b>	<b>Erime Noktası (°C)</b>	<b>Özgül Kütle (25/25°C)</b>
552	Beyaz	132	0,970

Sebasik asit ve türevlerinin 1998–2006 yılları arasındaki ithalat değerleri Çizelge 2.7’de verilmektedir (T.U.İ.K. 2007).



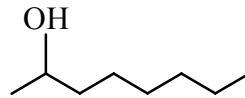
Çizelge 2.7. Sebasik asidin yıllara göre ithalat değerleri

Yıllar	Miktar (kg)	Fiyat (\$)	Birim Fiyat (\$/kg)
1998	41580	355138	8,54
1999	46045	311975	6,77
2000	44245	183584	4,15
2001	33869	111865	3,30
2002	65510	118024	1,80
2003	31817	95974	3,02
2004	41080	132382	3,22
2005	37370	142622	3,82
2006	14268	74655	5,23

Çizelge 2.7’de görüldüğü gibi, 1998–2006 yılları arasında sebasik asit ithalatı 41.580–14.268 kg arasında değişmekte olup ülkemize her yıl düzenli olarak yüksek miktarlarda sebasik asit ithalatının gerçekleşmesi bu maddeye olan ihtiyacın oldukça fazla olduğunu göstermektedir.

### 2.2.8.2 2-Oktanol

2-Oktanol (kapril alkol), 8 karbonlu basit bir alkol olup hint yağının alkali eşliğinde yüksek sıcaklıklara (250°C civarında) ısıtılması ile sebasik asit ile birlikte elde edilmektedir. Yağimsı yapıda keskin kokulu bir maddedir. Kapril alkol, çeşitli dibazik esterlerin dikapril esterleri formunda plastiklerde kullanılmaktadır (Ogunniyi 2006). 2-oktanol molekülün yapısı Şekil 2.6’da verilmektedir.



Şekil 2.6. 2-oktanolün molekül yapısı

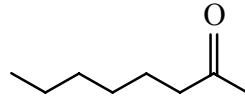
2-Oktanolin fiziksel özelliklerinden bazıları Çizelge 2.8’de verilmektedir (Agulyansky ve ark. 2004).

Çizelge 2.8. 2-Oktanolin bazı fiziksel özellikleri

<b>Erime Noktası (°C)</b>	<b>Kaynama Noktası (°C)</b>	<b>Parlama Noktası (°C)</b>	<b>Yoğunluk (25°C) (g/mL)</b>
-38	178–179	71	0,8188

### 2.2.8.3 2-Oktanon

2-oktanon (metil heksil keton), kokusu elmayı anımsatan ve parfüm yapımında bileşen olarak kullanılan hoş kokulu renksiz bir sıvıdır (Burova ve ark. 1999). 2-oktanon molekülü Şekil 2.7’de verilmektedir.



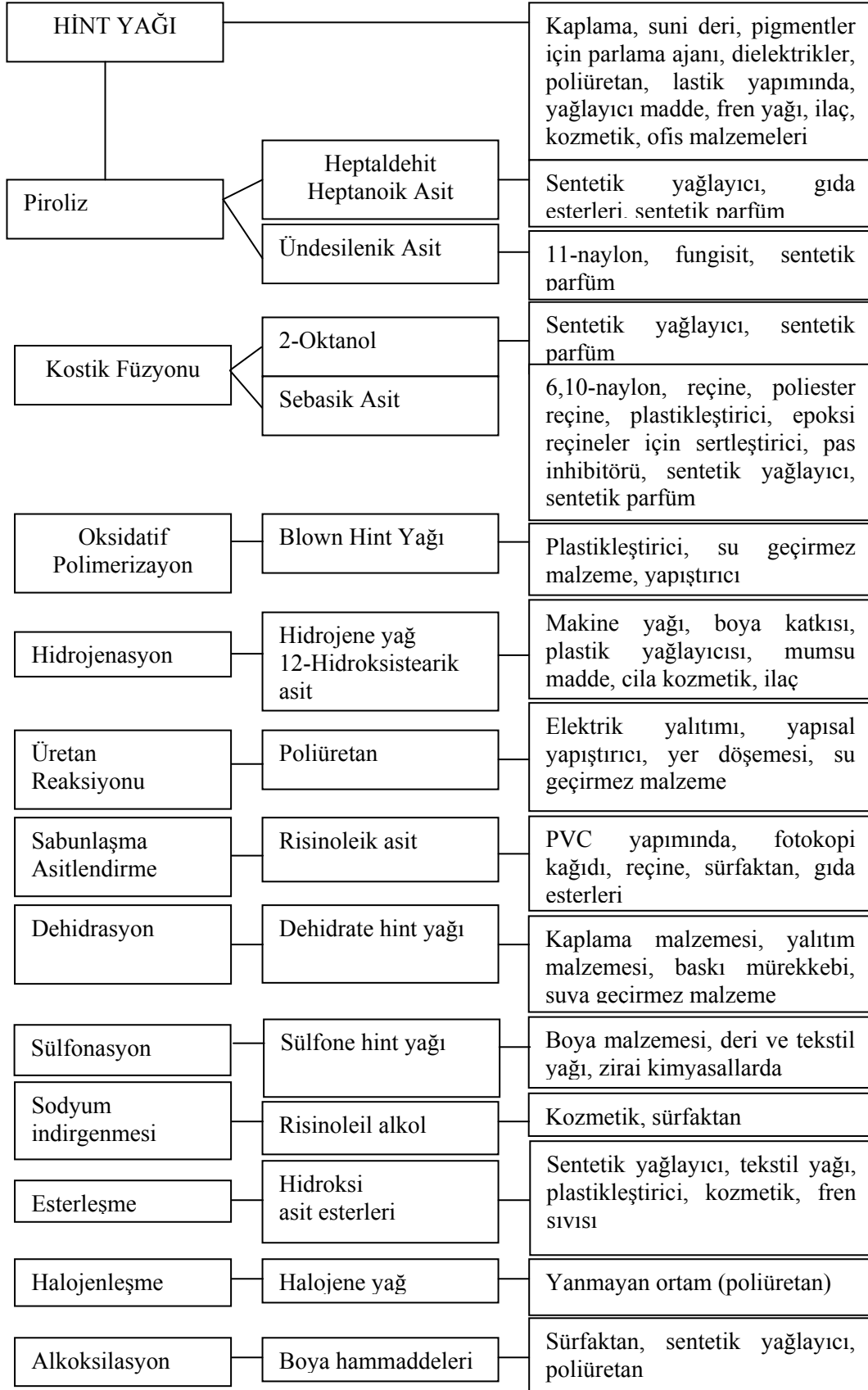
Şekil 2.7. 2-oktanonun molekül yapısı

2-oktanonun fiziksel özelliklerinden bazıları Çizelge 2.9’da verilmektedir (Anonim 2007b).

Çizelge 2.9. 2-Oktanonun bazı fiziksel özellikleri

<b>Erime Noktası (°C)</b>	<b>Kaynama Noktası (°C)</b>	<b>Parlama Noktası (°C)</b>	<b>Yoğunluk (25°C) (g/mL)</b>
-16	173	62	0,819

Hint yağı ve türevlerinin çeşitli kimyasal dönüşümleri ile kullanım alanları Şekil 2.8’de verilmektedir (Anonim 2000).



Şekil 2.8. Hint yağı ve türevlerinin kullanım alanları

### 2.3. Sebasik Asit ve 2-oktanol Eldesiyle İlgili Yapılan Çalışmalar

Diamond ve ark. (1965) yaptıkları çalışmada, metil risinolat molekülünden sebasik asit elde etmişlerdir. Yapılan çalışmada hint yağı, sabunlaştırılarak yağ asitleri elde edilmiş ve metil risinolat bu yağ asidi karışımından fraksiyonlu distilasyon ile ayrılmış ve sabunlaştırılarak sıcak suda çözülmüştür. Bu sıcak karışım, 250°C'de olan ve içerisinde bir miktar sodyum hidroksit, su ve metil risinolat ağırlığının %5'i kadar katalizör ( $Pb_3O_4$ ) olan nikel bir reaktörün içerisine yavaş yavaş eklenmiş ve reaksiyon 2 saat devam etmiştir. Ayırma ve saflaştırma işlemleri sonucunda molce %70 verime sahip ve %95 saflıkta saf toz sebasik asit elde edilmiştir (Diamond ve ark. 1965).

Vasishtha ve ark. (1990) hint yağından beyaz mineral yağı eşliğinde sebasik asit ve 2-oktanol elde etmişlerdir. Silindirik paslanmaz çelik reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık 240–320°C arasında, reaksiyon süresi ise 2–8 saat aralığında değiştirilmiştir. Deneysel çalışmalar farklı katalizörler ile gerçekleştirilmiş olup (kalsiyum oksit, sodyum karbonat, alüminyum oksit, kadmiyum oksit ve kurşun IV-oksit) yağın ağırlığının %1-5'i kadar kullanılarak farklı katalizör oranları denenmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan uçucu bileşikler (2-oktanol) yoğunlaştırılmış ve reaktörde kalan katı karışım ayırma ve saflaştırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Sebasik asit katı toz halde elde edilmiştir. Çalışmada optimum reaksiyon koşulları (280°C, 5 saat reaksiyon süresi, %1 kurşun oksit) belirlenmiş ve bu reaksiyon koşullarındaki 2-oktanol verimi %70,1 ve sebasik asit verimi %72,5 olarak belirlenmiştir (Vasishtha ve ark. 1990).

Yapılan başka bir çalışmada hint yağından, sebasik asit, 2-oktanol ve reaksiyonun yan ürünü olarak da bir miktar 2-oktanol, 200–350°C sıcaklık aralığında %85'lik sulu sodyum hidroksit ve inceltici madde eşliğinde elde edilmiştir. İnceltici madde olarak izokarboksilik asit, izoalkol, ve karbon sayısı 5–13 arasında değişen izoaldehit kullanılmıştır. Reaksiyonlarda, %85'lik NaOH çözeltisi 200–210°C'ye ön ısıtılmış ve belirli oranlardaki inceltici ve hint yağı yavaşça sıcak reaksiyon ortamına eklenmiştir. Oluşan 2-oktanol ve bir miktar 2-oktanol karışımından 2 saat boyunca distilasyonla ayrılmış ve sıcaklık 300–350°C'ye arttırılmış, bu sıcaklıkta reaksiyon bir süre daha devam etmiştir.

Reaktörde kalan katı karışım saflaştırma ve ayırma işlemlerine tabi tutulmuş ve kristal sebasik asit elde edilmiştir (Logan ve Udeshi 2002).

Yapılan diğer bir çalışmada, risinoleik asit, metil risinolat veya hint yağı, inceltici olarak ısı transfer akışkanları kullanılarak (aromatik yağ, glikol yağı, petrol yağı, fluorokarbon yağı ve silikon yağı) 250–320°C aralığında parçalanmış ve sebasik asit elde edilmiştir. Çalışmalarda katalizör olarak yağın ağırlıkça %12,4'ü kadar sodyum nitrat kullanılmış ve reaksiyon 2 saat sürdürülmüştür. Reaksiyon karışımı saflaştırma ve ayırma işlemlerine tabi tutularak sebasik asit toz halde elde edilmiştir (Ries ve Totah 1999).

Yapılan çalışmaların koşulları özet olarak Çizelge 2.10'da verilmektedir.

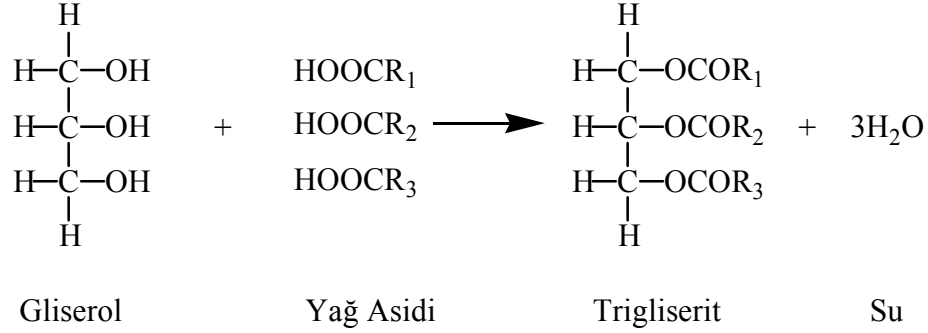
Çizelge 2.10. Sebasik asit ve 2-oktanolün eldesiyle ilgili yapılan çalışmaların koşulları

Madde	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (saat)	Alkali	İnceltici	Katalizör ve oranı	Reaktör Tipi	Elde edilen madde	Verim	Kaynak
Metil risinolat	250	2	NaOH	-	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%5)	Nikel reaktör	Sebasik asit	%70	Diamond ve ark. (1965)
Hint yağı	240–320	2–8	NaOH	Beyaz mineral yağı	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%1–5)	Çelik silindirik reaktör	Sebasik asit ve 2-oktanol	%72,5 sebasik asit %70,1 2-oktanol	Vasishtha ve ark. (1990)
Hint yağı	210–350	Belirtilmemiş	NaOH	izokarboksilik asit, izoalkol, izoaldehit	-	-	Sebasik asit 2-oktanol 2-oktanon	Belirtilmemiş	Logan ve Udeshi (2002)
Risinoleik asit, hint yağı, metil risinolat	250–320	2	NaOH	Isı transfer akışkanları	Sodyum nitrat (%12,4)	Parr reaktör	Sebasik asit	%42,6–94,4	Ries ve Totah (1999)

### 3. KATI VE SIVI YAĞLAR

Katı ve sıvı yağlar bitki ya da hayvansal kaynaklı, suda çözünmeyen ve çoğunlukla yağ asitlerinin gliseril esterleri olan trigliseritlerdir (Swern 1964). Doğada yaygın olarak dağılım gösterirler. Bütün çeşitleri gıda, yakıt, yağlayıcı madde ve diğer ürünlerin hammaddesi olarak asırlardır kullanılmaktadır (Kirk-Othmer 1980).

Yapısal olarak, trigliserit, bir molekül gliserolün üç molekül yağ asidi ile üç molekül su ve bir molekül trigliserit açığa çıkardığı bir esterleşme ürünüdür. Reaksiyon denklemi Şekil 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3.1. Trigliserit oluşum denklemi

Üç yağ asidi aynı olduğunda oluşan ürün “basit trigliserit”, farklı olduklarında ise “karmaşık trigliserit” olarak adlandırılmaktadır (Swern 1964). Doğada bulunan yağ asitlerinin birkaçı dışındaki hepsi uzun düz zincirli, çift karbon sayısına sahiptirler. Yağ moleküllerinin toplam ağırlığının %94-96’sını yağ asitleri, %4-6’sını ise gliserin oluşturmaktadır (Bockisch 1998).

Yağ asidi radikallerinin trigliserit molekülünün büyük bir kısmını oluşturmasından dolayı, yağın fiziksel ve kimyasal özellikleri içerdiği yağ asitlerinin özelliklerine bağlıdır. Genellikle, yağ asitlerinin ortama molekül ağırlıkları arttıkça ve ortalama doymamışlığı azaldıkça (çift bağların sayısı) yağ molekülü daha yüksek erime noktasına sahip olur ve daha kolay katılaştır (Kirk-Othmer 1980).

Bitkisel yağlar bitkinin çeşitli kısımlarında bulunmakla beraber tohum, bitkinin diğer bölümlerine oranla en çok yağ bulunduran kısımdır.

Sabit yağlar bazen kuruyan yağlar, yarı-kuruyan yağlar ve kurumayan yağlar olmak üzere sınıflandırılmaktadır (Tyler ve ark. 1988). Bu sınıflandırma yağların iyot değerlerine göre yapılmaktadır. İyot değerleri aralığı bazı kaynaklarda farklı tanımlanmıştır. Genellikle, yağlar iyot değeri 90'ın altında olduğunda kurumayan, 90–130 aralığında olduğunda yarı kuruyan, 130'dan büyük olduğunda ise kuruyan yağlar olarak sınıflandırılmaktadır. Diğer bir ifadeyle, havadaki oksijen ile reaksiyona girerek belirli bir dereceye kadar kuru bir film tabakası oluşturan sıvı, kuruyan yağ olarak tanımlanmaktadır (Kabasakal 1995). Kuruyan yağların boya endüstrisinde önemi büyüktür (Tyler ve ark. 1988). Çizelge 3.1'de bazı bitkilerin ortalama yağ verimleri verilmektedir (Swern 1979a).

Çizelge 3.1. Bazı bitkilerin ortalama yağ verimleri

<b>Bitki</b>	<b>Yağ verimi (%)</b>	<b>Bitki</b>	<b>Yağ verimi (%)</b>
Babassu	63	Yerfıstığı	35
<b>Hint fasulyesi</b>	<b>45</b>	Haşhaş tohumu	40
Hindistan cevizi	63	Kolza tohumu	35
Mısır	45	Buğday kepeği	14
Pamuk tohumu	18	Aspir tohumu	28
Keten tohumu	34	Susam tohumu	47
Kenevir tohumu	24	Ayçiçeği tohumu	25
Kapok tohumu	20	Çay tohumu	48
Palmiye çekirdeği	45	Tung	35

### 3.1. Yenebilen Yağlar

Yenebilen yağlar insanların beslenmesinde önemli bir enerji kaynağıdır. Ayrıca yağda çözünen maddelerin vücutta emilimini ve vücudun



sentezleyemediği önemli yağ asitlerinin alımını sağlar. Günümüzde, dünyadaki katı ve sıvı yağ üretiminin %90'ı yenebilen yağlardan oluşmakta olup bu yağların üretimindeki en önemli amaç yenebilen, kaliteli rafine edilmiş yağlar elde etmektir (Swern 1979b). Temel besin maddesi olarak en sık kullanılan yağlar, zeytinyağı, ayçiçek yağı, soya yağı, mısır yağı, fındık yağı ve kolza yağıdır (Bockisch 1998).

### 3.2. Endüstriyel Yağlar

Yenilemeyen yağların tümü, yenilebilen yağların da bir kısmı endüstride kullanılmaktadır. Bazı bitkisel yağlar insan beslenmesinde kullanılamaz. Bazı bitkisel yağların endüstride kullanım oranları Çizelge 3.2'de ve kullanıldığı endüstriler Çizelge 3.3'de verilmektedir (Bockisch 1998).

Hint yağı, tung yağı ve jojoba yağı yenilemeyen yağlardan birkaçıdır. Tung yağı, çekirdeğinde %50 oranında yağ içeren tung bitkisine ait olup genellikle boya ve cila endüstrisinde kullanılmaktadır. İçerdiği temel yağ asidi, elaeosterik asittir. Jojoba ise Amerika Birleşik Devletleri ve Kuzeybatı Meksiko'da yabani olarak yetişen bir bitki olmakla beraber %80 oranında vaksılı bileşik (lipit) içermektedir ve kozmetik ve ilaç endüstrilerinde balina yağının yerine kullanılmaktadır (Bockisch 1998).

Çizelge 3.2. Bazı yağların yemeklik olarak kullanımı dışındaki kullanım oranları

Yağ Türü	Kullanım oranı (%)	Yağ Türü	Kullanım oranı (%)
Soya yağı	0,25	Hindistan cevizi yağı	55
Palmiye yağı	10	<b>Hint yağı</b>	<b>100</b>
Palmiye çekirdek yağı	10	Keten tohumu yağı	100
Kolza yağı	40	Tung yağı	100

Çizelge 3.3. Yağların kullanıldığı endüstriler

<b>Kullanım alanı</b>	<b>Kullanım oranı (%)</b>	<b>Kullanım alanı</b>	<b>Kullanım oranı (%)</b>
Yağ asitleri	36	Boya	3
Hayvan yemi	29	Yağlayıcı madde	2
Sabun	15	Polimer	2
Diğer	13		

### 3.3. Yağ Asitleri

Yağ asitleri kısaca, genellikle çift sayıda karbon atomu içeren, düz zincirli ve değişik zincir uzunluğuna sahip monobazik organik asitler olarak tanımlanabilir (Saldamlı 1998). Günümüzde katı ve sıvı yağlarda, 200'den fazla yağ asidinin bulunduğu bilinmektedir. Fakat bunlardan sadece %3'lük gibi az bir kısmı yenilebilir yağ asitlerinin yapısında bulunur.

Doğal olarak bulunan yağ asitleri genellikle monobazik ve dallanmamış yapıdadır. Bu asitler alifatik tek karbonlu, çoğunlukla doymuş, tek veya iki çift bağa sahip doymamış yağ asitleridir (Bockish 1998).

Yağ asitleri içerdikleri tek veya çift bağa göre sınıflandırılabilirler. Bir yağ asidi zincirindeki tüm karbon atomları doymuş, yani çift bağ içermiyorsa böyle yağ asitlerine “doymuş yağ asitleri” (palmitik, stearik gibi), çift bağ içeriyorsa “doymamış yağ asitleri” (linoleik, linolenik, oleik gibi) olarak adlandırılır (Swern 1979a).

Genellikle doymamış yağ asit içeriği yüksek olan gliseritler sıvı, doymuş yağ asit içeriği yüksek olanlar ise katıdır (Tyler ve ark. 1988).

#### 3.3.1. Doymuş yağ asitleri

En düşük karbonlu asetik asit ( $C_2$ ) trigliserit yapısı içinde yer almaz. En düşük karbonlu gerçek yağ asidi bütirik asittir ( $C_4$ ).  $C_8$ 'e kadar olan yağ asitleri sıvıdır ve süt yağı içerisinde bulunurlar. Kaprik, miristik ve laurik asitler kakao

yağı ve palm çekirdeği yağında bulunurlar; palmitik ve stearik asitler en yaygın doymuş yağ asitleridir (Bockisch 1998). Çizelge 3.4'de doymuş yağ asitlerinin, basit ve sistematik isimleri verilmektedir (Christie 1973).

Çizelge 3.4. Doymuş yağ asitleri  
(Genel formül:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ )

<b>Kısa Gösterim</b>	<b>Sistematik İsim</b>	<b>Basit İsim</b>
2:0	Etanoik asit	Asetik asit
3:0	Propanoik asit	Propionik asit
4:0	Bütanoik asit	Bütirik asit
5:0	Pentanoik asit	Valerik asit
6:0	Hekzanoik asit	Kaproik asit
7:0	Heptanoik asit	Enantik asit
8:0	Oktanoik asit	Kaprilik asit
9:0	Nonanoik asit	Pelargonik asit
10:0	Dekanoik asit	Kaprik asit
11:0	Hendekanoik asit	-
12:0	Dodekanoik asit	Laurik asit
13:0	Tridekanoik asit	-
14:0	Tetradekanoik asit	Miristik asit
15:0	Pentadekanoik asit	-
16:0	Hekzadekanoik asit	Palmitik asit
17:0	Heptadekanoik asit	Margarik asit
18:0	Oktadekanoik asit	Stearik asit
19:0	Nonadekanoik asit	-
20:0	Eikosanoik asit	Araşidik asit
21:0	Heneikosanoik asit	-
22:0	Dokosanoik asit	Behenik asit
24:0	Tetrakosanoik asit	Lignoserik asit

### 3.3.2. Bir çift bağa sahip doymamış yağ asitleri

Doğal yağlarda bugüne kadar bulunmuş en kısa zincirli doymamış yağ asidi süt yağında eser miktarda bulunan kaproleik asittir. Tek çift bağa sahip yağ asitlerinden 10–18 karbona kadar olanları süt yağlarında, 16–24 karbona kadar olanları balık yağlarında, 30 karbona kadar olanları ise bitki tohumu yağlarında bulunurlar (Bockisch 1998). Bazı önemli tek çift bağılı yağ asitleri Çizelge 3.5’de verilmektedir (Christie 1973).

Çizelge 3.5. Bazı önemli tek çift bağa sahip yağ asitleri

(Genel formül:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ )

Kısa Gösterim	Sistematik İsim	Basit İsim
12:1 (n-3)	Cis-9-dodekanoik asit	Lauroleik asit
14:1 (n-5)	Cis-9-tetradekanoik asit	Miristoleik asit
16:1*	Trans-3-hekzadekanoik asit	-
16:1 (n-7)	Cis-9-hekzadekanoik asit	Palmitoleik asit
18:1 (n-12)	Cis-6-oktadekanoik asit	Petroselinik asit
18:1 (n-9)	Cis-9-oktadekanoik asit	Oleik asit
18:1*	Trans-9-oktadekanoik asit	Elaidik asit
18:1 (n-7)	Cis-11-oktadekanoik asit	Cis-vassenik asit
18:1*	Trans-11-oktadekanoik asit	Trans-vassenik asit
20:1 (n-11)	Cis-9-eikosenoik asit	Gadoleik asit
20:1 (n-9)	Cis-11-eikosenoik asit	Gondoik asit
22:1 (n-9)	Cis-13-dokosenoik asit	Erusik asit
24:1 (n-9)	Cis-15-tetrakosenoik asit	Nervonik asit

\* (n-x) gösterimi sadece cis çift bağa sahip yağ asitleri için kullanılmaktadır.

### 3.3.3. Birden fazla çift bağa sahip doymamış yağ asitleri

Birden fazla çift bağa sahip doymamış yağ asitleri yenebilen tüm katı ve sıvı yağlarda görülmektedir. Bitkisel yağlarda sadece tüm cis izomerleri bulunmaktadır ve bunlardan bazıları da hayvansal yağlarda bulunmaktadır. Bunun

nedeni vücudun bunları sentezleyememesidir. Organizma bu yağları bitkilerden karşılar.

Konjuge doymamış yağ asitlerinin yok denilecek kadar az bir kısmı yenilmeyen katı ve sıvı yağlarda bulunur. Linoleik ve linolenik asitler hem miktarları açısından hem de canlı vücudunun gereksinimi açısından en önemli çok çift bağ içeren yağ asitleridir. Araşidonik asit de az miktarlarda bulunsa da önemli yağ asitlerindedir (Bockisch 1998). Yaygın olarak bulunanlardan bazıları Çizelge 3.6’da verilmektedir (Christie 1973).

Çizelge 3.6. Bazı önemli tek çift bağa sahip yağ asitleri  
(Genel formül:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_x(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ )

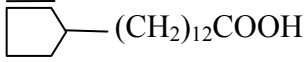
Kısa Gösterim	Sistematik İsim	Basit İsim
18:2 (n-6)	9,12-oktadekadienoik asit	Linoleik asit
18:3 (n-6)	6,9,12-oktadekatrienoik asit	$\gamma$ -Linolenik
20:3 (n-6)	8,11,14-eikosatrienoik asit	homo- $\gamma$ -Linolenik
20:4 (n-6)	5,8,11,14-eikosatetraenoik asit	Araşidonik asit
20:5 (n-6)	4,7,10,13,16-dokosapentaenoik asit	-
18:3 (n-3)	9,12,15-oktadekatrienoik asit	$\alpha$ -Linolenik
20:5 (n-3)	5,8,11,14,17-eikosapentaenoik asit	-
22:6 (n-3)	4,7,10,13,16,19-dokosaheksaenoik asit	-
20:3 (n-9)	5,8,11-eikosatrienoik asit	-

### 3.3.4. Diğer yağ asitleri

Doymuş, tek çift bağa sahip doymamış ve birden fazla çift bağa sahip doymamış yağ asitlerinin yanı sıra, alkin yağ asitleri, dallanmış yağ asitleri, alisilik yağ asitleri ve substitue olmuş yağ asitleri yağların yapısında bulunurlar. Bu yağ asitleri yenilen yağların hepsinin yapısında bulunmazlar. Alkin yağ asitleri oldukça nadir bulunurlar (isanik ve taririk asit gibi). Dallanmış yağ asitleri ise çoğu yağlarda özellikle hayvansal yağlarında eser miktarda bulunurlar. Substitue olmuş yağ asitleri oldukça nadirdir ancak çok önemlidir. Hidroksi yağ asitleri

serebrositlerin (beyin sıvısı) %53'ünü oluşturur ve beyin fonksiyonları için çok önemlidir (Bockisch 1998). Nadir olarak görülen bazı yağ asitlerinin yapısı, basit isimleri ve hangi bitkiden elde edildikleri Çizelge 3.7'de verilmektedir (Christie 1973).

Çizelge 3.7. Ender görülen bazı yağ asitleri

Yağ Asidinin Yapısı	Basit İsim	Kaynak
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Risinoleik asit	Hint yağı
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CCH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Krepeninik asit	Crepis foetida
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	Sterülik asit	Sterculiaceae Malvaceae
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	$\alpha$ -eleostearik asit	Tung yağı
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	(+)-vernolik asit	Vernonia anthelmintica
	Şolmugrik asit	Hydnocarpus türleri
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	-	Limnanthes Douglasii tohumu yağı
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Laballenik asit	Leonotis nepetaefolia tohumu yağı

Hint yağının yapısında bulunan yağ asitleri ayrıntılı olarak aşağıda açıklanmaktadır.

#### **3.3.4.1 Stearik asit**

Yüksek kalitedeki stearik asit %40'dan az stearik asit ve %40'dan az palmitik asit içermez ve bu iki asidin toplamı %90'dan az olamaz. Saflaştırılmış stearik asit %90'dan az stearik asit içermez ve toplam palmitik ve stearik asit içeriği %96'dan az olamaz. Bu maddeler katı, beyaz ya da soluk sarı renkli katı ya da toz maddeler olup suda çözünmezler. Stearik asit emülsiyon birleştiricisi ve tablet yağlayıcısı olarak kullanılmaktadır (Tyler ve ark. 1988).

#### **3.3.4.2 Oleik asit**

Oleik asit yenilebilen katı yağlardan ve sabit yağlardan elde edilmekte olup genellikle stearik asidin üretiminde yan ürün olarak elde edilmektedir. Oleik asit, temel olarak cis-9-oktadekenoik asidi içerir ve renksiz ya da soluk sarı renkli yağimsı bir sıvıdır. Suda çözünmez fakat alkolle karışabilir. Oksijeni yavaş bir şekilde absorplar ve havaya maruz kaldığında rengi koyulaşır. Oleik asit bir emülsiyon birleştiricisi olarak kullanılmaktadır (Tyler ve ark. 1988).

#### **3.3.4.3 Linoleik ve linolenik asitler**

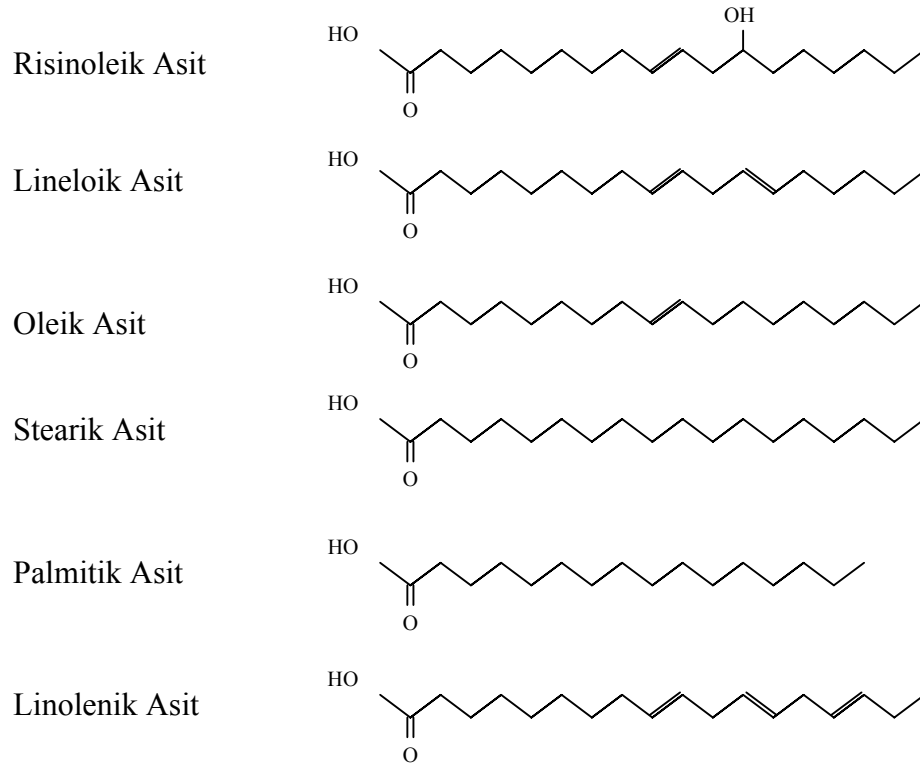
Linoleik ve linolenik asitler birden fazla çift bağa sahip oktadekenoik asitleridir. Bu yağ asitleri insan beslenmesinde çok önemlidirler ve vitamin F olarak adlandırılırlar. Çoğunlukla linoleik asit ve linolenik asit içeren doymamış yağ asidi karışımı soya yağı ve diğer uygun bitkisel yağlardan elde edilebilmektedir. Bu yağ asitlerinin karışımı besinlere ek olarak kullanılmaktadır (Tyler ve ark. 1988).

#### **3.3.4.4 Risinoleik asit**

Risinoleik asit (12-hidroksi-9-oktadekanoik asit) 18 karbonlu, 12. karbon atomunda hidroksil grubu bulunan ve 9 ile 10. karbon atomları arasında da cis-çift bağa sahip bir yağ asididir. Molekül ağırlığı 298,46 ve nötralizasyon değeri 188,0'dır (Tallent ve Sumrell 1974). Viskoz, açık sarı renkte bir yağ asidi olup,

erime noktası 5,5°C, kaynama noktası ise 245°C'dir. Saf alkolde çözünür, suda çözünmez ve petrol kökenli alifatik çözücülerde belli bir orana kadar çözünmektedir (Cherry 2000). Risinoleik asidin varlığı hint yağına eşsiz olma ve nadir olarak görülen çok yönlü kullanım özelliklerini vermektedir (Tallent ve Sumrell 1974). Risinoleik asit, değerli kimyasal endüstrisinde kullanılan tek hidroksile yağ asididir (Cherry 2000).

Hint yağının yağ asidi ana bileşikleri ve yapıları Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2. Hint yağının içerdiği temel yağ asitleri

### 3.4. Gliserol

Gliserol, yağ asitlerinin katı ve sıvı yağlar oluşturmak üzere esterleştiği tek alkoldür. Yaşayan organizmalar gliserolü vücutlarında heksosdan sentezlerler ve bu reaksiyon yağ asidi sentezinden çok daha hızlıdır. Bu nedenle gliserol yağların sentezi için her zaman yeterli miktarda bulunmaktadır.



Gliserol simetrik üç OH grubuna sahip bir alkoldür ve tüm trigliseritlerin oluşumu için temel bileşen olduğundan dolayı çok önemlidir. Fakat bütün trigliserit yapılarında tek tip bir alkol olduğundan yağların teknolojisi için önemini yitirmektedir. Fakat bu durum endüstride tamamen farklıdır. Günümüzde gliserol genellikle kimya ve ilaç endüstrilerinde, az bir kısmı ise gıda, tütün ve plastik üretiminde kullanılmaktadır (Bockisch 1998).

### **3.4.1. Yağa uygulanan analiz yöntemleri**

Yağa uygulanan analiz yöntemleri, yağ üretim teknolojisinin anlaşılması ve üretilen yağın karakterizasyonunun belirlenmesi açısından önemlidir.

#### **3.4.1.1 Yoğunluk**

Yoğunluk, 20°C'de belirli hacimdeki bitkisel yağın ağırlığının aynı sıcaklık ve hacimdeki suyun ağırlığına oranıdır. Yoğunluk tayini piknometre ile yapılır (Helrich 1990).

#### **3.4.1.2 Kırılma indisi tayini**

Kırılma indisi, havadan numune ortamına giren ışık demetinin düşey düzlemle yaptığı açının sinüsünün, yine bu ışık demetinin havada düşey düzlemle yaptığı açının sinüsüne oranıdır. Yağların kırılma indisinin ölçümü refraktometre ile yapılır (U.S.P.XXII 1990).

#### **3.4.1.3 Asitlik indisi tayini**

1 kg yağda bulunan serbest yağ asitlerini nötralleştirmek için harcanan potasyum hidroksitin mg cinsinden miktarıdır (U.S.P. XXII 1990).

#### **3.4.1.4 İyot indisi tayini**

İyot değeri, doymamışlığın bir ölçüsü olup, 100 g yağ tarafından absorblanacak iyodun g cinsinden miktarı olarak ifade edilir (Helrich 1990).

#### **3.4.1.5 Sabunlaşma indisi tayini**

Sabunlaşma indisi, 1 g yağda bulunan serbest ve bağlı yağ asitlerini sabunlaştırmak için harcanması gereken potasyum hidroksitin mg cinsinden miktarıdır (TS 4962 1986).

#### **3.4.1.6 Peroksit indisi tayini**

1000 g yağın içerdiği peroksitlerden ve aktif oksijen veren maddelerden dolayı taşıdığı miliekivalen aktif oksijen miktarıdır (Helrich 1990).

#### **3.4.1.7 Sabunlaşmayan madde miktarı tayini**

Yağ içerisinde çözülmüş olarak bulunan sabunlaşmayan madde miktarıdır (U.S.P. XXII 1990).

#### **3.4.1.8 Hidroksil değeri tayini**

Hidroksil değeri, 1 g yağda bulunan hidroksil içeriğinin mg potasyum hidroksit cinsinden değeridir. Bitkisel yağlar, bitkisel yağların mono- ve digliseritleri ve hidroksi-stearik asit gibi türevlerine uygulanmaktadır (TS 12519 1998).

#### **3.4.1.9 Viskozite**

Viskozite, yağın akmaya karşı gösterdiği direnç olup katı ve sıvı yağların üretimi için gerekli olan ekipmanların tasarlanması açısından çok önemlidir. Yağ asitleri için viskozite zincir uzuluğu ile artarken artan doymamışlık ile azalmaktadır. Yani viskozite molekül büyüklüğü ve şekli ile değişmektedir (Ali ve ark. 2005).

### 3.4.2. Yağ bileşiklerini tanımlama yöntemleri

#### 3.4.2.1 İnce tabaka kromatografisi (İTK)

İnce tabaka kromatografisi, bir karışımdaki maddelerin birbirinden ayrılması, karışımda kaç tane madde olduğunu ve tek başına herhangi bir maddeyi tanımlamak amacıyla kullanılan bir kromatografik yöntemdir. İnce tabaka kromatografisindeki kromatografik proses, hareketli fazın yani çözücünün sabit faz üzerinde ilerlemesidir. Kullanılan sabit faz, silika jel, selüloz, alumina gibi maddelerdir ve bu maddeler laboratuvarında cam plak üzerine hazırlanabildiği gibi alüminyum ve polisester gibi maddeler üzerinde kaplanmış bir şekilde hazır olarak bulunabilmektedir. Numune veya numuneler sabit fazın (plak) başlangıcına uygulanır ve plak uygun çözücü ile dolu bir tankın içine konularak tankın kapağı kapatılır. Çözücü plakta dikey olarak ilerler ve plağın çizilen son kısmına ulaştığında plak tanktan çıkarılır, kurutulur ve maddenin plak üzerinde oluşturduğu leke çeşitli yöntemlerle görünür hale getirilir.  $R_F$  değeriyle karakterize edilen plaktaki her bir maddenin yeri belirlenir ve standartlarıyla karşılaştırılarak her bir madde tanımlanır (Gasparic ve Churacek 1978).

#### 3.4.2.2 Gaz kromatografisi (GC)

Gaz Kromatografisi, uçucu bileşiklerin ayrılması ve analizi için kullanılan en yaygın kromatografi tekniklerinden biridir. Gaz, sıvı ve uçucu bir çözücü içinde çözülmüş katıların, hem organik hem de inorganik maddelerin analizi için kullanılmaktadır. Gaz kromatografisinde, biri geniş yüzey alanına sahip sabit faz diğeri de sabit fazın içinde hareket eden hareketli gaz fazı olmak üzere iki faz bulunmaktadır. Analizi yapılacak olan numune belirli bir sıcaklıkta buharlaşır ve taşıyıcı gaz fazı tarafından kolonda taşınır. Numunedeki her bir bileşik çözünürlüklerine göre belirli bir sıcaklıkta kolonda tutunur ve bağıl buhar basınçlarına göre birbirinden ayrılırlar. Her bir maddenin kolonda tutunması dedektörde sinyal olarak algılanır ve pik olarak görünür. Kromatogramdaki her bir pikin altında kalan alan ile bileşenlerin karışım içerisindeki bağıl yüzde oranları belirlenmektedir (McNair ve Miller 1998).

### 3.5. Sabit Yağ Üretimi

Katı ve sıvı yağların bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilmesi yağ teknolojisinin uzmanlık gerektiren bir bölümünü oluşturmaktadır. Yağlı maddelerin diğer kaynaklardan farklı özellikleri nedeniyle ekstraksiyon, presleme ve çözücü ekstraksiyonuna gereksinim duyulmuştur. Bütün ekstraksiyon yöntemleri aynı amaçlar için uygulanmaktadır. Bunlar, yağı istenmeyen ürünlerden ayırarak, prosesin ekonomisi doğrultusunda mümkün olan en yüksek verimde üretmek ve mümkün olduğunca yüksek değerde posa elde etmektir (Swern 1979a).

#### 3.5.1. Ekstraksiyon

Bir katı madde içerisinde, birbirinden farklı kompozisyona sahip birçok biyolojik, inorganik ya da organik madde bulunur. Bu katı içerisinden istenen bileşeni ayırmak ya da istenmeyen bileşeni uzaklaştırmak için, katı madde sıvı bir madde ile temas ettirilir. Katı ve sıvı faz birbiriyle yakın temas halindedir ve çözünen bileşen ya da bileşenler katı madde içerisinden sıvı faza difüzenirler ve böylece başlangıçta içerisinde bulunduğu katı fazdan ayrılırlar. Bu yöntem “katı-sıvı ekstraksiyonu” ya da “leaching” denir. Biyolojik ve gıda işleme proses endüstrilerinde birçok ürün orijinal yapılarından katı-sıvı ekstraksiyonuyla ayrılırlar. Bunlardan en yaygın olarak bilinenleri; sıcak su ile şeker pancarından şekerin elde edilmesi, hekzan, aseton, eter gibi organik çözücülerle bitkilerden bitkisel yağ elde edilmesi ve ilaç endüstrisinde bitki köklerinden ilaç hammaddeleri elde edilmesidir.

Ekstraksiyon işleminin hızı üzerine; kullanılan çözücü tipi, tohumun nemi, ekstraksiyon sıcaklığı, parçacık boyutu, çözücü/katı oranı, ekstraksiyon süresi ve ekstraktör yapısı etkilidir.

Genel olarak uygulanan ekstraksiyon çeşitleri çözücü ekstraksiyonu ve mekanik ekstraksiyon olmak üzere ikiye ayrılır (Geankoplis 1993).

Hint yağının ekstraksiyonu diğer bitkisel yağların eldesi ile hemen hemen aynıdır. Hint yağı hidrolik presleme, sürekli vida presleme veya çözücü

ekstraksiyonu ile elde edilmektedir. Ancak en çok kullanılan yöntem hidrolik pres ile sıcak presleme ve ardından çözücü ekstraksiyonudur (Akpan ve ark 2006).

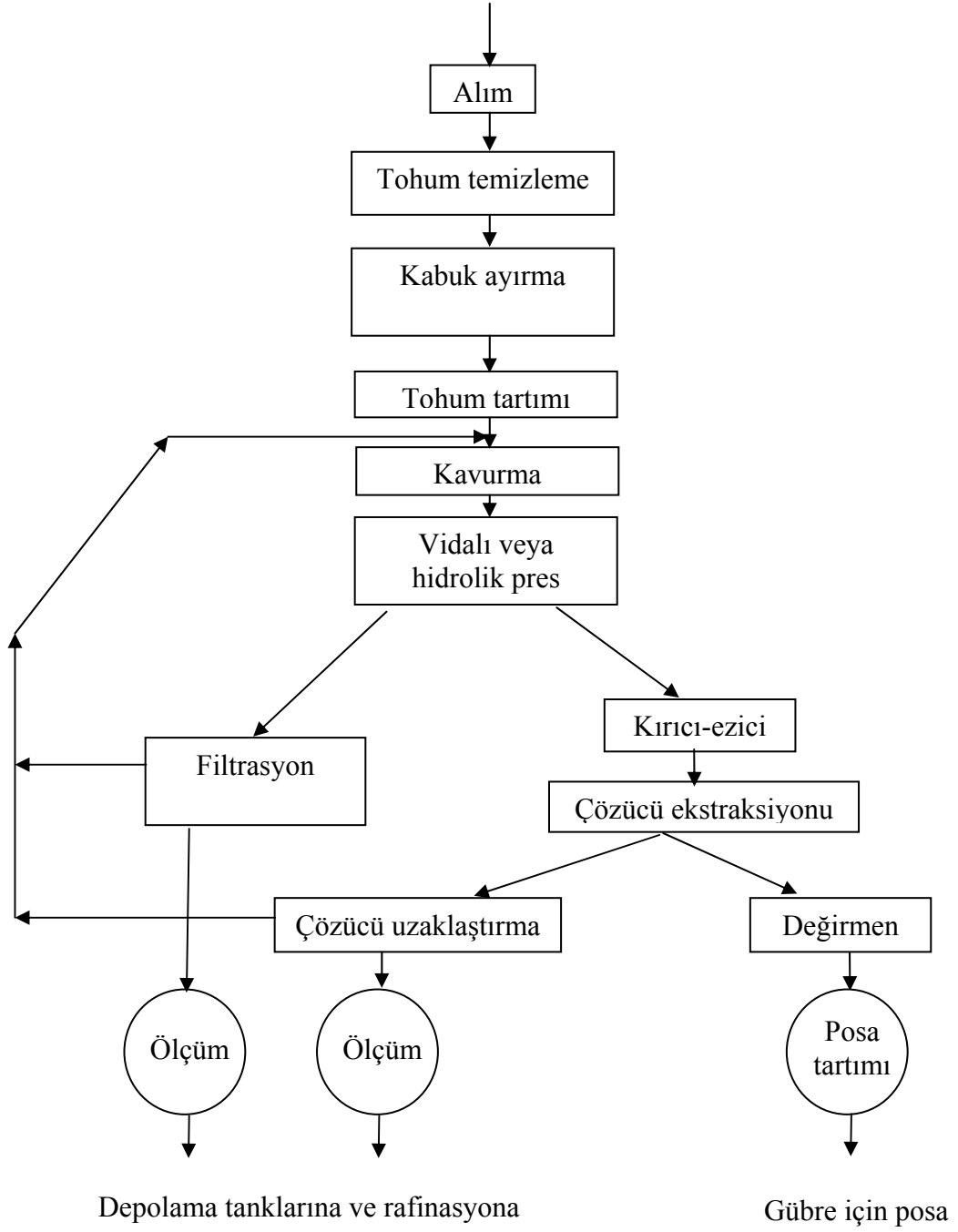
Hint yağı tohumları olgunlaştığında toplanır, kapsüller kurutulduktan sonra açılır ve tohumlar kapsülden ayrılır. Daha sonra tohumlar temizlenir, kabukları uzaklaştırılır, kavrulur ve ekstraksiyon işleminden önce kurutulur. Pişirme işlemi proteini çöktürmek ve böylece verimli bir presleme için yağı serbest hale geçirmek için yapılmaktadır. Bu işlem 80°C'de havasız ortamda yapılmaktadır. Pişirme işleminden sonra, %4 nem oranına ulaşmak için 100°C'de kurutma yapılmaktadır.

Ekstraksiyonun ilk basamağını yüksek basınçlı sürekli vida presi kullanılarak yapılan ön presleme işlemi oluşturmaktadır. Ekstrakte edilen yağ filtre edilir ve bir dinlendirme tankında toplanır. Presten ayrılan ve kek adı verilen madde %8–10 oranında yağ içermektedir. Posa ufak parçalara ayrılır ve çözücü olarak heptan veya hekzan kullanılarak çözücü ekstraksiyonu gerçekleştirilir. Bu işlem sürekli akımla, yağ içeren madde ve çözücünün zıt akım prensibine göre teması ile gerçekleştirilmektedir. Ekstraksiyon sonucunda çözücü distilasyon ile uzaklaştırılır ve elde edilen yağ presleme işlemindeki gibi dinlendirme tankına gönderilir. Bu işlemler şemasal olarak Şekil 3.3'de verilmektedir (Klemczynska ve ark. 1997).

### **3.5.2. Ham yağa uygulanan işlemler**

Ham hint yağı, soluk saman rengindedir, rafinasyon ve ağartma işlemlerinden sonra yağın rengi renksiz veya açık sarı rengine dönüşmektedir. Rafine edilmemiş yağ kötü bir kokuya sahiptir fakat koku giderme işleminden sonra kokusu kolaylıkla giderilebilmektedir (Akpan ve ark. 2006).

Ham hint yağı üretildikten sonra yağdan her türlü safsızlığın uzaklaştırılması gerekmektedir. Hint yağını karakterize eden önemli özellikler yüksek yoğunluk, viskozite ve diğer bitkisel yağlarda yaygın olarak bulunan trigliseritlerden daha yüksek bir reaktiviteye sahip olmasıdır.



Şekil 3.3. Ham hint yağı üretimi

Ham yağın rafinasyon işlemini dinlendirme ve mumsu bileşiklerden uzaklaştırma, ağartma, nötralizasyon ve koku giderme süreçleri oluşturmaktadır. Dinlendirme ve mumsu bileşiklerden uzaklaştırma işlemi, yağdan sulu fazı ve fosfolipitleri uzaklaştırmak için yapılmaktadır. Ağartma işlemi ile renk veren

maddelerin uzaklaştırılması, fosfolipitlerin ve nötral ağartma toprağının safsızlıkları adsorplaması sonucunda oluşan oksidasyon ürünlerinin yağdan ayrılması sağlanmaktadır. Yüksek asitliğe sahip ağartma toprağının yağ ile reaksiyona girebilme riskinden ve bu da istenmeyen bir dehidrasyon reaksiyonuna neden olabileceğinden dolayı bu adımda oldukça dikkatli olunmalıdır. Nötralizasyon basamağı yağdan serbest yağ asitlerinin ayrılması için uygulanmaktadır. Nötralizasyon iki şekilde gerçekleştirilebilir: alkali ile (kimyasal) ya da buhar ile sıyırma ile (fiziksel). Kostik soda (alkali) yağ ile belirli oranlarda karıştırılır ve oluşan soapstock adı verilen sulu çözelti ortamdan uzaklaştırılır ve geriye nötral yağ kalır. Bu işlemde soapstock ayırımı zor olduğundan ve bu da fazla miktarda nötral yağ kaybına neden olduğundan buhar ile sıyırma daha çok tercih edilen bir yöntemdir. Buhar ile sıyırma vakum altında nem, serbest yağ asidi ve diğer safsızlıkları yağdan uzaklaştırmak için yapılmaktadır. Vakum altında gerçekleştirildiğinden dolayı, yağ düşük sıcaklıklarda tutulur ve böylece hem yağın kimyasal yapısı bozulmaz hem de dehidrasyon reaksiyonuna neden olabilen yüksek sıcaklıklara çıkılmamış olur (Klemczynska ve ark. 1997).

## 4. MİKRODALGA

### 4.1. Mikrodalganın Tarihçesi

Mikrodalga enerjisi, ilk kez 1940'lı yıllarda Percy Spencer tarafından gıdaları ısıtmak amaçlı kullanılmış, 1950'lerden itibaren kimya ve ilgili endüstrilerde teknik bazı kullanım alanları bulmuştur. Mikrodalganın organik sentezdeki uygulamaları ise ilk kez 1986'da Giguere ve Gedye tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu tekniğin organik sentezler açısından yavaş gelişimi, reaktör olarak ev tipi, iyi tasarlanmamış mikrodalga fırınların kullanılması, bu sistemlerin kontrol edilememesi ve yapılan çalışmaların tekrarlanabilirliğinin az olmasından kaynaklandığı belirtilmektedir. O dönemlerde yapılan deneysel çalışmalar, kapalı teflon veya cam kaplar ile ev tipi mikrodalgalarda, sıcaklık ve basınç ölçümü olmadan yapılmaktaydı. Yapılan çalışmalarda genellikle organik çözücülerin kapalı kaplarda kontrolsüz olarak ısıtılmasından dolayı patlamalar meydana gelmekteydi (Kappe ve Stadler 2005). Ancak, organik sentez için tasarlanan ticari mikrodalga ekipmanlarının ve çözücüsüz tekniklerin kullanılmasıyla birlikte mikrodalga destekli organik kimya uygulamaları 1990'ların ortalarından itibaren artış göstermiştir (Liu 2002).

### 4.2. Mikrodalga Enerjisi

Mikrodalga bölgesi, elektromanyetik spektrumda daha düşük dalga boyuna sahip kızıl ötesi ışınım ile radyo frekansları arasında yer almaktadır. Mikrodalganın dalga boyu 1 cm ile 1 m arasında yani frekansları 30 GHz ile 300 MHz arasında değişmektedir. Mikrodalga ısıtma için en sık kullanılan frekans 2,45 GHz, 12,2 cm dalga boyudur (Liu 2002). Mikrodalga, bir magnetronda üretilir ve fırının içine ulaşır. Fırın duvarları tarafından yansıtılarak fırının içindeki bileşenler tarafından emilirler.

Mikrodalga dielektrik ısıtma etkisi, bazı sıvı ve katı maddelerin özelliklerini kullanarak elektromanyetik enerjinin ısıya dönüşmesini ve böylece kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlar. Bu yerinde enerji dönüşüm



çeşidinin birçok yararı vardır çünkü oluşacak enerjinin büyüklüğü reaksiyon ortamındaki moleküllerin özelliklerine bağlıdır (Kingston ve Haswell 1997).

Elektrik alan sayesinde oluşan sıcaklık yükselmesi aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır.

$$\frac{\delta T}{\delta t} = Sabit \times \frac{\epsilon'' f E_{rms}^2}{\rho C_p} \quad (4.1)$$

$E_{rms}^2$  : rms alan intensitesi,

$\rho$  : Yoğunluk,

$C_p$  : Özgül ısı kapasitesidir

Oluşan sıcaklık yükselmesi, dielektrik kaybı, özgül ısı kapasite, numunenin yayınlılığı ve uygulanan alanın büyüklüğü ile belirlenmektedir. Uygulanan alanın büyüklüğü  $E_{rms}^2$  uygulanan gücün büyüklüğü ile ilgilidir. Uygulanan güç ne kadar büyük olursa  $E_{rms}^2$ 'in büyüklüğü de o kadar artar ve buna bağlı olarak ısıtma hızı da artar (Kingston ve Haswell 1997).

Mikrodalga enerjisinin madde tarafından absorplanması, enerji absorplamasını özgül ısı kapasitesine, madde miktarına, sıcaklık artışına ve süreye bağlayan temel bir termodinamik eşitlik ile ifade edilmektedir:

$$P_{mutlak} = \frac{KC_p m \Delta T}{t} \quad (4.2)$$

$P$  : Madde tarafından absorplanan güç (W)

$K$  : Çevrim faktörü (4,184)

$C_p$  : Özgül ısı kapasitesi (cal/g°C)

$m$  : Madde miktarı (g)

$\Delta T$  : İlk ve son sıcaklıklar arasındaki fark

$t$  : Süre (s)

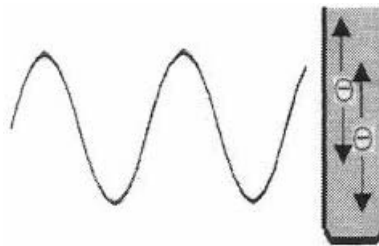
Bu eşitlik ile reaksiyonun belirli bir süre sonraki sıcaklığı ( $T_f$ ) ya da belirli bir sıcaklığa ulaşmak için gereken süre hesaplanabilmektedir. Eşitlik, çoğu mikrodalga sistemi için 20–250°C sıcaklık aralığında kullanılmaktadır (Kingston ve Haswell 1997).

Mikrodalga destekli kimya “mikrodalga dielektrik ısıtma” etkisi ile maddelerin etkin bir şekilde ısıtılmasına dayanır. Bu işlem maddenin (çözücü ya da reaktif) mikrodalga enerjisini emme ve bu enerjiyi ısı enerjisine dönüştürme özelliğine bağlıdır. Bir elektromanyetik alanın elektrik bileşeni iki temel mekanizma ile ısıtmayı gerçekleştirir: dipolar polarizasyon ve iyonik iletim (Kingston ve Haswell 1997). Bir molekül mikrodalga ışınımına maruz bırakıldığında, elektrik alandan dolayı dönme hareketi ile tekrar sıralanmaya yönelir. Moleküllerin dönme hareketi mikrodalga ışınımının frekansına (2,45 GHz) benzerlik gösterirse, molekül, salınım yapan alanla birlikte sürekli olarak tekrar sıralanmaya yönelir ve böylece elektrik enerjisi molekül tarafından absorplanır (Şekil 4.1). Yüksek dielektrik sabitlerine sahip maddeler (polar maddeler) bu enerjiyi hızlıca absorplarken, düşük dielektrik katsayılarına sahip polaritesi düşük olan maddeler (apolar maddeler) mikrodalgayı absorplamamaktadır.

İkinci mekanizma yani iyonik iletim, maddede iyon mevcut olduğu durumlarda gerçekleşmektedir. İyonlar çözelti içerisinde hareket ederken, sürtünme kayıplarından dolayı ısı açığa çıkar yani kinetik enerjiyi ısı enerjisine çevirir (Şekil 4.2). Açığa çıkan ısı miktarı, iyonların büyüklüğü, yükü ve iletkenliğine bağlıdır (Liu 2002).



Şekil 4.1. Salınım yapan elektrik alanla sıralanmaya yönelen dipolar moleküller



Şekil 4.2. Çözelti içindeki yüklü partiküllerin uygulanan elektrik alanla hareketi

Farklı maddelerin mikrodalga ışıını ile ısı üretimini kıyaslamak için, bu maddelerin mikrodalga enerjisini absorplama ve bu enerjiyi ısı enerjisine dönüştürebilme kapasitelerine bakılması gerekmektedir (Liu 2002). Belirli bir frekans ve sıcaklıktaki maddenin elektromanyetik enerjiyi ısı enerjisine çevirebilme kapasitesi kayıp faktörü olarak da adlandırılan  $\tan\delta$  ile belirlenir. Kayıp faktörü  $\tan\delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$ , burada  $\varepsilon''$  dielektrik kaybı, elektromanyetik ışıının ısıya dönüştürülme veriminin bir göstergesi ve  $\varepsilon'$  elektrik alan tarafından polarize edilecek moleküllerin özelliğini tanımlayan yalıtkan sabitidir (Kingston ve Haswell 1997). Dielektrik özellikleri ortamın sıcaklığına göre değişmektedir. Dielektrik sabiti genellikle artan sıcaklıkla azalmaktadır (Nüchter ve ark. 2003). Örneğin suyun dielektrik katsayısı 25°C'de 78 iken, 300°C'de 20'ye düşmektedir (Lidström ve ark. 2001).

Genellikle, yüksek miktarda mikrodalgayı absorplayan çözücüler için  $\tan\delta > 0,5$ , orta derecede absorplayan çözücüler için  $\tan\delta = 0,1-0,5$  aralığında, mikrodalgayı absorplamayan çözücüler için ise  $\tan\delta < 0,1$  olarak bilinmektedir (Kappe 2004).

Yaygın olarak kullanılan bazı çözücülerin kayıp faktörleri Çizelge 4.1'de verilmektedir.

#### 4.3. Mikrodalga Etkileri

Mikrodalga etkileri, geleneksel ısıtma ile sağlanamayan etkilerdir. Mikrodalga ısıtma ile gerçekleşen reaksiyonların standart ısıtmadan daha hızlı olmasının nedeni, kullanılan reaktiflerin mikrodalga ile etkileşiminden kaynaklı ısı etkiler (sıcaklık ölçümü ile kolayca belirlenen) ve ısı olmayan etkilerin varlığıdır (Loupy ve Varma 2006).

Isıl etkiler, mikrodalga ısıtmadan kaynaklanan etkilerdir. Isıl olmayan etkiler ise mikrodalga ve maddenin ısı olmayan etkileşiminden kaynaklanan spesifik etkilerdir (Loupy 2002).

Çizelge 4.1. Bazı çözücülerin kayıp faktörleri (tanδ)

Çözücü	tanδ	Çözücü	tanδ
Etilen glikol	1,350	DMF	0,161
Etanol	0,941	1,2-Dikloroetan	0,127
DMSO	0,825	Su	0,123
2-Propanol	0,799	Klorobenzen	0,101
Formik asit	0,722	Kloroform	0,091
Metanol	0,659	Asetonitril	0,062
Nitrobenzen	0,589	Etil asetat	0,059
1-Butanol	0,571	Aseton	0,054
2-Butanol	0,447	Tetrahidrofuran	0,047
1,2-Diklorobenzen	0,280	Diklorometan	0,042
NMP	0,275	Toluen	0,040
Asetik asit	0,174	Hekzan	0,020

### 4.3.1. Mikrodalganın ısı etkileri

#### 4.3.1.1 Hızlı ısıtma

Hızlı ısıtma, düşük ısı iletkenlikten bağımsız olarak katalizör ya da herhangi bir kimyasalın mikrodalgayı absorplayarak ısınmasıdır. Mikrodalga ile ısıtma reaksiyon hızını artırır çünkü mikrodalgada, geleneksel ısıtmada olduğu gibi düşük ısı transferi yoktur (Loupy 2002).

#### 4.3.1.2 Hacimsel ısıtma

Hacimsel ısıtma, mikrodalga fırın içindeki numunenin tüm hacmini merkezden yani geleneksel ısıtmaya göre zıt yönden (reaksiyon ortamından reaktöre doğru) ısıtmak anlamına gelmektedir. Böylece numune daha hızlı ısıtılmaktadır (Loupy 2002).

#### 4.3.1.3 Fazla ısıtma

Fazla ısıtma, geleneksel ısıtmada beklenen sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklara ısıtma anlamına gelmektedir. Sıvı reaksiyon karışımının ısınması şeklinde meydana gelebildiği gibi katıların örneğin katalizörün bölgesel ısınması şeklinde de gerçekleşebilmektedir. Sıvı reaksiyon karışımının, kaynama noktasının üstündeki bir sıcaklığa kadar ısınması veya katı maddelerde oluşan sıcaklık değişimi hem homojen hem de heterojen reaksiyonlarda reaksiyon hızının artmasını sağlamaktadır. Eğer reaksiyon geri soğutucu altında gerçekleştirilirse, reaksiyon sıcaklığı, mikrodalganın polar reaksiyon karışımlara olan etkisinden dolayı geleneksel ısıtmaya göre daha yüksektir. Bu koşullarda reaksiyon, basınç gerektirmeden sıvı karışımının kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Ancak bölgesel fazla ısıtma özellikle çözücüsüz inorganik destekli bir ortamda gerçekleşen reaksiyonlar için bir avantaj haline dönüştürülebilmektedir (Loupy 2002).

#### 4.3.1.4 Sıcak bölgeler

Sıcak bölgeler, mikrodalga ile ısıtılan maddenin elektromanyetik özelliklerine bağlı olup bölgesel fazla ısınma sonucunda oluşmaktadır. Mikrodalganın madde tarafından absorplanma hızı artan sıcaklıktan daha hızlı ise ısınma homojen olarak gerçekleşmez ve çok yüksek sıcaklığa sahip bölgeler oluşabilir. Sıcak bölgeler genellikle bölgesel fazla ısıtma, seçici ısıtma ve elektromanyetik alanın homojen olmayan dağılımı sonucunda oluşmaktadır. Mikrodalga ısıtmalı bir sistemde, iki çeşit sıcak bölge oluşmaktadır. Sıcak bölgeler ya makroskopik (ölçülebilir) ya da mikroskopik (moleküler bazda, ölçülemez) olarak adlandırılırlar. Makroskopik sıcak bölgeler, optik pirometreler ile, fiber optik ve kızıl ötesi sıcaklık ölçüm cihazlarıyla ölçülebilmektedirler. Mikroskopik sıcak bölgeler, mikro ölçeğe yakın olduğundan ölçülemez ya da belirlenemez (Loupy 2002).

#### 4.3.1.5 Seçici ısıtma

Seçici ısıtma, birden fazla bileşen içeren bir sistemde, sadece mikrodalga ile etkileşim gösteren bir bileşenin seçici ısıtılmasıdır. Bu etki, katalizörün seçici olarak ısıtıldığı katalitik reaksiyonlarda oldukça önemli bir etkidir. Böylece mikrodalgayı absorplamayan bileşenler doğrudan ısıtılmayıp ısınan madde ile aralarında gerçekleşen ısı transferi ile dolaylı olarak ısıtılırlar. Örneğin,

Sıvı/sıvı sistemi: Apolar çözücülerde polar reaktifler (örneğin; H<sub>2</sub>O ile CCl<sub>4</sub> karışımı, yalnızca su ısınır).

Katı/sıvı sistemi: Apolar reaksiyon karışımlarında katı reaktifler veya katı katalizörler (örneğin; CCl<sub>4</sub> içinde KSF, yalnızca KSF ısınır).

Katı/katı sistemi: Mikrodalga absorplamayan maddeler (SiO<sub>2</sub>, MgO, vs.) ile güçlü mikrodalga absorplayan maddelerin (C, SiC, CuO, vs.) karışımı (örneğin, Pt/SiO<sub>2</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sadece metalik aktif bölgeler ısınır) (Loupy 2002).

#### 4.3.1.6 Eş zamanlı soğutma

Eş zamanlı soğutma organik kimyada kullanılan oldukça yeni bir metottur. Katalitik reaksiyonların verimini ve seçiciliğini arttıran ve daha yeni kullanılmaya başlanan mikrodalga etkisidir (Loupy 2002).

Eş zamanlı soğutma işleminde, reaksiyon ortamına mikrodalga verilirken aynı zamanda, ortam hava ile dışardan soğutulmaktadır. Bu işlem, reaksiyon ortamına daha fazla mikrodalga gönderilmesini neden olmakta fakat reaksiyon sonucu açığa çıkan ısının sürekli olarak uzaklaştırılmasını sağlamak ve böylece fazla ısınmayı önlemektedir (Kappe ve Stadler 2005).

Mikrodalga etkisi, ortamda kullanılan çözücünün özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Alkol ya da DMF, CH<sub>3</sub>CN, DMSO gibi polar çözücüler kullanıldığında, asıl etkileşim mikrodalga ve polar moleküller arasında gerçekleşmektedir. Enerji transferi çözücü moleküllerinden reaksiyon ortamına doğru gerçekleşir ve reaktifler üzerindeki herhangi bir etki çözücünün absorpladığı mikrodalga ile etkisiz hale getirilir. Bu nedenle reaksiyon hızları geleneksel ısıtma yöntemleri ile hemen hemen aynıdır.

Ksilen, toluen, karbon tetraklorür ve hidrokarbon gibi apolar çözücüler ise mikrodalgayı neredeyse hiç absorplamazlar. Eğer kullanılan reaktifler polar ise, enerji transferi reaktiflerden çözücüye doğru gerçekleşir. Bu etki gerçekleşen reaksiyon tipine göre değişmekle beraber zaman zaman çelişkili sonuçlar ortaya çıkarabilmektedir (Loupy 2002).

#### 4.3.2. Mikrodalganın ısı olmayan (spesifik) etkileri

Kimyasal reaksiyonlardaki mikrodalga ışınım etkileri fazla ısınma, sıcak bölgeler, seçici ısıtma ve yüksek polarize olmuş alanın ısı olmayan etkileri gibi ısı etkilerinin birleşiminden oluşmaktadır. Bu etkiler, Arrhenius Kanunu ile açıklanmaktadır.

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (4.3)$$

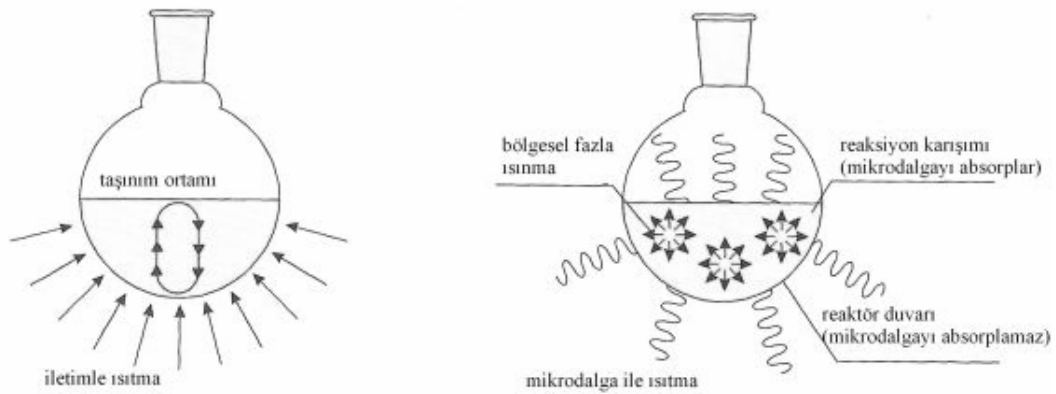
Denklem (4.3) göz önüne alınırsa, mikrodalga ile ısıtmada reaksiyon hızını arttırmanın iki temel yolu vardır. Birincisi, moleküler hareketi ve reaksiyon ara yüzeyindeki moleküllerin titreşim frekansını ifade eden A'yı değiştirmektir. Mikrodalganın moleküllerin titreşim hareketine etkisi göz önünde bulundurulursa, A değerinin etkilendiği açıkça görülebilmektedir. Ayrıca mikrodalga ışınımı, aktivasyon enerjisini (-E<sub>a</sub>) etkileyerek üstel faktörü değiştirebilmektedir (Lidström ve ark. 2001).

#### 4.4. Enerji Absorplama Mekanizması

Organik sentez, genellikle dışarıdan bir ısı kaynağı vasıtasıyla (örneğin, su banyosu) gerçekleştirilir. Bu yöntem, ısıyı alması gereken birçok maddenin ısı iletkenliklerine bağlı olduğundan sisteme enerji verilmesi açısından oldukça yavaş ve az verimli bir yöntemdir ve reaksiyon kabının sıcaklığının reaksiyon karışımının sıcaklığından daha fazla olmasına neden olur. Diğer taraftan, mikrodalga ışınımı, mikrodalga enerjisinin reaksiyon ortamında bulunan moleküllerle (çözücü, reaktif, katalizör) doğrudan bağlanmasıyla etkin bir ısıtma

oluşturur. Reaksiyon kapları borosilikat cam, kuartz ya da teflon gibi neredeyse mikrodalga-geçiren (absorplamayan) maddelerden oluşmaktadır (Kappe 2004).

Geleneksel ısıtma yöntemlerinin hepsinde ısı, reaksiyon kabının duvarlarına ve buradan da reaksiyon ortamına iletilir. Bu işlem oldukça yavaş gerçekleşmektedir (Kingston ve Haswell 1997). Mikrodalga ısıtmada ise reaksiyon ortamındaki maddeler mikrodalga enerjisini belirli koşullarda absorplamakta olup sistemin içinden dışına doğru bir ısınma gerçekleşmektedir. Bu ısınma şekli, sistemin dışından içeriye doğru ısınmasını sağlayan iletim-taşınım ile ters olarak çalışmaktadır (Nüchter ve ark. 2003). Mikrodalga ısınımın reaksiyon ortamında eşit bir dağılım gösterdiği ve reaktiflerin etkin karıştığı düşünülürse mikrodalga ile ısıtmadan sıcaklık değişimi oluşmaz. Böylece istenmeyen yan reaksiyonlar minimum düzeyde olur ve diğer geleneksel ısıtma sistemleri kullanıldığında, kaynağının reaksiyon karışımı ile doğrudan temasta olmadığı ve sıcak reaktör duvarları ile daha soğuk olan reaksiyon ortamı arasındaki sıcaklık gradyentinin olduğu sistemlerden daha avantajlıdır. Mikrodalga ısıtmanın gerçekleştiği reaksiyonlarda reaktör duvarı reaksiyon karışımından daha soğuktur. Klasik ısıtma ve mikrodalga ile ısıtmada ısının akış şekli şematik olarak Şekil 4.3’de verilmektedir (Bogdal 2005).



Şekil 4.3. Klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma için farklı ısıtma mekanizmaları

Mikrodalga ısıtma ile gerçekleştirilen reaksiyonlar genellikle atmosferik basınçta organik çözücüler kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Kappe ve Stadler 2005). Atmosferik basınçta çalışan mikrodalga sistemleri daha istikrarlı sıcaklık



profili sağlar ve çözücülerin kaynama noktalarının üzerindeki bir sıcaklıkta kullanılabilirler. Kapalı kap mikrodalga sistemleri ise sadece sıcaklık ve basınç güvenlik toleransı ve çözeltinin mikrodalga absorplama karakteristiği ile sınırlandırılmaktadır (Kingston ve Haswell 1997).

Çözücüsüz reaksiyonlarda (kuru-ortam) ise kullanılan reaktiflerden en az birinin mikrodalgayı absorplaması veya mikrodalgayı absorplayan katı bir destek maddesinin kullanılması gerekmektedir (Loupy ve Varma 2006).

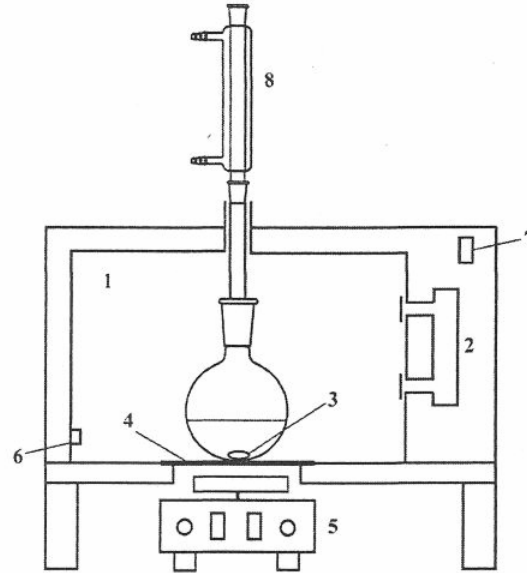
Oda sıcaklığındaki farklı çözücülerin mikrodalga ile 1 dakika boyunca ısıtılması sonucunda ulaşılan sıcaklık değerleri Çizelge 4.2'de verilmektedir (Kingston ve Haswell 1997).

Çizelge 4.2. Oda sıcaklığında bulunan 50 mL hacmindeki çözücülerin 560 W gücü ile 1 dak. boyunca mikrodalga ile ısıtılması sonucunda ulaşılan sıcaklık değerleri

Çözücü	T (°C)	T <sub>b</sub> (°C)
Su	81	100
Metanol	65	65
Etanol	78	78
1-Propanol	97	97
1-Butanol	109	117
1-Pentanol	106	137
1-Hekzanol	92	158
1-Klorobutan	76	78
1-Bromobutan	95	101
Asetik asit	110	119
Etil asetat	73	77
Kloroform	49	61
Aseton	56	56
Dimetil eter	32	35
Hekzan	25	68
Heptan	26	98
Karbon tetraklorür	28	77

#### 4.5. Organik Sentezlerde Kullanılan Mikrodalga Reaktörler

Organik sentezin mikrodalgadaki ilk uygulamaları ev tipi mikrodalga ile gerçekleştirilmiş olup günümüzde çoğunlukla daha geliştirilmiş mikrodalga ekipmanları kullanılmaktadır. Ev tipi mikrodalga fırınlarda mikrodalga ışınımı magnetronun on/off şeklinde çalışması ile gerçekleşmekte olup sıcaklık değişimini görüntülemek mümkün değildir. Günümüzde sentez için kullanılan gelişmiş mikrodalga reaktörler ise manyetik karıştırıcı ile tasarlanmış, fiber optik ya da IR sensörleri aracılığıyla reaksiyon karışımının sıcaklığının doğrudan kontrolünü gerçekleştirebilmektedirler (Kappe 2004). Böyle bir sistem şematik olarak Şekil 4.4’de verilmektedir.



Şekil 4.4. Mikrodalga ünitesi (1 mikrodalga boşluğu, 2 magnetron, 3 karıştırıcı magnet, 4 alüminyum plaka, 5 manyetik karıştırıcı, 6 IR sıcaklık sensörü, 7 açma/kapama düğmesi, 8 geri soğutucu)

Mikrodalga ile gerçekleştirilen organik sentezlerde iki tip reaktör kullanılmaktadır: tek bir noktadan ışın gönderen reaktörler ve çoklu ışın gönderen reaktörler. Her iki sistemde de radyasyon aynı prensibe göre üretilmektedir (Nüchter ve ark. 2003). İki sistem arasındaki en büyük fark kullanılacak maddenin miktarı ve aynı anda gerçekleştirilebilen reaksiyon sayısıdır. Tek bir noktadan ışın

gönderen sistemde madde miktarı 0,2 mL ila 20 mL arasında değişirken çoklu ışın gönderen sistemde bu miktar 2 mL ila daha büyük kapasitelere kadar artmaktadır (Anonim 2006). Ayrıca çoklu ışın gönderen mikrodalga sistemlerinde birden fazla reaksiyon kabı aynı anda ısıtılabilirken, tek noktadan ışın gönderen mikrodalga sistemlerinde sadece tek bir reaksiyon kabı ısıtılabilir (Kappe 2004).

#### **4.5.1. Tek bir noktadan ışın gönderen mikrodalga sistemi**

Bu tip reaktörler dalga kaynağından tek bir ışınımın geldiği tip reaktörlerdir. Reaksiyon ortamındaki maddeler tek bir noktadan mikrodalga ışınımına maruz kalırlar. Bu nedenle reaksiyon ortamında sıcaklık farkları oluşabilmektedir. Bu da katı fazda gerçekleşen ve karışması zor olan reaksiyonlar için bir dezavantaj haline gelmektedir. Bundan dolayı tek bir noktadan ışın gönderen mikrodalga sistemlerinde deneysel tekrarlanabilirlik büyük önem kazanmaktadır (Nüchter ve ark. 2003).

#### **4.5.2. Çoklu ışın gönderen mikrodalga sistemi**

Çok yönlü ışın gönderen mikrodalga sistemlerinde numune her yönden mikrodalga ışınımına maruz kalır. Tek bir yönden mikrodalga ışın gönderen sistemlere göre güç yoğunluğu daha azdır. Ancak radyasyon reaksiyon karışımının her tarafına eşit bir şekilde dağıldığından, tek bir noktadan ışın gönderen mikrodalga sistemlerine oranla daha homojen bir ısınma sağlanmaktadır (Nüchter ve ark. 2003).

### **4.6. Mikrodalganın Organik Sentezlerdeki Uygulamaları**

Mikrodalga destekli organik sentezlerde sıklıkla kullanılan proses tekniklerinden biri katalizör ya da reaktif içeren oldukça güçlü mikrodalga absorplayan (grafit) inorganik destek maddesi veya mikrodalga absorplamayan ortamlar (silika, alümina veya kil) içeren çözücüsüz (kuru-ortam) işlemlerdir. Çözücüsüz işlemler, standart açık kap teknolojisini elverişli hale getirdiği için oldukça yaygın hale gelmiştir (Kappe 2004). Hem klasik ısıtma hem de

mikrodalga ısıtma ile yapılan bazı organik sentezlerin deneysel sonuçları kısaca Çizelge 4.3’de verilmektedir (Kingston ve Haswell 1997).

Çizelge 4.3. 720 W güç, 2,45 GHz frekansındaki mikrodalga ve klasik ısıtma yöntemiyle yapılan çalışmalar

<b>Sentez</b>	<b>Mikrodalga (süre, dönüşüm)</b>	<b>Klasik Isıtma (süre, dönüşüm)</b>	<b><math>\rho^*</math></b>
Benzamidin benzoik aside hidrolizi	10 dk, %99	1 sa, %90	6
Toluenin benzoik aside oksidasyonu	5 dk, %40	25 dk, %40	5
Benzoik asidin metanol ile esterifikasyonu	5 dk, %76	8 sa, %74	96
Benzoik asidin propanol ile esterifikasyonu	18 dk, %86	7,5 sa, %89	25
Benzoik asidin n-butanol ile esterifikasyonu	7,5 dk, %79	1 sa, %82	8
4-siyanofenoksidin benzilklorid ile S <sub>N</sub> 2 reaksiyonu	3 dk, %74 4 dk, %93	12 sa, %72 16 sa, %89	240 240

\* $\rho = \text{hız (mikrodalga)} / \text{hız (klasik)}$

Mikrodalga destekli ısıtmanın organik sentezdeki uygulamaları farklı sistemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Geri soğutuculu sistemler, basınçlı sistemler ve sürekli akımlı sistemler en yaygın olarak kullanılanlarıdır (Kingston ve Haswell 1997).

#### 4.6.1. Geri soğutuculu sistemler

Bazı sistemler modifiye edilmiş ev tipi mikrodalga fırınlardan oluşurken bazıları ise tek bir noktadan ışın gönderen mikrodalga sistemlerinden oluşmaktadır. Geri soğutuculu sistemlerde, sistemin atmosferik basınçta olması ve parlayıcı çözücü buharlarının mikrodalga boşluğuna sızamamasından dolayı patlama riski çok düşüktür. Ancak reaksiyon sıcaklığı, çözücünün normal

kaynama noktasının 13–26°C üstüne çıkamaz ve ancak belirli bir süre için bu sıcaklıklarda kalabilir (Lidström ve ark. 2001).

#### **4.6.2. Basınçlı sistemler**

Mikrodalgada basınç altında gerçekleşen reaksiyonların hızı da geri soğutucu altında gerçekleşen sistemler gibi yüksektir. Önceleri kullanılan basınçlı sistemler kontrol edilememesinden dolayı oldukça riskliydi. Ancak günümüzde geliştirilen basınçlı sistemler güvenilebilir sıcaklık ve basınç kontrollü olarak tasarlanmıştır (Lidström ve ark. 2001).

Yüksek sıcaklıklarda çözücü ile gerçekleşen reaksiyonlarda çözücünün kaynama noktasının üstüne çıkılamaması reaksiyon için bir dezavantajdır. Yüksek kaynama noktalı çözücülerin ise genellikle ortamdan uzaklaştırılması zordur. Bu dezavantajlar, düşük kaynama noktalı çözücülerin artan iç basınca dayanıklı kapalı kaplarda ısıtılmasıyla önlenabilmektedir. Soğutma işlemlerinden sonra çözücü buharlaştırılarak ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir ve tekrar kullanım için distillenebilmektedir (Loupy 2002).

#### **4.6.3. Sürekli akımlı sistemler**

Mikrodalga ısıtma ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda oluşacak maddeler sıcaklık değişiminden etkileniyorsa, reaksiyon büyük ölçeğe taşınırken sıcaklık profilinin sabit tutulması gerekmektedir. Örneğin, 3 mL çözücü 150°C'ye 20 saniyede ısıtılırken 300 W güç kullanılıyorsa, aynı çözücünün 150 mL'sini ısıtmak ve aynı ısıtma profiline ulaşmak için en azından 15 kW güç gerekir. 500 mL'den fazla hacimli sistemlerle çalışırken, tek bir noktadan ışın gönderen mikrodalga sistemleri değil çoklu ışın gönderen mikrodalga sistemleri kullanılmalıdır. Reaktiflerin mikrodalgaya sürekli olarak beslendiği ve her defasında yalnızca belli bir miktarının mikrodalgaya maruz kaldığı sürekli akımlı sistemler alternatif olarak düşünülebilir. Böylece kullanılacak madde miktarı ne kadar çok olursa olsun aynı sıcaklık profili kolaylıkla sağlanabilmektedir (Lidström ve ark. 2001).

#### 4.7. Mikrodalğanın Endüstriyel Uygulamaları

1980'lerden günümüze mikrodalğanın endüstriyel uygulamalarda kullanılması için birçok çalışma yapılmaktadır. Mikrodalga tekniğini kullanarak gerçekleştirilen kimyasal işlemlerin araştırma laboratuvarlarındaki kullanımı yaygın hale gelmeye başlarken, bu reaksiyonların büyük ölçekteki uygulamaları için çalışmalar devam etmektedir.

Mikrodalga teknolojisi, fizikçiler ve elektrik mühendisleri için yeni bir sistem olmamakla beraber, mikrodalğanın kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için bir enerji kaynağı olarak kullanılması oldukça yenidir. Küçük ölçekte gerçekleşen reaksiyonları büyük ölçeye taşımak beraberinde birçok problemi getirmektedir. Büyük ölçekteki mikrodalga içerisine endüstriyel ölçekte kuartz reaktör tasarlamak oldukça zor bir işlemdir. Diğer problemler ise mikrodalğanın reaksiyon ortamına giriş derinliği ve homojen sıcaklık dağılımıdır.

Büyük ölçeye geçiş problemlerine karşı, aşağıdaki endüstriyel prosesler patent literatüründe yer almaktadır (Kappe ve Stadler 2005).

- Metanın, eten ve hidrojene mikrodalga ile katalitik dönüşümü
- Metanın mikrodalga ile oksijenli C<sub>3</sub> bileşiklerine katalitik dönüşümü
- Metanın C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> bileşiklerine oksidatif olarak dönüşümü
- Metanın etan ve etene oksidatif dönüşümü
- Ağır hidrokarbon bileşiklerinin parçalanması
- Hidrokarbonların reforming prosesi
- Uzun zincirli alkanlardan alkenlerin oluşumu
- Yüksek hidrokarbon bileşiklerinden daha kısa zincirli hidrokarbonların oluşumu
- Vinil asetatın oluşumu
- Element halindeki azotun organik azot bileşiklerine dönüşümü
- Düşük alfa-alkenlerin oluşumu
- Heck arilasyon reaksiyonu
- Porfirin bileşiğinin sentezlenmesi
- Selülozik maddelerin hazırlanması

#### 4.8. Mikrodalga İle Isıtmanın Avantajları

Mikrodalga ısıtma, doğrudan ısıtmadır; enerji madde tarafından emilir ve numune kabını ısıtmak için kullanılmaz. Doğrudan ısıtmanın diğer bir avantajı iyi bir şekilde kontrol edilebilmesidir. Bu sebepten dolayı mikrodalga ısıtma oldukça etkindir ve bu etkinlik mikrodalga enerjisinin pahalı olmasını bile örttebilmektedir (Anonim 2006). Mikrodalga ile gerçekleştirilen reaksiyonlar geleneksel ısıtmadan daha hızlı ve güvenlidir. Mikrodalga ısıtmanın mekanizması (ısı etkiler ya da ısı olmayan etkiler) kimyasal reaksiyonların reaksiyon hızını arttırmaktadır. Böylece reaksiyon süresi azalarak maliyet düşmektedir (Saifuddin ve Chua 2004). Ayrıca mikrodalga ısıtma ile elde edilen ürün verimi ve saflığı geleneksel ısıtmaya göre daha yüksektir (Anonim 2006).

Mikrodalga, radyasyon kaynakları ile yüksek sıcaklıklar ve yüksek ısıtma hızlarına ulaşılabilen ve hem elektrik enerjisinin ısı enerjisine (%80–85) etkin bir şekilde dönüşmesini hem de ısı enerjisinin sisteme verimli bir şekilde aktarılmasını sağlamaktadır. Modern cihaz, yüksek bir güvenilirliğe sahiptir ve diğer ısıtma metotlarından daha avantajlıdır (Palafox ve Chase 2001).

#### 4.9. Mikrodalga Isıtma ile Yapılan Çalışmalar

Mikrodalga ile ısıtma, organik sentez, polimer teknolojisi, kurutma, piroliz, analitik kimya ve çevre kimyasında son yıllarda kullanılmaya başlanan yeni bir metottur.

Menendez ve ark. (2002), grafiti mikrodalga absorplayıcı olarak kullanarak mikrodalga fırınında atık çamurun pirolizini gerçekleştirmişlerdir. İki metotla elde edilen sonuçları karşılaştırabilmek için çalışma geleneksel ısıtmalı bir fırınla da yapılmıştır. Sıcaklıklar birkaç dakika içinde 1000 dereceye kadar ulaşmıştır. Bu çalışma, mikrodalga ışınımının, atık çamurun tek adımda kurutulmasında, pirolizinde ve gazlaştırılmasında iyi bir metot olduğunu göstermektedir. Mikrodalga absorplayıcı olarak grafitin kullanımı sıcaklıkların birkaç dakika içinde 1000 dereceye kadar çıkmasını sağlamıştır (Menendez ve ark. 2002).

Palafox ve Chase (2001), polietilen ve alüminyum/polimer atıkların kesikli mikrodalga reaktörde 500–700°C arasında bozundurulma reaksiyonlarını gerçekleştirmişler ve reaktördeki pirolitik ürünlerin kalma süreleri ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi ve üretilen hidrokarbon fraksiyonunun kimyasal kompozisyonunu araştırmışlardır (Palafox ve Chase 2001).

Miura ve ark. (2000), odunun pirolizini kısa reaksiyon süresinde mikrodalga sisteminde gerçekleştirmişlerdir. Odun mikrodalgayı absorplamadığı için sistemde karbon yatağı kullanılmış olup geleneksel ısıtma ile dört günde gerçekleşen reaksiyon süresi mikrodalga sisteminde yalnızca birkaç saatte gerçekleşmiştir (Miura ve ark. 2000).

Azcan ve Danışman (2007), pamuk yağının transesterifikasyonunu mikrodalga sentez ünitesi ile gerçekleştirmiş, optimum biyodizel üretim koşullarını 60°C reaksiyon sıcaklığı, 7 dakika reaksiyon süresi ve %1,5 katalizör/yağ oranı olarak belirlemişlerdir. Bu koşullarda elde edilen biyodizelin verimi ve saflığı sırasıyla %92,7 ve %99,8 olarak belirlenmiştir (Azcan ve Danışman 2007).

Jeyashoke ve ark. (1998), pirinç kabuğu yağının transesterifikasyonunu katalizör olarak sodyum metoksit kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Farklı reaksiyon koşullarında reaksiyon süreleri 40 s ve 15 s olarak belirtilmiştir. Mikrodalga ısıtma ile gerçekleştirilen bu reaksiyonun geleneksel ısıtmaya göre avantajı reaksiyon süresinin çok kısa olması ve daha yüksek verimle ürün elde edilmesidir (Jeyashoke ve ark. 1998).

Chemat ve Esveld (2001), ürenin siyanurik aside parçalanma reaksiyonunu çözücüsüz yani kuru ortamda mikrodalga ünitesinde, destek materyali olarak grafit kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Deneysel çalışmalar, hem mikrodalga ünitesinde hem de geleneksel ısıtma yöntemleriyle gerçekleştirilmiş olup aynı reaksiyon sıcaklığı ve süresinde (300°C ve 3 dak.) mikrodalga ile elde edilen verim %61,2 iken, geleneksel ısıtma yöntemi ile elde edilen verim %15, olarak belirlenmiştir (Chemat ve Esveld 2001).

Mikrodalga ısıtma ile gerçekleştirilen bazı reaksiyonların çalışma koşulları özet olarak Çizelge 4.4'te verilmektedir.



Çizelge 4.4. Mikrodalga ısıtma ile gerçekleştirilen bazı çalışmaların koşulları

Sıcaklık	Basınç	Reaksiyon	Reaksiyon süresi	Kaynak
Belirtilmemiş	95 kPa	Odunun pirolizi	6–8 dak.	Miura ve ark (2000)
600°C	Belirtilmemiş	Petrol atıklarının pirolizi	30 dak.	El Harfi ve ark. (2000)
450–700°C	Atmosferik basınç	Plastik atıklarının pirolizi	2 dak.	Palafox ve Chase (2001)
1000°C	Atmosferik basınç	Atık çamurun pirolizi	6 dak.	Menendez ve ark. (2002)
180°C	11 bar	Benzamidin hidrolizi	10 dak.	Horeis ve ark. (2001)
140°C	11 bar	Benzamidin hidrolizi	10 dak.	Horeis ve ark. (2001)
80°C	Belirtilmemiş	Siklohekzenin oksidasyonu	60 dak.	Chemat ve Esveld (2001)
140°C	Belirtilmemiş	Stearik asidin esterifikasyonu	120 dak.	Chemat ve Esveld (2001)
100°C	Belirtilmemiş	Hekzannitrilin hidrolizi	60 dak.	Chemat ve Esveld (2001)

Çizelge 4.4. (Devam) Mikrodalga ısıtma ile gerçekleştirilen bazı çalışmaların koşulları

60 °C	Atmosferik basınç	Pamuk yağının transesterifikasyonu	7 dak.	Azcan ve Danişman (2007)
54°C	Atmosferik basınç	Pirinç kabuğu yağının transesterifikasyonu	15–40 s.	Jeyashoke ve ark. (1998)
300°C	Atmosferik basınç	Ürenin parçalanması	1–3 dak.	Chemat ve Esveld (2001)

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde yapılan çalışmalarda kullanılan materyaller, kimyasal maddeler, cihazlar, yapılan deneysel çalışmalara ve bu çalışmalarda kullanılan yöntemler hakkında bilgi verilmektedir.

### 5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller, Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Bu bölümde, kullanılan bitkisel materyal, kimyasal maddeler, cihazlar, yapılan deneysel çalışmalara ve yöntemleri hakkında bilgi verilmektedir.

#### 5.1.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda ticari bir firmadan sağlanan hint yağı ve hint yağı bitkisi tohumları kullanılmıştır.

#### 5.1.2. Kimyasal maddeler

Hekzan	Merck
Etanol	Riedel
Petrol eteri	Teknik
Aseton	Teknik
Ksilen	Teknik
Heptan	Merck
Dietil eter	Merck
Kloroform	Merck
Benzen	Riedel
Karbon tetraklorür	Teknik
Wijs çözeltisi	Riedel
Asetik asit	Merck
Sülfürik asit	Merck
Hidroklorik asit	Merck

Sodyum hidroksit	Merck
Potasyum hidroksit	Merck
Potasyum iyodür	Riedel
Vanilin	Aldrich
Bromokresol yeşili	Merck
Piridin	Riedel
Bütil alkol	Fluka
Beyaz mineral yağı	Aldrich
Kırmızı kurşun	Aldrich
Nişasta	Riedel
Sodyum tiyosülfat	Riedel
Fenolftalein	Riedel
%14'lük metanollü bor triflorür	Aldrich
Susuz sodyum sülfat	Merck
Sodyum klorür	Riedel
Silikajel 60 (F <sub>254</sub> )	Merck
2-oktanol	Fluka
2-oktanon	Fluka
Sebasik asit	Fluka
Azot gazı	

### 5.1.3. Kullanılan cihazlar

- Mikrodalga sentez ünitesi (Milestone, Start S)
- Gaz kromatografisi (Agilent 6890N)
- Distilasyon düzeneği
- 250 mL kapasiteli Soxhlet
- Volumetrik nem miktarı tayini cihazı
- Döner buharlaştırıcı (Buchi R-114).
- Su banyosu (Elektro-mag M 254)
- 250'lik mantolu ısıtıcı (Electro-mag)
- Etüv (Ecocell)

- Elektrikli ısıtıcı (Elektro-mag MX 225)
- Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR3001K)
- pH metre (Labstar)
- Hassas terazi (Ohaus EP214C)
- Vakumlu fırın (WHB Binder)
- Refraktometre
- Santrifüj (Hettich-EBA20)
- Viskozimetre (Brookfield DV-II+Pro)
- Piknometre

## **5.2. Deneysel Çalışma**

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan hammadde, hammaddenin özellikleri ve yöntemler verilmektedir.

### **5.2.1. Kullanılan hammaddenin özellikleri**

Bu bölümde hint yağı bitkisinin içermiş olduğu nem ve yağ miktarı belirlenmiştir.

#### **5.2.1.1 Nem tayini**

Bitkisel materyalin içermiş olduğu nem miktarı volumetrik yöntemle belirlenmiştir (Helrich 1990).

Yaklaşık 10 g materyal 250 mL'lik bir balona yerleştirilmiş ve üzerine materyal miktarının yaklaşık 10 katı su ile doyurulmuş ksilen ilave edilmiştir. Su miktarı sabit kalıncaya kadar geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Dereceli tüpte toplanan ksilen ve su fazları tamamen ayrıldıktan sonra dip kısımda toplanan su miktarı okunup materyalin içerdiği nem miktarı hesaplanmıştır.

### 5.2.1.2 Hint yağı bitkisinden Soxhlet ile yağ ekstraksiyonu

250 mL kapasiteli Soxhlet ekstraksiyon cihazında çözücü olarak hekzan kullanılarak öğütülmüş materyalin içermiş olduğu yağın tamamı tükeninceye kadar (8 saat) ekstraksiyona devam edilmiştir. Elde edilen ekstrenin düşük basınçta döner buharlaştırıcıda (T=40–50°C) çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra, yağ verimi kuru madde bazında hesaplanmıştır (Vogel 1981).

### 5.2.2. Hint yağının fiziksel özellikleri

Hint yağının fiziksel özellikleri (yoğunluk, kırılma indisi, asit indisi, iyot indisi, sabunlaşma indisi, peroksit değeri, sabunlaşmayan madde miktarı, hidroksil değeri ve viskozitesi) standart yöntemlere göre belirlenmiştir (Helrich 1990, T.S. 12519, U.S.P. XXII 1990).

#### 5.2.2.1 Bağlı yoğunluk tayini

Yoğunluk tayini 50 mL'lik piknometre ile gerçekleştirilmiştir. Piknometre önce saf su ile doldurulmuş ve tartılmıştır. Daha sonra aynı piknometre kurutulduktan sonra yağ ile tartılıp aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Helrich 1990).

$$\rho = \frac{m_{\text{yağ}} - m_{\text{boş}}}{m_{\text{su}} - m_{\text{boş}}} \times \rho_{\text{su}25^{\circ}\text{C}} \quad (5.1)$$

$\rho$  : Yağın bağlı yoğunluğu

$m_{\text{yağ}}$  : Piknometrenin yağ ile dolu kütlesi

$m_{\text{su}}$  : Piknometrenin su ile dolu kütlesi

$m_{\text{boş}}$  : Piknometrenin kütlesi

$\rho_{\text{su}25^{\circ}\text{C}}$  : Suyun 25°C'deki yoğunluğu

### 5.2.2.2 Kırılma indisi tayini

Kırılma indisi, havadan numune ortamına giren ışık demetinin düşey düzlemlerle yaptığı açının sinüsünün, yine bu ışık demetinin havada düşey düzlemlerle yaptığı açının sinüsüne oranıdır.

İki prizma arası numune ile tamamen doldurulmuş ve sıcaklığın 5 dakika değişmemesi sağlanmıştır. Kırılma indisi, virgülden sonra dördüncü mertebeye kadar okunmuştur (U.S.P. XXII 1990).

### 5.2.2.3 Asitlik indisi tayini

250 mL'lik bir erlene 10 g yağ tartılmıştır. Üzerine 50 mL eter ve %96'lık etanolden oluşan karışım (1:1) ve 0,5 mL fenolftalein ilave edilmiştir. Daha sonra hazırlanan çözelti 0,1 N potasyum hidroksit çözeltisiyle pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Sarfıyat kaydedilerek aşağıda verilen formüle göre yağın asitlik indisi belirlenmiştir (U.S.P. XXII 1990).

$$\text{Asitlik İndisi} = a_3 \times 5,610 / A \quad (5.2)$$

$a_3$  : Titrasyonda sarfedilen 0,1 N KOH çözeltisinin miktarı (mL)

A : Numune yağın kütlesi (g)

### 5.2.2.4 İyot indisi tayini

Yaklaşık 0,3 g yağ, 20 mL CCl<sub>4</sub> içeren 500 mL'lik erlene tartıldı. 25 mL Wijs çözeltisi eklendikten sonra erlen çalkalandı ve 30 dakika oda sıcaklığında karanlık bir ortamda bekletildi. Daha sonra 20 mL %15'lik KI çözeltisi ve distile su eklendi. Karışımın sarı rengi hemen hemen renksiz oluncaya kadar 0,1N sodyum tiosülfat ile titre edildi. Birkaç damla nişasta çözeltisi eklendikten sonra mavi renk tamamen kayboluncaya kadar titrasyona devam edildi. Aynı işlemler numunesiz tekrarlanmış, harcanan sarfıyat kaydedilerek aşağıdaki formüle göre yağın iyot indisi hesaplanmıştır (Helrich 1990).

$$\text{İyot İndisi} = [(B - S) \times N \times 12,6] / g_{\text{numune}} \quad (5.3)$$

N : Kullanılan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  çözeltisinin normalitesi (N)

B : Kör numune için harcanan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  miktarı (mL)

S : Numune için harcanan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  miktarı (mL)

#### 5.2.2.5 Sabunlaşma indisi tayini

2 g yağ 250 mL'lik şilifli balona tartularak, üzerine 25 mL alkollü 0,5 N potasyum hidrosit çözeltisi ilave edilmiştir. Bu karışım bir ısıtıcı vasıtasıyla geri soğutucu altında 30 dakika kaynatılmıştır. Karışım sıcakken 1 mL fenolftalein ilave edilerek 0,5 N HCl çözeltisiyle, renksiz veya hafif sarı renk kalıncaya kadar titre edildikten sonra sarfiyat belirlenmiştir. Aynı işlem numunesiz tekrarlanmış, harcanan sarfiyat kaydedilerek aşağıdaki formüle göre yağın sabunlaşma indisi hesaplanmıştır (U.S.P. XXII 1990).

$$\text{Sabunlaşma İndisi} = 28,05(b_1 - a_1) / A \quad (5.4)$$

$b_1$  : Titrasyonda numune içermeyen çözelti için harcanan 0,5 N HCl miktarı (mL)

$a_1$  : Titrasyonda numune içeren çözelti için harcanan 0,5 N HCl miktarı (mL)

A : Numune yağın kütlesi (g)

#### 5.2.2.6 Peroksit indisi tayini

250 mL'lik bir erlene 5 g yağ, 30 mL asetik asit-kloroform (3:2) karışımı ve 0,5 mL doymuş KI çözeltisi ilave edilmiştir. Bir dakika hızla çalkalandıktan sonra 30 mL distile su ilave edilmiştir. Oluşan sarı renk biraz açılincaya kadar 0,01 N sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilmiştir. 5 mL nişasta çözeltisi eklenerek renk tamamen kayboluncaya kadar titrasyona devam edilmiştir. Aynı işlemler numune koyulmaksızın tekrarlanmıştır. Aşağıda verilen formüle göre peroksit indisi hesaplanmıştır (U.S.P. XXII 1990).



$$\text{Peroksit İndisi} = 10(a_4 - b_4) / A \quad (5.5)$$

$a_4$  : Titrasyonda numune içeren çözelti için harcanan 0,01 N  $\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2$  sarfiyatı (mL)

$b_4$  : Titrasyonda numune içermeyen çözelti için harcanan 0,01 N  $\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2$  miktarı (mL)

A : Numune yağın kütlesi (g)

### 5.2.2.7 Sabunlaşmayan madde miktarı

0,480 g yağ şilifli balona tartılmıştır. Üzerine 5 mL etanollü 1 N KOH ilave edilerek 1,5 saat su banyosunda geri soğutucu altında sabunlaşmaya bırakılmıştır. Karışım soğuduktan sonra ayırma hunisine alınarak 5 mL su eklenmiş ve 10–15 mL hekzan ile üç kez ekstre edilmiştir. Bu işlemlerden sonra toplanan üst fazlar birleştirilmiş ve hacimce %50'lik etanol (10 mL) ile üç kez yıkama yapılmıştır. Toplanan üst fazlar susuz sodyum sülfattan süzöldükten sonra 40–50 °C 'de döner buharlaştırıcıda çözücüsü buharlaştırılmıştır. Kalan kısım tartılmış ve aşağıdaki formüle göre sabunlaşmayan madde miktarı belirlenmiştir (U.S.P. XXII 1990).

$$\text{Sabunlaşmayan Madde Miktarı} = (a / A) \times 100 \quad (5.6)$$

a : Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısmın tartımı (g)

A : Numune yağın kütlesi (g)

### 5.2.2.8 Hidroksil değeri tayini

2 g hint yağı tartılarak 250 mL'lik erlene konulmuştur. Üzerine 5 mL asetik asit-piridin (1:3) karışımı ilave edildikten sonra geri soğutucu altında 1 saat ısıtılmıştır. Karışıma 10 mL su ilave edilip karıştırılmıştır ve su banyosunda 10 dakika daha ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Erlene 10 mL bütül alkol konulduktan sonra üzerine 1 mL fenolftalein eklenerek 0,5 N etanollü

KOH ile hafif pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Aynı işlemler numune olmaksızın tekrarlanmıştır.

Hidroksil değerinin hesaplanmasında kullanılacak olan serbest yağ asitlerini tayin etmek için 10 g yağ 250 mL'lik erlene konulmuş üzerine 10 mL piridin eklenmiştir. Karışım üzerine 1 mL fenolftalein konularak 0,5 N alkollü KOH ile hafif pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiş ve hidroksil değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (T.S. 12519)

$$\text{Hidroksil Değeri} = \frac{\left[ A + \frac{BW}{D} - C \right]}{W} \times 56,1 \times N \quad (5.7)$$

N : KOH çözeltisinin normalitesi (N)

A : Kör numune için kullanılan 0,5 N KOH miktarı (mL)

B : Serbest asitlerin titrasyonu için harcanan 0,5 N KOH miktarı (mL)

W : Yağın kütlesi (g)

D : Serbest asitlerin titrasyonu için kullanılan yağın kütlesi (g)

C : Titrasyonda harcanan 0,5 N KOH miktarı (mL)

### 5.2.2.9 Viskozite tayini

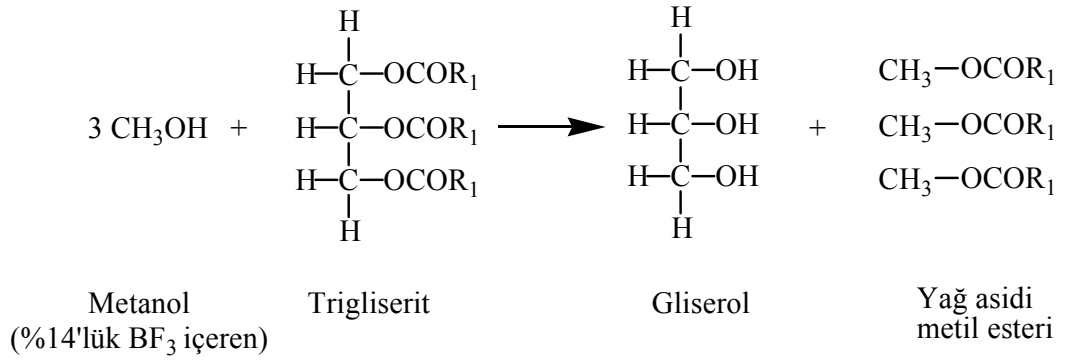
Viskozite ölçümleri 25°C'de Brookfield viskozimetresi ile gerçekleştirilmiştir.

### 5.2.3. Hint yağının yağ asidi kompozisyonu

Hint yağının ana bileşiği olan risinoleik asit ince tabaka kromatografisi ile belirlenmiş olup analiz koşulları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Hint yağının yağ asidi kompozisyonu ise, yağ asidi bileşikleri metil esterleri türevlerine dönüştürülerek uçucu hale getirildikten sonra Gaz Kromatografisi analizi ile belirlenmiştir.

### 5.2.3.1 Metilleme

0,2 g numune üzerine 5 mL metanollü 0,5 N NaOH ilave edilmiştir. Sıcak su banyosu üzerinde geri soğutucu altında 10 dakika kaynatıldıktan sonra, 5 mL %14'lük metanollü-BF<sub>3</sub> eklenerek 2 dakika kaynatılmıştır. Daha sonra 5 mL heptan ilave edilerek 1 dakika daha kaynatılmıştır. Karışım 25 mL'lik balon jojeye alınarak doygun tuz çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Faz ayırımı oluştuktan sonra heptanlı faz olan üst fazdan flakona alınıp azot gazı geçirilerek heptan uzaklaştırılmıştır. Geriye kalan eser miktardaki metil esteri hekzan ile seyreltilerek GC analizine hazırlanmıştır (Williams 1984). Metilleme reaksiyonu Şekil 5.1'de verilmektedir.



Şekil 5.1. Metilleme reaksiyonu

### 5.2.4. Hint yağının mikrodalga sentez ünitesinde reaksiyonlanması

Yapılan çalışmalarda hint yağı, %50'lik sulu NaOH çözeltisi, reaksiyon ürününün katılaşmasını engellemek ve yağın köpürmesini önlemek amacıyla kullanılan yüksek kaynama sıcaklığına sahip (~400°C) beyaz mineral yağı (inceltici) ve katalizör (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) eşliğinde yüksek sıcaklıkta parçalanmış ve farklı endüstrilerde hammadde olarak kullanılan sıvı ve katı ürünler elde edilmiştir. Sıvı ürün olarak 2-oktanol ve yan ürün 2-oktanon, katı ürün olarak ise sebasik asit elde edilmiştir. Sıvı ürün olan 2-oktanol geleneksel ısıtmalı sistemlerde yüksek

sıcaklıklarda (250–275°C), 2-oktanon ise daha düşük sıcaklıklarda (180–200°C) oluşmaktadır (Kirk-Othmer 1979).

Deneysel çalışmalarda laboratuvar tipi mikrodalga sentez ünitesi (Milestone-Start S) kullanılmış olup parçalanma reaksiyonları 250 mL kapasiteli quartz reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ünitesine distilasyon kolunu monte edilerek reaksiyon sırasında oluşan sıvı ürünler reaksiyon ortamından ayrılmıştır. Kullanılan mikrodalga ünitesi, manyetik karıştırma, uzaktan sıcaklık okuyan IR (infra-red) sıcaklık sensörü, sıcaklık ve güç kontrolörü ve çalışmaları otomatik olarak kontrol etmeyi ve kaydetmeyi sağlayan yazılıma sahiptir. Mikrodalga ünitesinde kullanılan çalışma programı ve deneysel yöntem aşağıda verilmektedir.

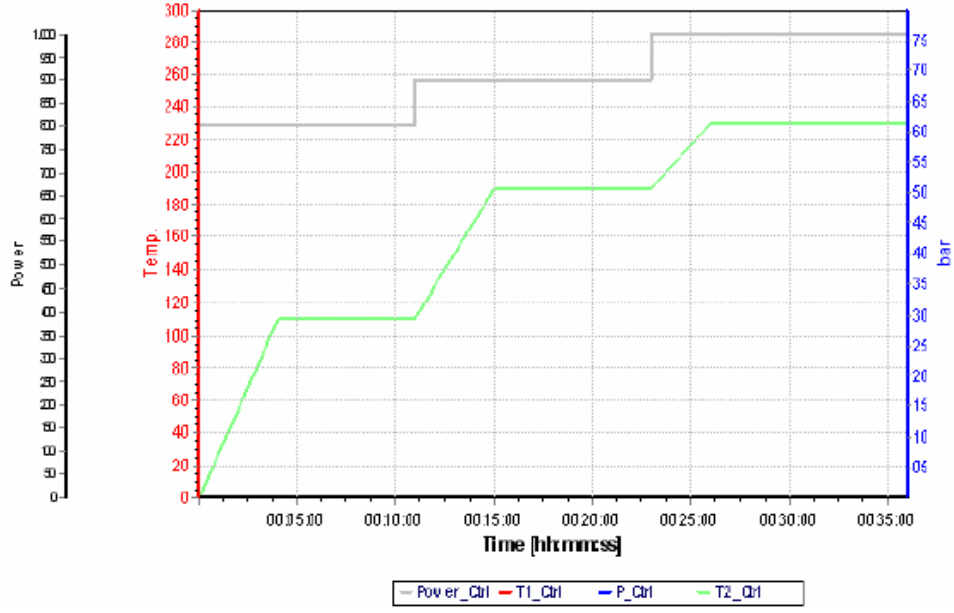
Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği sistem Şekil 5.2’de verilmektedir.



Şekil 5.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan sistem

#### 5.2.4.1 Mikrodalga koşulları

Reaksiyonlarda uygulanan mikrodalga çalışma koşulları Şekil 5.3’de verilmektedir.



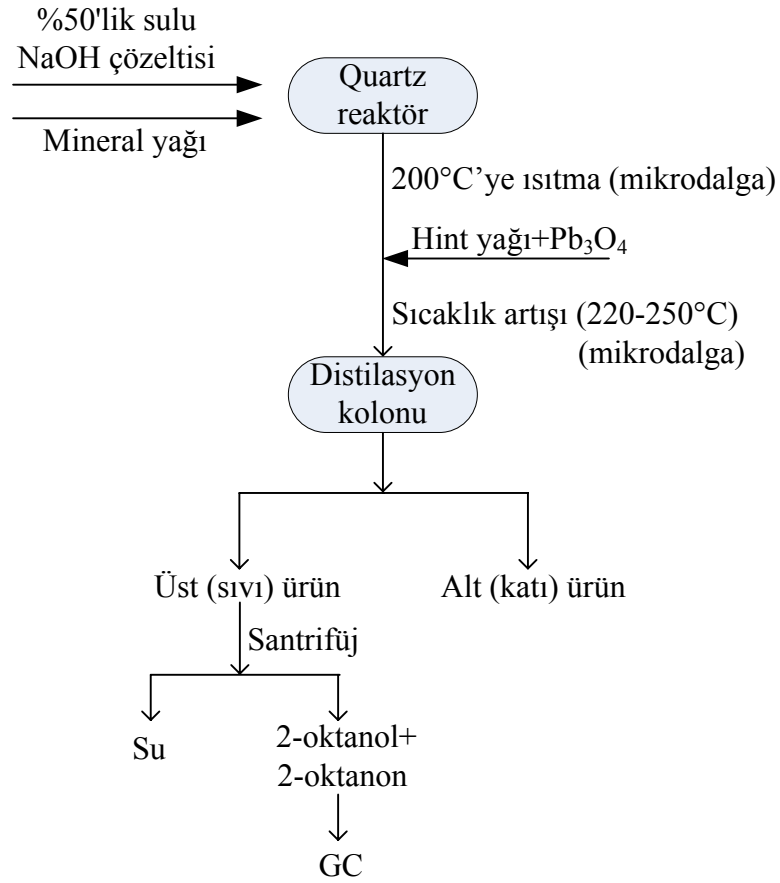
Şekil 5.3. Mikrodalga çalışma programı

Şekil 5.3’de de görüldüğü gibi, reaksiyona girecek karışım 110°C’ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 8 dakika beklenmiştir. Daha sonra sıcaklık 900 W güç ile 200°C’ye ayarlanmış ve program bu sıcaklıkta 8 dakika devam etmiştir. Programın son aşamasında ise sıcaklık 1000–1200 W güç ile istenilen reaksiyon sıcaklığına (200–250°C) ayarlanmış ve bu sıcaklıkta istenilen reaksiyon süresi (5–15 dakika) kadar devam etmiştir.

#### 5.2.4.2 Alkali ortamda parçalanma reaksiyonu

İnceltici olarak kullanılan beyaz mineral yağı (3:8, yağ/mineral yağı (g/g)) ve farklı miktarlardaki (8:15, 12:15 ve 14:15; NaOH/yağ oranı (g/g)) %50’lik sulu NaOH çözeltisi 250 mL’lik quartz reaktöre tartılıp içerisine manyetik karıştırıcı konulmuştur. Reaktör mikrodalga için yerleştirilerek üzerine distilasyon kolonu takılmıştır. Daha önce belirtilen mikrodalga programına göre balonun içindekiler ısıtmaya başlanmıştır. Sıcaklık 200°C’ye ulaştığında, hint yağı ve ağırlıkça %1 oranında katalizör ( $Pb_3O_4$ ) numune besleme kısmından sisteme yavaşça (8 dakika boyunca) eklenmiştir. Mikrodalga

sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaştığında reaksiyon başlamıştır. Distilasyon kolonundan ilk olarak ortamdaki su ayrılmış olup daha sonra reaksiyon ortamında oluşan sıvı ürün (2-oktanol ve yan ürün 2-oktanon karışımı) alınmıştır ve reaksiyon katı ürün (sebasik asit) oluşumu için bir süre daha devam etmiştir. Distilasyon kolonunun üst ürünü olarak elde edilen sıvı ürün, tüplere konulmuş ve faz ayırımı için 5 dakika boyunca 3000 rpm hızında santrifüjlenmiştir. Eser miktardaki su santrifüj tüpünün dibinde kalmış, üstte kalan sıvı ürün ayrılmış ve tartılarak verimi hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen işlemler akım şeması halinde Şekil 5.4’de verilmektedir.

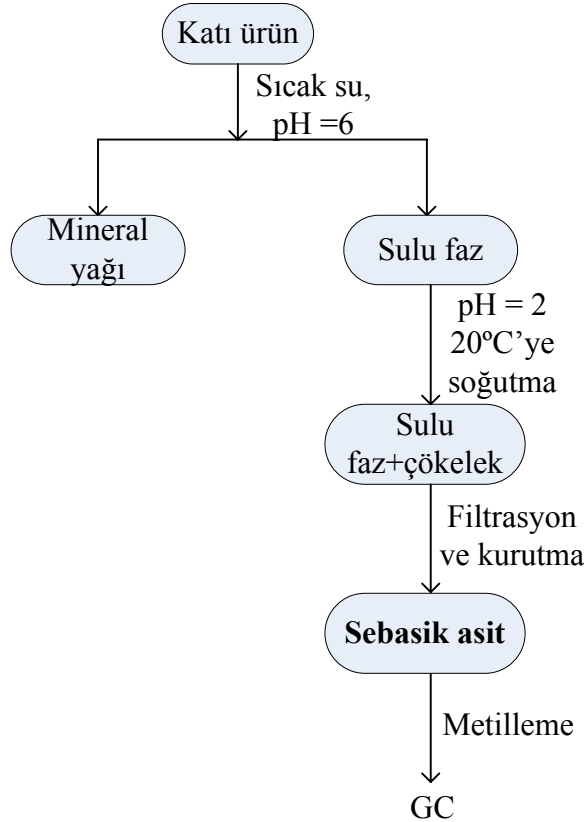


Şekil 5.4. Reaksiyon akım şeması

### 5.2.4.3 Katı ürün karışımından sebasik asitin saflaştırılması

Reaksiyon sonucunda balonda kalan katı karışım öncelikle sıcak su içinde çözülmüş ve karışımın pH'ı seyreltik HCl (%9,25) ile 6,0'a ( $\pm 0,01$ ) ayarlanmıştır. Karışımın üst fazında kalan beyaz mineral yağı ayırma hunisiyle ayrılmış ve altta kalan sıvı fazın pH'ı yine seyreltik HCl ile yaklaşık 2,0'a ( $\pm 0,01$ ) ayarlanmıştır. Karışım 20°C'ye soğutulduktan sonra dibe çöken katı madde mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzümüştür (Vasishta ve ark 1990). Katı maddenin içinde kalabileceği düşünülen safsızlıkları (mineral yağı, parçalanmayan yağ asitleri, gliserol) gidermek için hekzanla yıkama yapılmıştır. Daha sonra su ve ortamda mevcut olabilecek uçucu bileşikleri uzaklaştırmak için katı madde vakumlu fırında 80°C'de vakum altında (200 Pa) 12 saat kurutulmuştur.

Sebasik asidin ayırma ve saflaştırma akım şeması Şekil 5.5'de verilmektedir.



Şekil 5.5. Ayırma ve saflaştırma işlemleri akım şeması

### 5.2.5. Sebasik asit ve 2-oktanolü tanımlama ve saflığını belirleme yöntemleri

Hint yağının parçalanması sonucunda elde edilen sıvı ürün (2-oktanol ve yan ürün 2-oktanon) standart 2-oktanol ve 2-oktanon analizleri ile kıyaslanıp gaz kromatografisinde saflığı belirlenmiştir.

Elde edilen sebasik asit örnekleri ise, önce ince tabaka kromatografisi yöntemiyle tanımlanmış daha sonra metanollü %14'lük BF<sub>3</sub> ile sebasik asit metil esterleri formuna dönüştürüldükten sonra standart sebasik asit ile kıyaslanıp gaz kromatografisi ile saflığı tespit edilmiştir.

#### 5.2.5.1 İnce tabaka kromatografisi (İTK)

Hint yağının temel yağ asidi olan risinoleik asit ve deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sebasik asidi tanımlamak amacıyla ince tabaka kromatografisi analizi gerçekleştirilmiş olup analiz koşulları Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Çizelge 5.1. İnce tabaka kromatografisi analiz koşulları

Madde	Plak	Çözücü Sistemi	Reaktifler
Hint yağı	Silika jel	Petrol eteri-dietil eter-asetik asit (70:30:1)	%50'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (etanolda çözülmüş)
Sebasik asit	Silika jel	Benzen-asetik asit-su (50:40:10)	Bromokresol yeşili çözeltisi (pH=7,0)

#### 5.2.5.2 Gaz kromatografisi (GC)

Hint yağının yağ asidi bileşimini ve hint yağının parçalanması sonucunda oluşan kimyasalları tanımlamak ve saflıklarını belirlemek amacıyla gaz



kromatografi analizi gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografisi analiz koşulları Çizelge 5.2’de verilmektedir.

Çizelge 5.2. Hint yağı metil esterleri ve reaksiyon sonucu oluşan kimyasallar için GC koşulları

<b>Sistem</b>	Agilent 6890N
<b>Kolon</b>	HP-Innowax (60 m L x 0,25 mm ID x 0,25 µm film kalınlığı)
<b>Dedektör</b>	FID
<b>Taşıyıcı gaz</b>	Helyum
<b>Taşıyıcı gaz akış hızı</b>	1,0 mL/dak
<b>Sıcaklıklar</b>	
<b>Enjeksiyon</b>	250°C
<b>Kolon</b>	60°C-10 dak//4°C/dak//220°C-10 dak //1 °C/dak//240°C-50 dak
<b>Dedektör</b>	280 °C
<b>Split oranı</b>	60:1
<b>Enjeksiyon miktarı</b>	2µL

### 5.2.5.3 Asitlik indisi tayini

0,01 g sebasik asit bir erlene tartılmış ve üzerine 15 mL %95’lik etanol eklenerek çözülmüştür. 3 damla %1’lik fenolftalein indikatör çözeltisi eklendikten sonra karışım, 0,1 N sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiştir. Asitlik indisi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Guenther 1948).

$$\text{Asitlik İndisi} = \frac{5,610 \times V}{m} \quad (5.8)$$

V : Titrasyonda harcanan 0,1 N NaOH hacmi (mL)

M : Numunenin kütlesi (g)

#### **5.2.5.4 Erime noktası tayini**

Erime noktası tayin tüpünün içine bir miktar gliserin konulduktan sonra tüp, bek alevi ile ısıtılmıştır. Bir miktar sebasik asit, ucu yakılarak kapatılan bir kılcal borunun içine konulmuş ve kılcal boru bir termometreye bağlanarak gliserinin içine yerleştirilmiştir. Tüp yavaşça ısıtılarak sebasik asidin erimeye başladığı an gözlenmiş ve sıcaklık kaydedilmiştir (Guenther 1948).

## **6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR**

Bu bölümde hint yağı kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların sonuçları verilmektedir

### **6.1. Hammaddenin Özellikleri**

Çalışmada kullanılan hammaddenin özellikleri bu bölümde verilmektedir.

#### **6.1.1. Nem tayini**

Hint yağı bitkisinin nem miktarı %4 olarak belirlenmiş olup yağ verimi kuru madde bazında hesaplanmıştır.

#### **6.1.2. Hint yağı bitkisinden yağ ekstraksiyonu**

Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilen yağ ekstraksiyonu sonucunda hint yağı bitkisinin içerdiği yağ verimi kuru madde bazında %49,7 olarak bulunmuştur.

#### **6.1.3. Hint yağının fiziksel özellikleri**

Daha önce belirtilen yöntemler sonucunda belirlenen hint yağının fiziksel özellikleri Çizelge 6.1’de verilmektedir.

#### **6.1.4. Hint yağının yağ asidi kompozisyonu**

Deneysel çalışmalarda belirtilen yöntemler sonucunda hint yağının ana bileşiği olan risinoleik asit İTK ile tanımlanmış olup sonuç Şekil 6.1’de verilmektedir. Hint yağının yağ asidi kompozisyonunu belirlemek amacıyla ise hint yağı, metil esterleri formuna dönüştürülmüş ve yağ asidi kompozisyonu Gaz Kromatografisi analizi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2’de, GC kromatogramı ise Şekil 6.2’de verilmektedir.

Çizelge 6.1. Hint yağının fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellik	Değer
Bağıl yoğunluk (25°C)	0,958
Kırılma indisi (25°C)	1,4760
Asit indisi	0,56
İyot değeri	85
Sabunlaşma indisi	181
Peroksit değeri	2,9
Sabunlaşmayan madde miktarı (%)	0,4
Hidroksil değeri	161
Viskozite (25°C) (cm <sup>2</sup> /s=stokes)	7,0

Çizelge 6.1’de görüldüğü gibi, hint yağının fiziksel özelliklerinin standart sınırlar arasında olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 7.1).

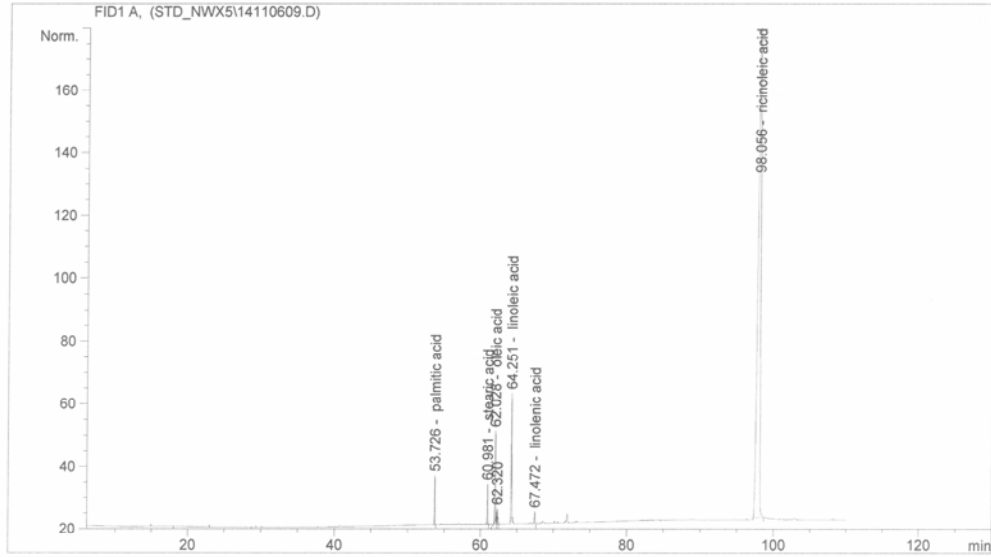


Şekil 6.1. Hint yağının İTK sonucu ( $R_f=0,21$ )

Şekil 6.1’de görüldüğü gibi, hint yağının ana bileşiği risinoleik asit olup  $R_f$  değerinin 0,21 olduğu, bu değer de standart risinoleik asidin  $R_f$  değerine çok yakın olduğu tespit edilmiştir (TS 7313 1989).

Çizelge 6.2. Hint yağının GC analizi ile belirlenen yağ asidi kompozisyonu

Yağ Asidi	%
Risinoleik asit <i>C18:1-OH</i>	87,2
Linoleik asit <i>C18:2</i>	5,5
Oleik Asit <i>C18:1</i>	3,8
Stearik asit <i>C18:0</i>	1,6
Palmitik asit <i>C16:0</i>	1,4
Linolenik asit <i>C18:3</i>	0,5
$\Sigma$ Doymuş Yağ Asitleri	3,0
$\Sigma$ Doymamış Yağ Asitleri	97,0
<b>TOPLAM</b>	<b>100,0</b>



Şekil 6.2. Hint yağı metil esterlerinin GC kromatogramı

Çizelge 6.2 ve Şekil 6.2’de görüldüğü gibi, hint yağının ana bileşiğini risinoleik asit (%87,2) oluşturmaktadır. Yağın %97,0’sini doymamış yağ asitleri oluştururken %3,0’ünü doymuş yağ asitleri oluşturmaktadır. Ayrıca hint yağının

ortalama molekül ağırlığı (928,5 g/mol) yukarıda belirlenen GC analizi sonucuna göre hesaplanmıştır.

## 6.2. Hint Yağının Parçalanma Reaksiyonları

Bölüm 5.2.4'de anlatıldığı yöntemler sonucunda elde edilen sıvı ürün ve katı ürünün farklı reaksiyon koşullarındaki verimleri, 2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asidin gaz kromatografisindeki oranları ve buna bağlı olarak hesaplanan verimleri bu bölümde verilmektedir.

### 6.2.1. 2-oktanol verimi ve saflığının belirlenmesi

Bölüm 5.2.4.2'de anlatıldığı yöntemler sonucunda elde edilen 2-oktanol oluşumu için farklı reaksiyon parametreleri denenmiş ve optimum reaksiyon koşulları (NaOH/yağ oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi) belirlenmiştir. Sıvı ürünün kompozisyonu (2-oktanol ve oluşabilecek 2-oktanon içeriği) gaz kromatografisi analizi ile belirlenmiş olup sonuç Çizelge 6.3-6.6'da verilmektedir. Elde edilen kromatogramlardan biri ise Şekil 6.3'de verilmektedir.

*NaOH/yağ oranının ürün verimine etkisi:* 230°C sıcaklıkta, 10 dakika reaksiyon süresinde, kütlece %1 katalizör ( $Pb_3O_4$ ) kullanılarak yapılan çalışmada ürün veriminin (teorik verim bazında hesaplanan) NaOH/yağ oranı ile değişimi, sıvı ürünün GC analizi ile bağlı olarak belirlenen 2-oktanol ve 2-oktanon verimleri Çizelge 6.3'de verilmektedir.

Çizelge 6.3'de görüldüğü gibi, artan NaOH/yağ oranı ile birlikte toplam sıvı ürün verimi ve 2-oktanol verimi artmıştır.

Çizelge 6.3. NaOH/yağ oranının 2-oktanol ve 2-oktanon verimine etkisi (T=230°C, t=10 dak.)

NaOH/yağ oranı (g/g)	Toplam sıvı ürün verimi (molce %)	2-Oktanol GC (%)	2-Oktanon GC (%)	2-Oktanol verimi (molce %)	2-Oktanon verimi (molce %)
8:15	45,2	59,5	36,8	26,9	16,6
12:15	60,5	59,5	38,6	35,9	23,3
14:15*	88,9	63,9	32,3	56,8	28,7

\*Reaksiyon süresi: 3 dakika

*Reaksiyon sıcaklığının ürün verimine etkisi:* 8:15 NaOH/yağ oranında, 10 dakika reaksiyon süresinde, kütlece %1 katalizör (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) kullanılarak yapılan çalışmada ürün veriminin (teorik verim bazında hesaplanan) reaksiyon sıcaklığı ile değişimi, sıvı ürünün GC analizi ile bağıl olarak belirlenen 2-oktanol ve 2-oktanon verimleri Çizelge 6.4’de verilmektedir.

Çizelge 6.4. Sıcaklığın 2-oktanol ve 2-oktanon verimine etkisi (t=10 dak.)

Sıcaklık (°C)	Toplam sıvı ürün verimi (molce %)	2-Oktanol GC (%)	2-Oktanon GC (%)	2-Oktanol verimi (molce %)	2-Oktanon verimi (molce %)
200	6,0	72,7	27,3	4,4	1,6
220	12,1	68,8	29,1	8,3	3,5
230	45,2	59,5	36,8	26,9	16,6
240	47,8	64,4	33,2	30,7	15,8
250	48,0	65,4	33,4	31,4	16,0

Çizelge 6.4’de görüldüğü gibi, sıcaklığın artmasıyla birlikte 230°C reaksiyon sıcaklığına kadar hem toplam sıvı ürün verimi hem de 2-oktanol verimi yüksek bir artış göstermiş olup 230°C’den sonra az bir artış gözlenmiştir.

240°C'den sonra hem toplam sıvı ürün verimi hem de 2-oktanol verimi neredeyse değişmemiştir.

*Reaksiyon süresinin ürün verimine etkisi:* 250°C sıcaklıkta, 8:15 NaOH/yağ oranında, kütlece %1 katalizör (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) kullanılarak yapılan çalışmada ürün veriminin (teorik verim bazında hesaplanan) reaksiyon süresi ile değişimi, sıvı ürünün GC analizi ile bağıl olarak belirlenen 2-oktanol ve 2-oktanon verimleri Çizelge 6.5'de verilmektedir.

Çizelge 6.5. Sürenin 2-oktanol ve 2-oktanon verimine etkisi (T=250°C)

<b>Süre (dak.)</b>	<b>Toplam sıvı ürün verimi (molce %)</b>	<b>2-Oktanol GC (%)</b>	<b>2-Oktanon GC (%)</b>	<b>2-Oktanol verimi (molce %)</b>	<b>2-Oktanon verimi (molce %)</b>
5	8,0	67,2	30,7	5,4	2,4
10	48,0	65,4	33,4	31,4	16,0
15	48,1	58,2	36,2	27,9	17,4

Çizelge 6.5'de görüldüğü gibi, reaksiyon süresi 5 dakikadan 10 dakikaya arttırıldığında hem toplam sıvı ürün verimi hem de 2-oktanol verimi artmıştır. Sürenin daha da arttırılmasıyla (+5 dakika) sıvı ürün verimi neredeyse değişmezken 2-oktanol saflığı azalmış ve böylece 2-oktanol verimi azalmıştır.

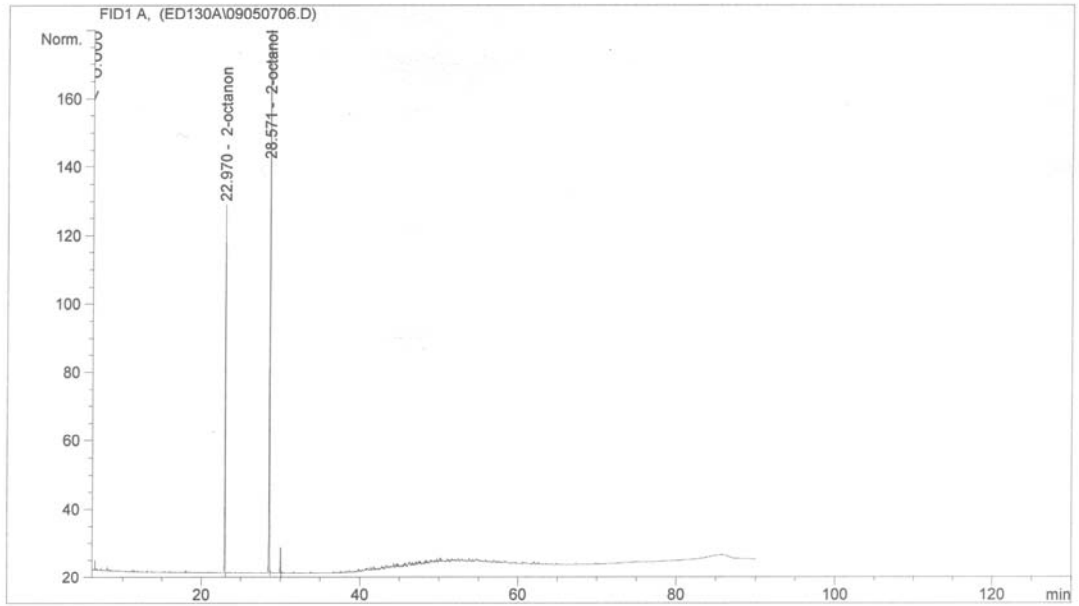
230°C sıcaklıkta, 12:15 NaOH/yağ oranında, kütlece %1 katalizör (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) kullanılarak yapılan çalışmada ürün veriminin (teorik verim bazında hesaplanan) reaksiyon süresi ile değişimi, sıvı ürünün GC analizi ile bağıl olarak belirlenen 2-oktanol ve 2-oktanon verimleri Çizelge 6.6'da verilmektedir.



Çizelge 6.6. Sürenin 2-oktanol ve 2-oktanon verimine etkisi (T=230°C)

Süre (dak.)	Toplam sıvı ürün verimi (molce %)	2-Oktanol GC (%)	2-Oktanon GC (%)	2-Oktanol verimi (molce %)	2-Oktanon verimi (molce %)
3	30,3	52,1	40,1	15,8	12,1
5	40,1	39,9	60,1	15,9	24,1
10	60,5	59,5	38,6	35,9	23,3

Çizelge 6.6’da görüldüğü gibi, artan reaksiyon süresi ile hem toplam sıvı ürün verimi hem de 2-oktanol verimi artmıştır.



Şekil 6.3. Elde edilen sıvı ürünün (2-oktanol ve yan ürün 2-oktanondan oluşan) GC kromatogramı

### 6.2.2. Sebasik asit verimi ve saflığının belirlenmesi

Bölüm 5.2.4.2 ve 5.2.4.3’de belirtilen yöntemle göre farklı reaksiyon koşullarında (NaOH/yağ oranı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı) elde edilen

sebasik asit değerleri verilmektedir. Katı ürünün kompozisyonu gaz kromatografisi analizi ile belirlenmiş olup sonuç Çizelge 6.7-6.9’da verilmektedir.

*NaOH/yağ oranının ürün verimine etkisi:* 230°C sıcaklıkta, 10 dakika reaksiyon süresinde, kütlece %1 katalizör ( $Pb_3O_4$ ) kullanılarak yapılan çalışmada ürün veriminin (teorik verim bazında hesaplanan) NaOH/ yağ oranı ile değişimi, katı ürünün GC analizi ile bağıl olarak belirlenen sebasik asit verimi Çizelge 6.7’de verilmektedir.

Çizelge 6.7. NaOH/yağ oranının sebasik asit verimine etkisi (T=230°C, t=10 dak.)

NaOH/yağ (g/g)	Katı ürün verimi (molce %)	Sebasik asit GC (%)	Sebasik asit verimi (molce %)
8:15	30,8	60,4	18,6
12:15	40,0	75,1	30,0
14:15*	42,4	80,7	34,2

\*Reaksiyon süresi: 3 dakika

Çizelge 6.7’de görüldüğü gibi, artan NaOH/yağ oranı ile hem sebasik asit verimi, hem de saflığı artmıştır.

*Reaksiyon sıcaklığının ürün verimine etkisi:* 8:15 NaOH/yağ oranında, 10 dakika reaksiyon süresinde, kütlece %1 katalizör ( $Pb_3O_4$ ) kullanılarak yapılan çalışmada ürün veriminin (teorik verim bazında hesaplanan) reaksiyon sıcaklığı ile değişimi, katı ürünün GC analizi ile bağıl olarak belirlenen sebasik asit verimi Çizelge 6.8’de verilmektedir.

Çizelge 6.8. Sıcaklığın sebasik asit verimine etkisi (t=10 dak.)

Sıcaklık (°C)	Katı ürün verimi (molce %)	Sebasik asit GC (%)	Sebasik asit verimi (molce %)
200	23,1	67,8	15,6
220	29,2	62,1	18,1
230	30,8	60,4	18,6
240	35,5	71,9	25,5
250	42,5	52,7	22,3

Çizelge 6.8’de görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça katı ürün verimi de artmıştır. Ancak sıcaklık 240°C’den 250°C’ye yükseldiğinde katı ürün verimi artarken sebasik asit saflığı azalmış, buna bağlı olarak da sebasik asit verimi (%22,3) azalmıştır. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda ürünün polimerizasyona uğramasıdır (Vasishtha ve ark. 1990).

*Reaksiyon süresinin ürün verimine etkisi:* 250°C sıcaklıkta, 8:15 NaOH/yağ oranında, kütlece %1 katalizör (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) kullanılarak yapılan çalışmada ürün veriminin (teorik verim bazında hesaplanan) reaksiyon süresi ile değişimi, katı ürünün GC analizi ile bağlı olarak belirlenen sebasik asit verimi Çizelge 6.9’da verilmektedir.

Çizelge 6.9. Reaksiyon süresinin sebasik asit verimine etkisi (T=250°C)

Süre (dak.)	Katı ürün verimi (molce %)	Sebasik asit GC (%)	Sebasik asit verimi (molce %)
5	20,2	45,1	9,1
10	42,5	52,7	22,3
15	30,7	76,3	23,4

Çizelge 6.9’da görüldüğü gibi, reaksiyon süresinin 5 dakikadan 10 dakikaya artmasıyla hem katı ürün verimi hem de sebasik asit saflığı ve verimi

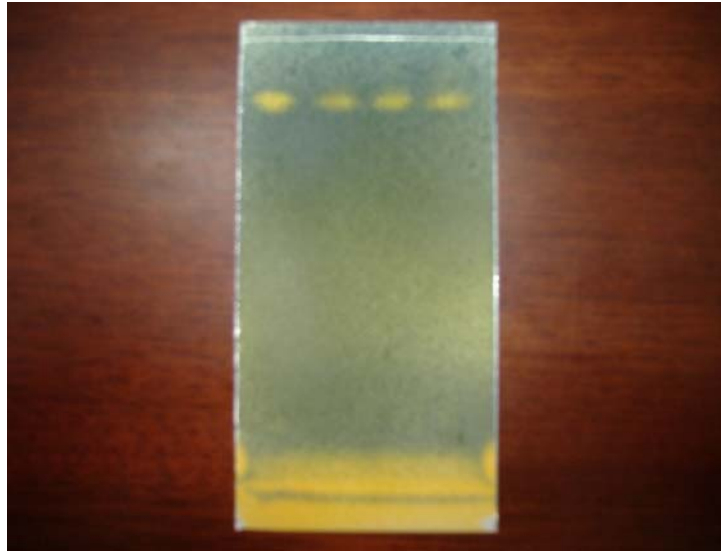
büyük ölçüde artmıştır. Ancak süre daha da arttırıldığında katı ürün verimi azalmıştır. Bunun nedeni de artan reaksiyon sürelerinde oluşan sebasik asidin bozulmasıdır (Vasishtha ve ark. 1990).

### 6.2.3. Sebasik asidin tanımlanması ve saflığının belirlenmesi

Reaksiyonlar sonucunda elde edilen sebasik asit örnekleri öncelikle İTK ile tanımlanmış, metil esteri formuna dönüştürüldükten sonra Gaz Kromatografisinde saflığı belirlenmiştir. Sebasik asidin saflığı, asitlik indisi ve erime noktası tayini ile de belirlenmiştir.

#### 6.2.3.1 Sebasik asidin İTK analizi ile tanımlanması

Bölüm 5.2.5.1’de belirtilen analiz koşulları ile gerçekleştirilen sebasik asidin İTK sonucu Şekil 6.3’de verilmektedir.

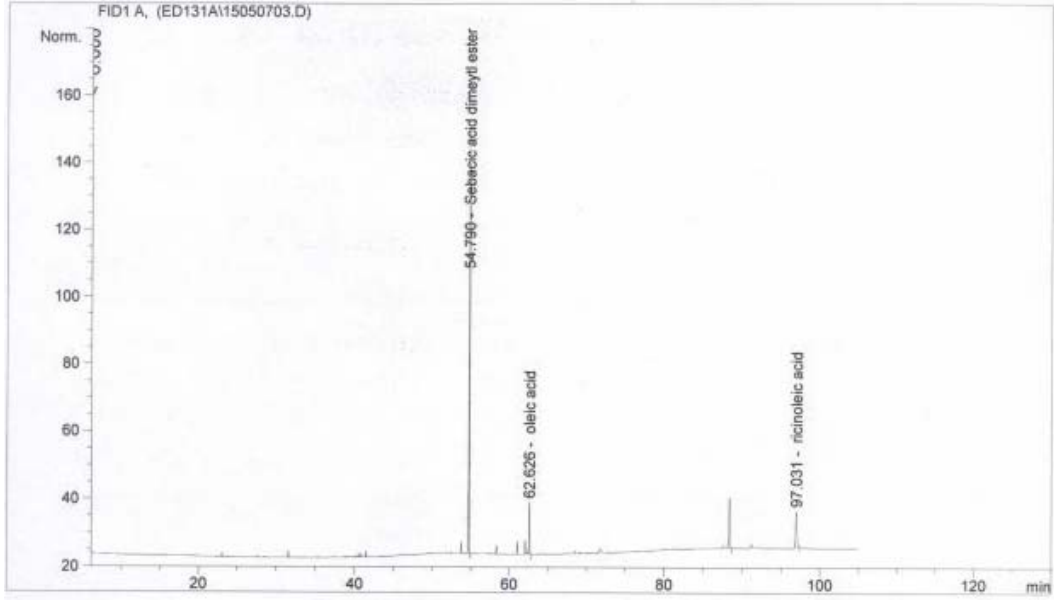


Şekil 6.3. Sebasik asidin İTK sonucu ( $R_f=0,78$ )

Şekil 6.3’de görülen ilk leke sebasik asit standardına ait olup diğer lekeler ise farklı reaksiyon koşullarında elde edilen sebasik asit örneklerine aittir. Şekilde de görüldüğü gibi, sebasik asit numunelerinin standart sebasik asit ile aynı  $R_f$  değerine (0,78) sahip olduğu tespit edilmiştir.

### 6.2.3.2 Sebasik asidin GC analizi ile tanımlanması

Gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen sebasik asit örneklerinin değişen deneysel parametreler sonucunda GC analizi ile elde edilen kromatogramlarından biri Şekil 6.4’de verilmektedir.



Şekil 6.4. Deneysel çalışma sonucu elde edilen sebasik asidin kromatogramı

Şekil 6.4’de görüldüğü gibi sebasik asit, kromatogramdaki en büyük piktir. Kromatogramda görülen risinoleik asit sebasik aside dönüşmeden kalan kısımdır.

### 6.2.3.3 Asitlik indisinin belirlenmesi

Bölüm 5.2.5.3’de anlatılan yöntem ile belirlenen sebasik asit ürünlerinin asitlik indisi Çizelge 6.10’da verilmektedir. Standart sebasik asidin asitlik indisi 475 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.10. Sebasik asit numunelerinin asitlik indisi

<b>Sebasik asit Numune No</b>	<b>Asitlik indisi</b>	<b>GC saflığı (%)</b>
1	449	80,7
2	422	75,1
3	403	71,9

#### **6.2.3.4 Erime noktasının belirlenmesi**

Bölüm 5.2.5.4’de anlatılan yöntem ile belirlenen sebasik asit ürünlerinin erime noktası Çizelge 6.11’de verilmektedir. Standart sebasik asidin erime noktası 133°C olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.11. Sebasik asit numunelerinin erime noktaları

<b>Sebasik asit Numune No</b>	<b>Erime noktası (°C)</b>	<b>GC saflığı (%)</b>
1	120	80,7
2	117	75,1
3	115	71,9

## 7. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Hintyağı bitkisi, Akdeniz ikliminin görüldüğü yerlerde doğal olarak yetişir veya kültürü yapılır. Tohumlarında bulunan risin maddesi zehirlidir ve tohumlarından elde edilen yağ, renksiz-soluk sarı renkli, hafif kokulu bir yağ olup alkolde kolaylıkla çözünür. Yağın hazmı zor olduğu için yemeklik yağ olarak kullanılamaz. Yağın bileşimini özellikle risinoleik asit oluşturur. İncebağırsaklar üzerinde 15–30 gramlık miktarı kuvvetli müshil etkisi yapar. Sanayide sabun ve boya yapımında, dericilikte, mürekkep yapımında, ıssız yanması ve beyaz alev vermesi nedeniyle kandillerde de bol miktarda kullanılmaktadır.

Bu bölümde, mikrodalga sentez ünitesi kullanılarak alkali füzyonu ile değerli kimyasalların (2-oktanol ve sebasik asit) üretimi çalışmasında kütlece %1 oranında katalizör ( $Pb_3O_4$ ) kullanılarak elde edilen ürün verimlerine NaOH/yağ oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin etkisi incelenmiş olup elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

Kullanılan hint yağının fiziksel özellikleri belirlenmiş olup sonuçların literatür değerleriyle uyumlu olduğu görülmektedir (Çizelge 7.1).

Çizelge 7.1. Hint yağının fiziksel özellikleri (deneysel ve literatür)

<b>Fiziksel Özellik</b>	<b>Deneysel</b>	<b>Literatür</b>
Bağıl yoğunluk (25°C)	0,958	0,957–0,961
Kırılma indisi (25°C)	1,4760	1,4764–1,4778
Asit indisi	0,56	2,0 (maksimum)
İyot değeri	85	84–88
Sabunlaşma indisi	181	176–184
Peroksit değeri	2,9	<5
Sabunlaşmayan madde miktarı (%)	0,4	0,7
Hidroksil değeri	161	160–168
Viskozite(25°C) ( $cm^2/s=stokes$ )	7,0	6,5–8,0

Hint yağı metilleme reaksiyonu ile yağ asitleri metil esterleri formuna dönüştürüldükten sonra GC analizi sonucu ile belirlenen yağ asidi kompozisyonu literatür değerleri ile uyumlu olup, yağ asidi ana bileşiği olan ve alkali füzyonu sonucu 2-oktanol ve sebasik asit oluşumunun başlangıç maddesini oluşturan risinoleik asit oranının %87,2 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 7.2).

Çizelge 7.2. Hint yağının yağ asidi kompozisyonu (deneysel ve literatür)

Yağ Asidi	% (Deneysel)	% (Oliveira ve ark. 2005)
<b>Risinoleik asit C18:1-OH</b>	87,2	88,9
<b>Linoleik asit C18:2</b>	5,5	4,9
<b>Oleik Asit C18:1</b>	3,8	3,5
<b>Stearik asit C18:0</b>	1,6	0,9
<b>Palmitik asit C16:0</b>	1,4	1,4
<b>Linolenik asit C18:3</b>	0,5	0,3
<b>Σ Doymuş Yağ Asitleri</b>	3,0	2,3
<b>Σ Doymamış Yağ Asitleri</b>	97,0	97,6
<b>TOPLAM</b>	100,00	99,9

Çizelge 7.2’de görüldüğü gibi, hint yağının deneysel olarak belirlenen yağ asidi kompozisyonu literatür değeriyle uyum içindedir.

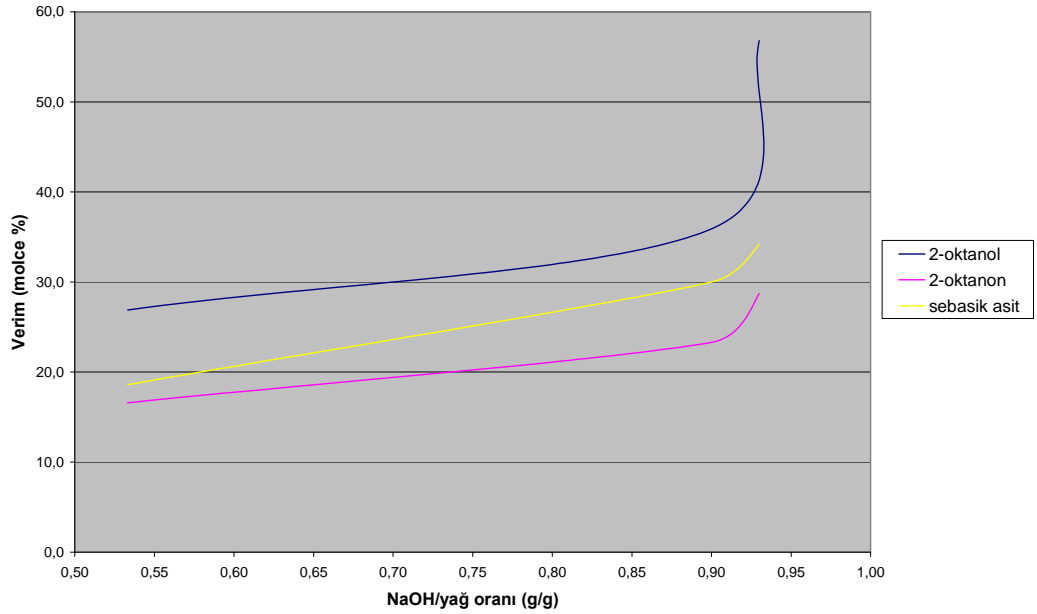
2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asit verimlerinin (teorik verim bazında hesaplanan) NaOH/yağ oranı ile değişimi Çizelge 7.3 ve Şekil 7.1’de verilmektedir.



Çizelge 7.3. 2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asit verimlerinin NaOH/yağ oranını ile değişimi (T=230°C, t=10dak.)

NaOH/yağ oranı (g/g)	2-oktanol verimi (molce %)	2-oktanon verimi (molce %)	Sebasik asit verimi (molce %)
8:15	26,9	16,6	18,6
12:15	35,9	23,3	30,0
14:15*	56,8	28,7	34,2

\*süre=3 dak.



Şekil 7.1. 2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asit verimlerinin NaOH/yağ oranını ile değişimi

Çizelge 7.3 ve Şekil 7.1’de görüldüğü gibi, 230°C sıcaklıkta ve 10 dakika süreyle gerçekleştirilen reaksiyonda NaOH/yağ oranı arttıkça (8:15 ila 14:15) hem 2-oktanol hem de sebasik asit verimi artmaktadır. Ulaşılan maksimum değerler sırasıyla %56,8 ve %34,2 olduğu teorik verim bazında hesaplanmıştır. Yapılan literatür taramalarında bu değerlerden daha yüksek verimler (%70,1 2-oktanol ve %72,5 sebasik asit) (Vasishtha ve ark. 1990) elde edildiği tespit edilmiştir. 2-oktanol değerinin düşük olmasının nedeni arzu edilen sıcaklığa ulaşmadan önce 2-oktanonun oluşmasıdır. Mikrodalga sentez ünitesinde yüksek oranlarda

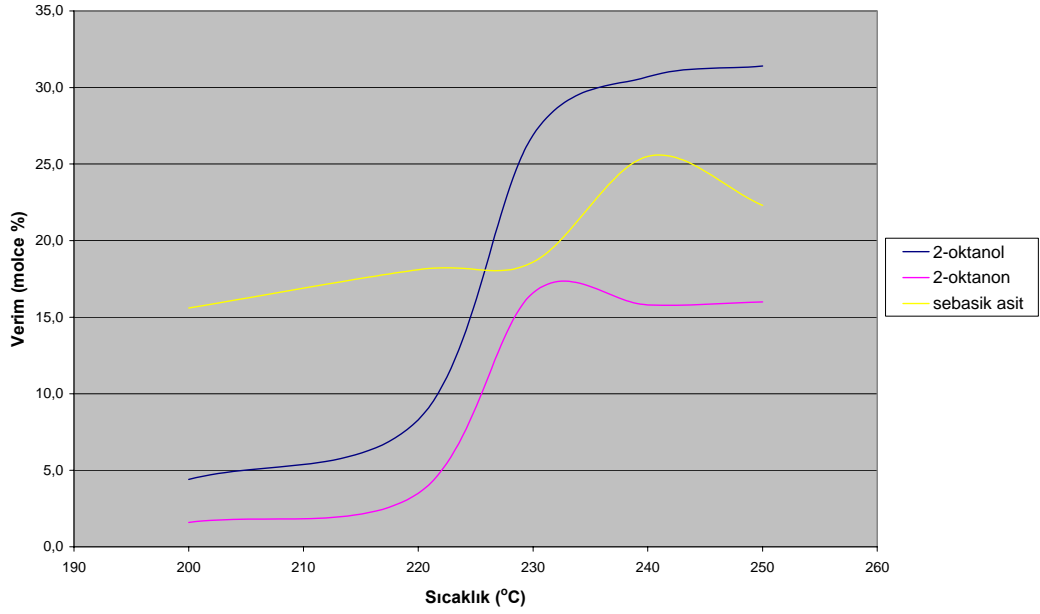
NaOH/yağ kullanıldığında NaOH miktarının fazla olmasından dolayı hem cam hem de quartz reaktörde çatlamlar oluşmaktadır. Bunun nedeni NaOH'ın mikrodalgayı çok iyi absorplaması ve cam reaktöre yapışan çok küçük bir katı parçacığın bile sıcak bölge (hot spot) oluşturmasından dolayı bu noktadaki sıcaklığın reaksiyon sıcaklığının 4–5 katına çıkmasıdır (Loupy 2002). Bu durumu önlemek için kullanılan mineral yağı oranı arttırıldığında reaksiyonun oluşumu engellendiğinden (mineral yağı mikrodalgayı iyi absorplamadığından reaksiyon karışımı arzu edilen sıcaklığa ulaşamamakta) gerekli olan NaOH miktarının kullanılabilmesi için mikrodalgayı mineral yağından daha çok absorplayan diğer bir inceltici (izokarboksilik asit, izoalkol ve karbon sayısı 5–13 arasında değişen izoaldehit) kullanılarak verim arttırılabilir.

Bu nedenle NaOH/yağ oranı 8:15 olarak belirlenmiş olup (bu değerde çatlamlar oluşmadığından) diğer reaksiyon parametrelerinde bu oran kullanılmıştır.

2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asit verimlerinin (teorik verim bazında hesaplanan) reaksiyon sıcaklığı ile değişimi Çizelge 7.4 ve Şekil 7.2'de verilmektedir.

Çizelge 7.4. 2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asit verimlerinin sıcaklık ile değişimi (t=10 dak.)

Sıcaklık (°C)	2-oktanol verimi (molce %)	2-oktanon verimi (molce %)	Sebasik asit verimi (molce %)
200	4,4	1,6	15,6
220	8,3	3,5	18,1
230	26,9	16,6	18,6
240	30,7	15,8	25,5
250	31,4	16,0	22,3



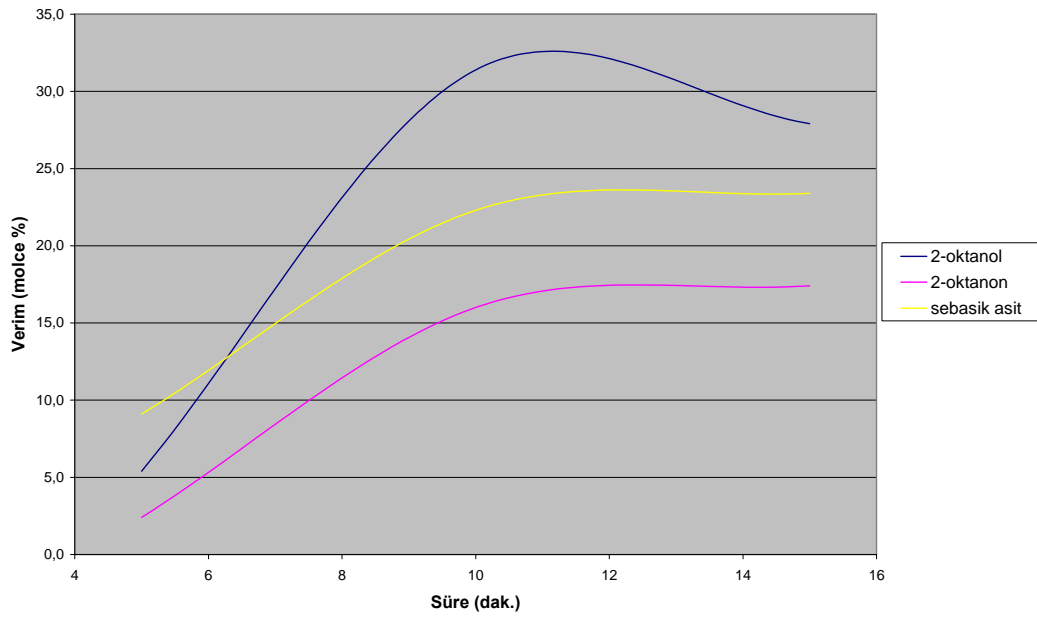
Şekil 7.2. 2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asit verimlerinin sıcaklık ile değişimi

Çizelge 7.4 ve Şekil 7.2’de görüldüğü gibi, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla birlikte 2-oktanol verimi 230°C’ye kadar hızlı bir artış göstermiş, sıcaklık arttırılmaya devam edildiğinde verimde çok az bir değişiklik kaydedilmiştir. Yan ürün olarak 2-oktanon oluşmuştur. Sebasik asit verimi ise 240°C’ye kadar artış göstermiş daha sonra ise azalmıştır. Bu azalmanın nedeni reaksiyon sonucunda oluşan sebasik asidin yüksek sıcaklıklarda polimerizasyona uğramasıdır (Vasishtha ve ark. 1990). Bu nedenle uygun reaksiyon sıcaklığı 240°C olarak belirlenmiştir.

2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asit verimlerinin reaksiyon süresi ile değişimi Çizelge 7.5 ve Şekil 7.3’de verilmektedir.

Çizelge 7.5. 2-oktanol, 2-oktanon ve sebasik asit veriminin reaksiyon süresi ile değişimi (T=250°C)

Süre (dakika)	2-oktanol verimi (molce %)	2-oktanon verimi (molce %)	Sebasik asit verimi (molce %)
5	5,4	2,4	9,1
10	31,4	16,0	22,3
15	27,9	17,4	23,4



Şekil 7.3. Sıvı ve katı ürün veriminin reaksiyon süresi ile değişimi

Çizelge 7.5 ve Şekil 7.3’de görüldüğü gibi, reaksiyon süresi 5 dakikadan 10 dakikaya arttırıldığında 2-oktanol verimi artmış, reaksiyon süresinin uzatılması (+5 dakika) verimin azalmasına neden olmuştur. Sebasik asit verimi ise 5. dakikadan 10. dakikaya kadar hızla artmış daha sonra ise kayda değer bir değişim gözlenmemiştir.

Artan reaksiyon süresine bağlı olarak oluşan yan ürünlerin varlığı tahmin edilmektedir. Bu nedenle uygun reaksiyon süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir.

Elde edilen sebasik asit numunelerinden bazılarının asitlik indisi ve GC ile belirlenen saflığı Çizelge 7.6’da verilmektedir.

Çizelge 7.6. Sebasik asit numunelerinin asitlik indisi

<b>Sebasik asit Numune No</b>	<b>Asitlik indisi</b>	<b>GC saflığı (%)</b>
1	449	80,7
2	422	75,1
3	403	71,9

Çizelge 7.6’da görüldüğü gibi, belirlenen asitlik indislerinin standart sebasik asidin asitlik indisi ile (475) karşılaştırılarak gaz kromatografisi ile tespit edilen saflık dereceleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Numunelerin standart sebasik asit ile aynı asitlik indisine sahip olmamaları içerisinde safsızlıklar olduğunu göstermektedir ki GC sonuçları da (%71,9, %75,1, %80,7) bunu kanıtlamaktadır.

Sebasik asit ürünlerinin erime noktaları ve her bir numunenin GC ile belirlenen saflığı Çizelge 7.7’de verilmektedir. Standart sebasik asidin erime noktası 133°C olarak belirlenmiştir

Çizelge 7.7. Sebasik asit numunelerinin erime noktaları

<b>Sebasik asit Numune No</b>	<b>Erime noktası (°C)</b>	<b>GC saflığı (%)</b>
1	120	80,7
2	117	75,1
3	115	71,9

Çizelge 7.7’de görüldüğü gibi, sebasik asit numunelerinin erime noktaları GC saflığı ile orantılı olarak değişmektedir. Standart sebasik asidin erime

noktasına en yakın erime noktasına sahip olan (120°C) numune %80,7 GC saflığına sahip 1 no'lu sebasik asittir.

Sonuç olarak; mikrodalga sentez ünitesi kullanılarak hint yağının alkali füzyonu sonucunda 2-oktanol ve sebasik elde edilmiştir. Ürün verimlerini arttırabilmek için değişik reaksiyon koşulları denenecektir.

## KAYNAKLAR

- Achaya, K. T. (1971), "Chemical derivatives of castor oil", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **48**, 758-763.
- Agulyansky, A., Agulyansky, L., ve Travkin, V. F. (2004), "Liquid-liquid extraction of tantalum with 2-octanol", *Chemical Engineering and Processing*, **43**, 1231-1237.
- Akpan, U. G., Jimoh, A. ve Mohammed, A. D. (2006), "Extraction, characterization and modification of castor seed oil", *Leonardo Journal of Sciences*, **8**, 43-52.
- Ali, M. F., Ali, B. M. ve Speight, J. G. (2005), *Handbook of industrial chemistry-organic chemicals*, Mc Graw Hill, New York, A.B.D., 93-94.
- Anonim (2000), *IENICA-Summary report for European union oil crops*,  
<http://www.ienica.net/reports/BIGOILS.pdf>
- Anonim (2006), "Microwaves/News", *Chemistry Today*, **24**, 26-29.
- Anonim (2007a), *Sebacic acid*,  
<http://www.groshea.com/caschem/products/sebacicacid.html>
- Anonim (2007b), *2-octanone*,  
<http://www.chemicaland21.com/industrialchem/solalc/2-OCTANONE.htm>
- Austin, G.T. (1984), *Shreve's chemical process industries*, Mc Graw Hill, New York, A.B.D., 508-512.
- Azcan, N., ve Danışman, A. (2007), "Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation", *Fuel*,  
doi:10.1016/j.fuel.2007.05.021
- Baytop, T. (1980), *Farmakognazi*, Dilek Matbaası, İstanbul, 183-185.
- Baytop, T. (1984), *Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi*, Nobel Tıp Kitabevi, İstanbul, 228.
- Bockisch, M. (1998), *Fats and oils handbook*, AOCS Press, Hamburg, Almanya, 53-68, 221-224, 345-360, 446-671.
- Bogdal, D. (2005), *Microwave assisted organic synthesis-one hundred reaction procedures*, Elsevier Publications, Londra, İngiltere, 13-14.

- Burova, T. V., Grinberg, N. V., Golubeva, I. A., Mashkevich, A. Ya., Grinberg, V. Ya. ve Tolstoguzov, V. B. (1999), "Flavour release in model bovine serum albumin/pectin/2-octanone systems", *Food Hydrocolloids*, **13**, 7–14.
- Chemad, F. ve Esveld, E. (2001), "Microwave asisted heterogenous and homogeneous reactions", *Fifth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, Basel, İsviçre.
- Cherry, N. A. (2000), "Spilling the beans about castor oil and its derivatives", *NLGI Spokesman*, **64**, 18–24.
- Christie, W. (1973), *Lipid analysis*, Pergamon Press, Oxford, İngiltere, 3–12.
- Das, G., Trivedi, R. K. ve Vasishtha, A. K. (1989), "Heptaldehyde and undecylenic acid from castor oil", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **66**, 938-941.
- Diamond, M. J., Binder, R. G. ve Applewhite, T. H. (1965), "Alkaline cleavage of hydroxy unsaturated fatty acids. I. ricinoleic acid and lesquerolic acid", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **42**, 882-884.
- El Harfi, K., Mokhlisse, A., Chanaa, M. B. ve Outzourhit, A. (2000), "Pyrolysis of the Moroccan (Tafraja) oil shales under microwave irradiation, *Fuel*, **79**, 733-742.
- Erciyes, A. T., Dandik, L. ve Erkal, F. S. (1991), "The decomposition of secondary esters of castor oil with fatty acids", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **68**, 642-645.
- Evans, W. C. (2002), *Pharmacognosy*, Elsevier Publications, Londra, İngiltere, 185–186.
- Gaginella, T. S., Capasso, F., Mascolo, N. ve Perilli, S. (1998), "Castor oil: new lessons from an ancient oil", *Phytotherapy Research*, **12**, 128-130.
- Gasparic, J. ve Churacek, J. (1978), *Laboratory handbook of paper and thin-layer chromatography*, Halsted Pres, New York, A.B.D., 38-39.
- Geankoplis, C.J. (1993), *Transport processes and unit operations*, Prentice-Hall, A.B.D., 723-725.
- Guenther, E. (1948), *The essential oils*, Vol. 1, Van Nostrand Co. Inc., New York, A.B.D., 264-265.



- Helrich, K. (1990), *Official methods of analysis of the association of official analytical chemists*, Ass.of off. Analy. Chem. Inc., Virginia, A.B.D., 951-957.
- Hill, K. (2000), "Fats and oils as oleochemical raw materials", *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1255-1264.
- Horeis, G., Pichler, G., Stadler, A., Gössler, W. ve Kappe, C. O. (2001), "Microwave assisted organic synthesis-back to the roots", *Fifth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, , Basel, İsviçre.
- Jeyashoke, N., Krisnangkura, K. ve Chen, S. T. (1998), "Microwave induced rapid transmethylation of fatty acids for analysis of food oil, *Journal of Chromatography*, **818**, 133-137.
- Johnson, R. W. ve Fritz, E. (1989), *Fatty acids in industry processes properties derivates applications*, Marcel-Dekker Inc., New York, A.B.D., 13-14.
- Kabasakal, O. S. (1995), *Hintyağı temelli yağların stirenlenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kappe, C. O., (2004), "Controlled microwave heating in modern organic synthesis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6250-6284.
- Kappe, C. O. ve Stadler, A., (2005), *Microwaves in organic and medicinal chemistry*, Wiley-VCH, Almanya, 1-6.
- Keys, J. D., (1976), *Chinese herbs, their botany, chemistry and pharmacodynamics*, Tokyo, Japonya, 105.
- Kingston, H. M. ve Haswell, S. J., (1997), *Microwave-enhanced chemistry: fundamentals, sample preparatipon, and applications*, ACS Basım, A.B.D., 20-250.
- Kirk-Othmer, (1979), *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, Cilt 5, John&Wiley Sons, New York, A.B.D., 1-15.
- Kirk-Othmer, (1980), *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, Cilt 9, John&Wiley Sons, New York, A.B.D., 795-831.
- Klemczynska, B., Kuster, R. ve Schmitt, M. (1997), *Castor oil*. <http://www.wsu.edu/~gmhyde/433webpages/433Oilwebpages/castor/castor-oil2.html>

- Lakshminarayana, G., Paulose, M.M. ve Kumari, B. N. (1984), "Characteristics and composition of newer varieties of indian castor seed and oil", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1871-1872.
- Lidström, P., Tierney, J., Watley, B. ve Westman, J. (2001), "Microeave-assisted organic synthesis-a review", *Tetrahedron*, **57**, 9225-9283.
- Lima, D. G., Soares, V. C. D., Ribeiro, E. B., Carvalho, D. A., Cardoso, E. C. V., Rassi, F. C., Mundim, K. C., Rubim, J. C. ve Suarez, P. A. Z. (2004), "Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 987-996.
- Liu, C., (2002), "Microwave sssisted organic synthesis-literatur seminar", [http://bama.ua.edu/~chem/seminars/student\\_seminars/fall02/liu-semf02.pdf](http://bama.ua.edu/~chem/seminars/student_seminars/fall02/liu-semf02.pdf)
- Logan, R. L. ve Udeshi, S. V. (2002), *Method for preparing sebacic acid and octanol-2*, A.B.D. Patent No: 6392074.
- Loupy, A. (2002), *Microwaves in organic synthsis*, Wiley-VCH, Almanya, 345-373.
- Loupy, A. ve Varma, R. S. (2006), "Microwave effects in organic synthesis-mechanistic and reaction medium considerations", *Chemistry Today*, **24**, 36-40.
- McNair, H. M. ve Miller, J. M. (1998), *Basic gas chromatography*, John Wiley&Sons", New York, A.B.D., 1-6.
- Menendez, J. A. Inguanzo, M. and Pis, J. J. (2002), "Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge", *Water Research*, **36**, 3261-3264.
- Miura, M., Kaga, H., Tanaka, S., Takahashi, K. ve Ando, K. (2000), "Rapid pyrolysis of wood", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **33**, 299-302.
- Ndiaye, P. M., Tavares, F. W., Dalmolin, I., Dariva, C., Oliveira, D. ve Oliveira, J. V. (2005), "Vapor pressure data of soybean oil, castor oil, and their fatty acid ethyl ester derivatives", *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 330-333.
- Nüchter, M., Müller, U., Ondruschka, B., Tied, A. ve Lautenschlager, W. (2003), "Microwave-assisted chemical reactions (review)", *Chemical Engineering Technology*, **26**, 1207-1216.

- Ogunniyi, D. S. (2006), "Castor oil: a vital industrial raw material", *Bioresource Technology*, **97**, 1086–1091.
- Oliveira, D. D., Luccio, M. D., Faccio, C., Rosa, C. D., Bender, J. P., Lipke, C. A., Dariva, C. ve Oliveira, J. V. D. (2005), "Optimization of alkaline transesterification of soybean oil and castor oil for biodiesel production", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **121-124**, 553-560.
- Palafox, C. L. ve Chase, H. A. (2001), "Microwave-induced pyrolysis of plastic wastes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4749-4756.
- Ries, C. D. ve Totah, T. S. (1999), *Method for preparing cleaved products from castor oil or derivatives thereof*, A.B.D. Patent No: 5952517.
- Saifuddin, N. ve Chua, K. H. (2004), "Production of ethyl ester (biodiesel) from used frying oil: optimization of transesterification process using microwave irradiation", *Malaysian Journal of Chemistry*, **6**, 77–82.
- Saldamlı, İ. (1998), *Gıda kimyası*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 110–115.
- Scarpa, A. ve Guerci, A. (1982), "Various uses of castor oil plant (*Ricinus Communis* L.) a review", *Journal of Ethnopharmacology*, **5**, 117–137.
- Schneider, R. C. S., Baldissarelli, V. Z., Trombetta, F., Martinelli, M. ve Caramao E. B. (2004), "Optimization of gas chromatographic-mass spectrometric analysis for fatty acids in hydrogenated castor oil obtained by catalytic transfer hydrogenation", *Analytica Chimica Acta*, **505**, 223-226.
- Swern, D., (1964), *Bailey's industrial oil and fat products*, John&Wiley Sons, Cilt 3, New York, A.B.D., 1-5.
- Swern, D., (1979a), *Bailey's industrial oil and fat products*, John&Wiley Sons, Cilt 2, New York, A.B.D., 175-176.
- Swern, D., (1979b), *Bailey's industrial oil and fat products*, John&Wiley Sons, Cilt 1, New York, A.B.D., 233-238.
- Tallent, W. H. ve Sumrell, G. (1974), "Production, chemistry, and commercial applications of various chemicals from castor oil", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **51**, 65–71.
- The United States Pharmacopoeia (U.S.P. XXII), (1990), Mark Printing Co., Easton, A.B.D.

- Trevino, A. S. ve Trumbo, D. L. (2002), "Acetoacetylated castor oil in coating applications", *Progress in Organic Chemistry*, **44**, 49–54.
- T.S.E., Türk Standartları Enstitüsü, (1986), *Hayvansal ve bitkisel yağlar-sabunlaşma indisi tayini*, T.S. 4962.
- T.S.E., Türk Standartları Enstitüsü, (1989), *Kauçuklar, ham ve tabii-hint yağı tayini-kısım 1: Hint yağı gliseridlerinin ince tabaka kromatografisi ile tayin metodu*, T.S. 7313.
- T.S.E., Türk Standartları Enstitüsü, (1998), *Bitkisel yağlar-hint yağı (eczacılık ve sanayide kullanılan)*, T.S. 12519.
- T.U.İ.K, "Türkiye İstatistik Kurumu", (2007), *Hint yağı ve sebasik asidin son 10 yıllık ithalat ve ihracat değerleri*.
- TÜBİTAK, (2007), *Türkiye taksonomik tür veritabanı*, <http://biow.tubitak.gov.tr/present/taxonForm1.jsp?taxon=4450>
- Tyler, V. E., Brady, L. R. ve Robbers, J. E. (1976), *Pharmacognosy*, Lea&Febiger, Philadelphia, A.B.D., 116-118.
- Tyler, V. E., Brady, L. R. ve Robbers, J. E. (1988), *Pharmacognosy*, Lea&Febiger, Philadelphia, A.B.D., 82-97.
- Vasishtha, A. K. Trivedi, R. K. ve Das, G., (1990), "Sebacic acid and 2-octanol from castor oil", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **67**, 333-337.
- Vogel, A. (1981), *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, Longman, Londra ve New York, 136–138.
- Williams, S. (1984), *Officials methods of analysis of the association of official analytical chemists*, AOAC Publications, Arlington, A.B.D., 513-514.
- Wyk, B. E. V., Oudtshoorn, B. V. ve Gericke, N. (1977), *Medicinal plants of South Africa*, Briza Publications, Güney Afrika, 216-217.