

PAMUK YAĞININ HİDROJENASYONUNDA REAKSİYON HIZI, SEÇİCİLİK VE İZOMERİZASYON

REACTION RATE, SELECTIVITY, AND ISOMERIZATION IN COTTON SEED OIL HYDROGENATION

Fahri YEMİŞOĞLU¹, Mehmet BAYAZ², Aytaç S. GÜMÜŞKESEN¹

¹Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü Bornova, İzmir

²Ege Üniversitesi, Tire Kutsan Meslek Yüksek Okulu, Gıda Teknolojisi Bölümü Tire-İzmir

ÖZET: Bitkisel kaynaklı sıvı yağların çeşitli ürünlerde kullanımlarını sağlamak amacıyla bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirildiği işlemlere yağ modifikasyon teknikleri adı verilmektedir. Yağ modifikasyon teknikleri arasında en eski ve en yaygın olarak kullanılan yöntem hidrojenasyondur. Heterojen katalizleme yoluyla gerçekleşen ve ekzotermik bir tepkime olan hidrojenasyon; yağ asitlerinde yer alan çift bağların hidrojenle doyurulması işlemidir. Hidrojenasyon işleminin mekanizması; reaksiyon hızı, hidrojenasyon seçiciliği ve izomer oluşumu kriterleriyle incelenmektedir. Bu çalışmada; rafine pamuk yağı, nikel katalizörü eşliğinde; 120°C, 150°C ve 170°C işlem sıcaklıklarında kesikli bir reaktörde hidrojene editerek; hidrojene yağın kırılma indeksi, yağ asidi kompozisyonu, erime noktası ve katı yağ içeriği belirlenmiştir. Yağ asidi kompozisyonu verilerinin kullanımıyla iyot sayısı ve Linoleik seçiciliği değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler; iyot sayısı ve kırılma indeksiyle işlem süresi arasında doğrusal bir ilişki bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca hidrojenasyon; çoklu doymamış yağ asidi miktarını azaltırken; ürünlerdeki monoenoik asit ve doymuş yağ asidi miktarını arttırmıştır. İşlem sıcaklığının yükselmesi; Linoleik seçiciliğini arttırırken trans izomer oluşumunu hızlandırmıştır. Seçici olarak hidrojene edilen yağların erime karakteristikleri incelendiğinde; 20°C, 30°C ve 35°C sıcaklıklardaki katı yağ miktarlarının hızlı bir azalma gösterdiği, katı yağ içeriği eğrilerinin geniş bir skalaya sahip olduğu bulgulanmıştır. Seçici hidrojenasyonun, elde edilen ürünlerin erime noktasını düşürdüğü saptanmıştır.

ABSTRACT: Vegetable oils are generally subjected to processes called as fat modification techniques which are applied to increase the area of use by altering their physical and chemical properties. Hydrogenation; being the oldest and most widely used fat modification technique; involves the addition of a hydrogen molecule to double bonds of unsaturated fatty acids. Hydrogenation is a heterogenous, catalytic and exothermic reaction and the course of hydrogenation is evaluated by considering reaction rate, Linoleic selectivity and isomerisation. In this study; refined cotton seed oil is hydrogenated in a batch reactor at temperatures of 120°C, 150°C, and 170°C with nickel catalyst. Refractive index, fatty acid composition, melting point, and solid fat content of the hydrogenated fat are determined. Iodine value and Linoleic selectivity are calculated by using fatty acid composition data. The results showed that hydrogenation yields in a linear decrease in iodine value and refractive index of the fat as the reaction proceeds. Moreover; the polyenes are converted to monoenes; and an increase is observed in the saturated fatty acid content of the product. Increasing process temperature resulted in an increased hydrogenation selectivity due to a limited increase in saturated fatty acids. But this also resulted in an increased trans isomer content which yields in a sharp and large-scaled solid fat curve (20°C, 30°C and 35°C) together with a decreased melting point in the hydrogenated fats.

GİRİŞ

Gıda sanayiinde katı ve sıvı yağlar pek çok üründe çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Bu amaçlar arasında üründe istenilen nitelikte tat ve koku oluşumu, uygun kıvam ya da tekstür eldesi sayılabilmektedir. Üründe istenilen özelliklerin sağlanabilmesi için; farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yağların üretilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla; doymamış karakterdeki sıvı yağların modifiye edilerek farklı fiziksel ve kimyasal özellikte ürünlerin oluşturulması gerekmektedir. Bu amaçla uygulanabilen işlemler; hidrojenasyon, interesterifikasyon ve fraksiyone kristalizasyondur (Gümüşkesen, 1999).

Hidrojenasyon; ticari olarak uygulanan en eski yağ modifikasyon tekniğidir. Trigliseritlere bağlı bulunan doymamış yağ asitlerinde yer alan çift bağların hidrojenle doyurulması olarak tanımlanan hidrojenasyon; heterojen katalizleme ile gerçekleştirilebilen bir reaksiyondur. Hidrojenasyon işleminde yer alan iki reaktiften; doymamış yağ asidini içeren yağ; sıvı fazı, genellikle reaktöre kabarcıklar halinde püskürtülen hidrojen ise gaz fazını oluşturmaktadır. Hidrojenasyon işleminde katı faz ise katalizör olarak kullanılan nikel, bakır, platin, palladyum gibi metaller ya da alaşımlardır (Haumann, 1994).

Ekzotermik bir reaksiyon olan hidrojenasyon; reaktöre gaz kabarcıkları şeklinde sunulan hidrojenin yağda çözünmesi; yağda çözünen hidrojenin ve doymamış yağ asidinin katalizör gözenegine difüzyonu; hidrojenin ve doymamış yağ asidinde yer alan çift bağın katalizör yüzeyinde adsorpsiyonu; katalizör yüzeyinde reaksiyonun gerçekleşmesi ve çift bağın hidrojenle doyurulması ile oluşan ürünün katalizör yüzeyinden desorpsiyonu ve yığına (bulk) geri difüzyonu aşamalarını içermektedir (LARSSON, 1983).

Hidrojenasyon işleminde temel amaç; sıvı yağlardaki doymuş yağ asidi oranının artırılması ve böylece yağın erime noktasının yükseltilmesidir. Hidrojenasyon işlemiyle özellikle çoklu doymamış yağ asitlerinin tamamına yakınının daha doymuş yağ asitlerine indirgenmesi; yağın oksidatif stabilitesinin de artmasını sağlamaktadır (COENEN, 1976).

Hidrojenasyon işleminin mekanizması; reaksiyon hızı, hidrojenasyon seçiciliği ve izomer oluşumu kriterleriyle incelenmektedir.

Reaksiyon Hızı: Hidrojenasyon işleminde; doymamış yağ asitlerinin hidrojenle doyurulması, yağın iyot sayısının azalmasına yol açmaktadır. Bu nedenle, reaksiyon hızı (k), birim zamanda gerçekleşen iyot sayısı azalması $[\Delta(I)/dt]$ şeklinde ifade edilmektedir (1).

$$k = \Delta(I)/dt \dots\dots\dots(1)$$

Reaksiyon hızı üzerine etkili temel etmen; katalizör gözenegindeki hidrojen konsantrasyonudur. Hidrojenasyon işlemini etkileyen faktörlerin; kütle transfer dirençlerinin aşılarak katalizör gözenegindeki hidrojen konsantrasyonunu artırıcı yönde etki göstermesi ile reaksiyon hızı da artmaktadır (ALBRIGHT, 1970).

Hidrojenasyon seçiciliği: Hidrojenasyon işlemi çoklu doymamış yağ asitlerinin kademeli olarak indirgenmesiyle devam eden ve son kademede doymuş bir yağ asidi olan stearik aside dönüşümleriyle tamamlanan bir reaksiyon zincirini içermektedir. Hidrojenasyon işleminde yağın oksidatif stabilitesinin artırılması için; oksidasyona en duyarlı yağ asidi olan trienoik asidin (linolenik asit) tamamen hidrojene edilmesi gerekmektedir. Diğer yandan; reaksiyonun yağın yüksek miktarda stearik asit içermesine neden olacak şekilde son kademeye kadar devam etmesi durumunda; üründe doymuş trigliserit oranı artacaktır. Bu durum da gerek beslenme fizyolojisi açısından; gerek yağın tekstürel özellikleri açısından olumsuz sonuçlar meydana getireceği için hidrojenasyon işleminin, monoenoik asit (oleik asit) miktarını arttıracak fakat; stearik asit miktarında yüksek oranda bir artışa neden olmayacak düzeyde tutulması istenmektedir. Dolayısıyla yağ asitlerinin; katalizör yüzeyinde adsorpsiyonu ve hidrojenasyonu için gösterdiği reaktivitenin doymamışlık sırasına göre azalması gerekmektedir. Bu durumun gerçekleşmesi ile; çoklu doymamış yağ asitlerindeki azalmaya bağlı olarak yağın oksidatif stabilitesinde artış sağlanırken; stearik asit miktarındaki aşırı yükselmeler engellenmektedir. Böylelikle; yağda doymuş yağ asidi tüketimine bağlı beslenme fizyolojisine ilişkin olumsuzlukların yanısıra, yağın tekstüründe ve sürülebilirliğindeki kalite kusurları da minimize edilmektedir (ALBRIGHT, 1965; PATTERSON, 1983).

Hidrojenasyon seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla; çeşitli nümerik ve bilgisayar destekli modeller geliştirilmiştir (ALBRIGHT, 1965; COENEN, 1976; PATTERSON, 1983). Bailey; hidrojenasyon işleminde seçiciliğin sayısal olarak ifade edilebilmesi için önerdiği modelde reaksiyonu geri dönüşümsüz ve birinci kademedeki reaksiyon kinetiği kuralları çerçevesinde tanımlamıştır. Bu varsayım göre oluşturulan eşitliklerden (2,3,4) hesaplanan hız sabitlerinin oranları, linolenik ve linoleik seçiciliği ifadelerinin sayısal olarak belirlenmesini sağlamaktadır (ALBRIGHT, 1965).

$$L_n = L_{n0} e^{-k_1 t} \dots\dots\dots (2)$$

$$L = L_{n0} [k_1 / (k_2 - k_1) (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})] + L_0 e^{-k_2 t} \dots\dots\dots (3)$$

$$O = L_{n0} [(k_1 / (k_2 - k_1)) (k_2 / (k_3 - k_1)) (e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t}) - L_0 [(k_1 / k_2 - k_1) (k_2 / k_3 - k_2)] (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}) + L_0 [(k_2 / k_3 - k_2) (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t})] \dots\dots\dots (4)$$

Yukarıdaki eşitliklerde; L_{n0} , L_0 ve O_0 , sırasıyla linolenik, linoleik ve oleik asitin başlangıçtaki konsantrasyonlarını; L_n , L ve O ise hidrojenasyon işleminin t anındaki konsantrasyonlarını göstermektedir. k_1 linolenik asidin linoleik aside dönüşüm hız sabitini (dak^{-1}); k_2 linoleik asidin oleik aside dönüşüm hız sabitini (dak^{-1}); k_3 ise oleik asidin stearik aside dönüşüm hız sabitini (dak^{-1}) vermektedir. Linolenik seçiciliği, k_1 değerinin k_2 'ye oranı olarak tanımlanırken; linoleik seçiciliği ise k_2 değerinin k_3 'e oranıdır.

Linolenik asidin az miktarda bulunduğu pamukyağı ile gerçekleştirilen çalışmalarda hidrojenasyon seçiciliği açısından; linoleik seçiciliği göz önünde bulundurulmaktadır.

Hidrojenasyon işlemini etkileyen faktörlerin; katalizör gözenegindeki hidrojen konsantrasyonunu azaltan bir etki göstermesi durumunda reaksiyon seçiciliği artmaktadır (ALBRIGHT ve WISNIAK, 1962).

İzomerizasyon: Hidrojenasyon işlemi sırasında temel reaksiyon çift bağların hidrojenle tepkimeye girerek; doymuş yağ asitlerini açığa çıkarmasıdır. Ancak; işlem parametrelerinin, katalizör gözeneginde yeterli hidrojen konsantrasyonunu sağlayamaması durumunda; doymamış yağ asitlerinin izomerizasyonu; yan tepkimeler olarak meydana gelebilmektedir. İzomerizasyon; çift bağın orjinal pozisyonunun değişmesi şeklinde meydana geliyorsa pozisyonel izomerizasyon; çift bağdaki hidrojen atomlarının zıt yönere ayrılması ile sonuçlanıyorsa geometrik izomerizasyon (trans izomerizasyon) olarak adlandırılmaktadır (ARIANZ ve OKONEK, 1996).

Pozisyonel izomerlerin; yağın fiziksel özellikleri üzerine etkisi bulunmamaktadır. Bununla birlikte; pozisyonel izomerler, yağ asitlerinin doğal formlarından daha reaktiftirler. Dolayısıyla; hem hidrojene olma hızları hem de oksidasyona duyarlılıkları daha fazladır (KAYAHAN ve ark., 1996).

Yağlardaki geometrik izomerizasyon sonucu; yağ asitlerinin trans formları meydana gelmektedir. Trans yağ asitleri, cis formlarından daha yüksek erime noktasına sahiptirler. Dolayısıyla kısmi hidrojenasyon sonucunda açığa çıkan trans izomerler; yağın erime noktasını ve karakteristiğini etkilemektedir. Hidrojenasyon işlemi açısından trans izomer oluşumuna iki farklı bakış açısı oluşmuştur. Bir yargıya göre; hidrojene yağdaki katı fraksiyonların trans yağ asitlerinden sağlanması, yağın sürülebilirlik özelliklerini arttırmakta ve daha geniş skalada eriyen; bu nedenle de kaplama maddesi olarak kullanılabilen yağların üretimine olanak tanımaktadır. Ancak; özellikle son yıllarda beslenme fizyolojisine ilişkin çalışmalar trans yağ asitleri tüketiminin sakıncalarını giderek artan bir yoğunlukla vurgulamakta ve tüketici istemleri de trans yağ asidi tüketiminden uzaklaşmaktadır (SCHMIDT, 2000).

Yağlarda seçici hidrojenasyon işlemlerinin; doymamış yağ asitlerinin doymuş yağ asitlerine dönüşümünü minimize ederken; yüksek oranda trans yağ asidi içeren ürünler oluşturması ikilemi; son yıllarda, tamamen doyurularak sertleştirilmiş yağlarla karıştırılan sıvı yağların interesterifikasyonu yöntemiyle trans yağ asidi içermeyen ürünlerin üretimini gündeme getirmektedir.

Hidrojene yağların kalite kontrol yöntemleri: Hidrojenasyon reaksiyonunun tamamlandığı noktanın belirlenmesi; yağda istenilen iyot sayısı azalmasının gerçekleşme durumunun tesbitiyle mümkündür. Bununla birlikte; yağın kırılma indeksinde ve yağ asidi kompozisyonundaki değişimlerin de saptanması, reaksiyon sürecinin kontrolü açısından önemlidir. Hidrojene yağların kullanım alanlarını belirleyen temel etmen; bu ürünlerin erime karakteristikleridir. Erime karakteristiği, genellikle erime noktası ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ile ölçülen katı yağ içeriğinin belirlenmesiyle saptanmaktadır (PATTERSON, 1983).

Bu çalışmada; rafine pamuk yağı, 120°C, 150°C ve 170°C işlem sıcaklıklarında ve sabit katalizör konsantrasyonu, karıştırma hızı ve otoklav basıncında hidrojene edilerek; işlem süresince, yağın çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada materyal olarak kullanılan yağ; İzmir Tariş Pamukyağı Kombinasyonundan sağlanan rafine pamukyağı olup; bazı özellikleri Çizelge 1'de yer almaktadır.

Denemelerde kullanılan katalizör; % 22 nikel içeriğine sahip Sud-Chemie-KE, NF 20 katalizörü olup; %0.3 oranında kullanılmıştır.

Hidrojene yağ üretimi; 10 litre kapasiteli, dead-end tipi ve kesikli çalışan bir reaktörde 0.5 atm basınç ve 400 devir/dakika karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan rafine pamukyağının hacmi 8 litredir. Reak-

töre alınan sıvı yağa; gerekli miktardaki katalizör, katalizör-yağ bulamacı şeklinde ve karıştırma eşliğinde eklenerek; karışım vakum altında çalışma sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Hidrojen gazının reaktöre verilmeye başlandığı an; işlemin başlangıcı olarak kabul edilmiş ve her bir deneme seti, belirlenen miktarda hidrojenin sisteme verilmesiyle tamamlanmıştır. Daha sonra katalizör yağdan filtre edilerek uzaklaştırılmıştır. Hidrojenasyon denemeleri; 120°C, 150°C ve 170°C işlem sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1. Rafine Pamukyağının Bazı Özellikleri

İyot Sayısı	114
Kırılma İndeksi (n_D^{40})	1.4562
Serbest Asitlik (%oleik)	0.8
Peroksit Sayısı (meq O ₂ /kg yağ)	1
Fosfor(ppm)	20
Sabun(ppm)	10
Yağ Asidi Kompozisyonu (% ağırlık)	
Miristik	0.88
Palmitik	23.16
Stearik	2.25
Araşidik	0.26
Behenik	0.13
Toplam doymuş yağ asidi	26.68
Palmitoleik	0.55
Oleik, cis	16.87
Monoenoik-trans	0.11
Linoleik, cis	55.49
Dienoik, trans	0.09
Linolenik, cis	0.15
Trienoik, trans	0.06
Toplam doymamış yağ asidi	73.32

Denemelerde kullanılan rafine pamuk yağının kırılma indeksi IUPAC Method 2.102, serbest asitliği, IUPAC Method 2.201; peroksit sayısı, IUPAC method 2.501; fosfor miktarı, IUPAC Method 2.421 ve trans yağ asidi miktarı, IUPAC Method 2.301'e göre belirlenmiştir (ANON.,1979). Sabun miktarı ise; TS 5038'e göre saptanmıştır (ANON.,1987). Yağ asidi metil esterleri; alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve Hewlett-Packard Chemsation donanımı; Hewlett-Packard 5890 Series II gaz kromatografisinde (Hewlett-Packard, CO., Palo Alto, CA, USA) analiz edilmiştir. Hidrojene yağların katı yağ içeriği; Bruker Minispec PC 100 Pulsed NMR (Germany) spektrometresi kullanılarak; 20°C, 30°C ve 35°C sıcaklıklarda belirlenmiştir (VAN DEN ENDEN ve ark., 1982). Örneklerin erime noktası ise AOCS Method Cc 1-25'e göre belirlenmiştir (ANON., 1971).

İyot sayısı ve Linoleik Seçiciliği (SR_L) yağların yağ asidi kompozisyonları kullanılarak hesaplanmıştır.

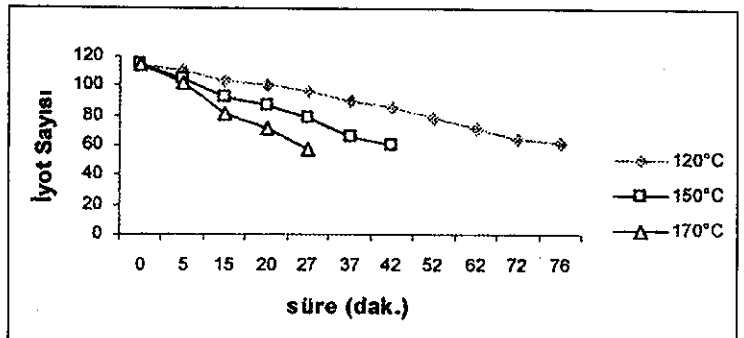
SR_L değerinin hesaplanmasında BUTTERFIELD ve DUTTON'un (1967) çalışmalarında belirtilen algoritma kullanılmış ve bu amaçla MS-DOS Qbasic Microsoft Co. 1987-1992 programından yararlanılmıştır. Yağların iyot sayılarının; hidrojenasyon süresi ile değişimini veren doğruların korelasyon sabitlerinin (R²) hesaplanmasında MS Office 2000, Excel 5.0 programı kullanılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada; 120°C, 150°C ve 170°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemi; reaksiyon hızı, Linoleik seçiciliği, pozisyonel ve geometrik izomer oluşumu açısından incelenmiştir.

Reaksiyon hızı: Molekül yapılarına bağlı olarak farklı hidrojenasyon reaktivitelerine sahip yağ asitlerinin tepkimeye girdiği karmaşık bir süreci içeren hidrojenasyon reaksiyonunun hızının tanımlanmasında, iyot sayısındaki değişimler esas alınmıştır. Bilindiği gibi iyot sayısı yağların doymamışlık derecesinin bir ölçütüdür. Dolayısıyla; hidrojenasyon işlemi süresince, yağ asidi kompozisyonunda meydana gelen değişimler ürünün iyot sayısını etkilemekte ve reaksiyon hızı da birim zamanda meydana gelen iyot sayısı azalması olarak tanımlanabilmektedir. Hidrojenasyon sıcaklığı ve işlem süresine bağlı olarak yağların iyot sayısındaki değişimler Şekil 1'de yer almaktadır.

Şekil 1 incelendiğinde görüldüğü gibi; iyot sayısı, hidrojenasyon işlemi



Şekil 1. Hidrojenasyon işlemi süresince yağların iyot sayısının değişimi

boyunca sürekli bir azalma göstermiştir. Hidrojenasyon işlemi süresince; reaktöre yağda yaklaşık 50 birimlik iyot sayısı azalmasını sağlayacak miktarda hidrojen gazı verilerek sıvı yağın 114 olarak hesaplanan iyot sayısı; 60 değerine indirilmiştir. İyot sayısında 50 birimlik azalmayı sağlayabilmek için; hidrojenasyon işlemi 120°C'de 76 dakika; 150°C'de 42 dakika ve 170°C'de ise 27 dakika sürede tamamlanmıştır. Dolayısıyla; 120°C işlem sıcaklığında birim zamanda gerçekleştirilen iyot sayısı azalması 0.69 iken; 150°C'de bu değer 1.19'a yükselmiştir. Deneme koşulları içerisinde en yüksek sıcaklık olan 170°C'de ise birim zamanda gerçekleşen iyot sayısı azalması 1.85 değerine ulaşmaktadır. Görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığının 120°C'den 170°C'ye yükseltilmesi; reaksiyon hızında yaklaşık üç kat artış sağlamaktadır. Bu durumun; işlem sıcaklığındaki artışın hidrojen gazının yağdaki çözünürlüğünü arttırması ve yağın viskozitesinde azalmaya neden olarak, kütle transfer dirençlerinin daha kolay aşılmasını olanaklı hale getirmesi ile mümkün olduğu düşünülmektedir.

İyot sayısı değerlerinde reaksiyon süresince meydana gelen azalmanın; üç işlem sıcaklığında da doğrusal olduğu görülmektedir. Doğrusal değişimlere ait korelasyon katsayıları (R^2) ise 120°C, 150°C ve 170°C sıcaklıklar için sırasıyla 0.992, 0.985 ve 0.975 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, hidrojenasyonun birinci dereceden ve geri dönüşümsüz bir reaksiyon olduğu bulgusuyla uyum göstermektedir.

Ticari olarak uygulanan hidrojenasyon işlemlerinde; reaksiyonun tamamlandığı noktanın belirlenmesinde ölçüm kolaylığı nedeniyle genellikle kırılma indeksindeki değişimlerden yararlanılmaktadır. Hidrojenasyon sıcaklığı ve işlem süresine bağlı olarak yağların kırılma indeksindeki değişimler Şekil 2'de yer almaktadır.

Şekil 2 incelendiğinde görülebileceği gibi; yağların kırılma indeksi, hidrojenasyon işlemi süresince azalmaktadır. Bu azalmanın hızı, işlem sıcaklığına bağlı olup; yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda, belirlenen kırılma indeksi değerlerine daha kısa sürede ulaşmaktadır.

Kırılma indeksi değerlerindeki değişimin; üç işlem sıcaklığında da iyot sayısı değişimleriyle paralellik gösterdiği ve doğrusal karakterde olduğu

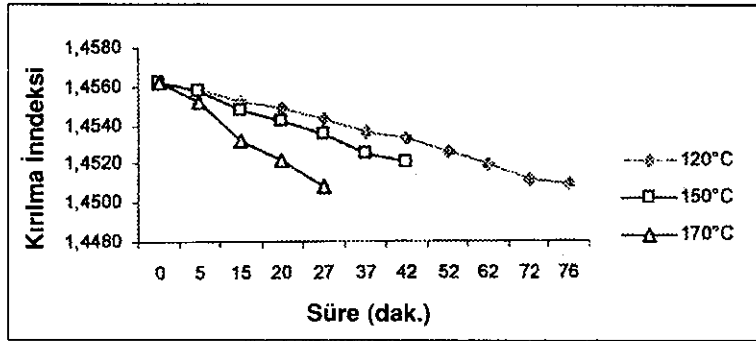
bulgulanmıştır. Elde edilen doğru denklemlerinin korelasyon katsayıları (R^2) 120°C, 150°C ve 170°C'de gerçekleştirilen işlemler için sırasıyla; 0.980, 0.983 ve 0.977 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla; hidrojenasyon işleminin tamamlandığı noktanın belirlenmesinde kırılma indeksindeki değişimlerden yararlanılabileceği görülmektedir.

Hidrojenasyon Seçiciliği: Hidrojenasyon işlemi sırasında yağın trigliserit yapısında yer alan yağ asitlerinin içerdikleri çift bağ sayılarına göre katalizör yüzeyinde adsorbe olarak hidrojene edilmeleri, son ürünün kalite karakteristiklerini etkileyen önemli bir faktördür. Dolayısıyla; hidrojenasyon işlemi sırasında; yağ asidi kompozisyonunu oluşturan toplam monoenoik, dienoik ve trienoik yağ asitlerinin miktarlarındaki değişimlerin izlenmesi gerekmektedir.

Çizelge 2'de üç farklı işlem sıcaklığında gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemlerinde; 50 birimlik iyot sayısı azalmasının sağlandığı hidrojene yağların stearik, monoenoik ve dienoik asit miktarları verilmiştir.

Çizelge 2. Hidrojenasyon İşlemi ile Elde Edilen Katı Yağların Stearik, Monoenoik ve Dienoik Asit Miktarları

Yağ Asidi	Başlangıç	120°C (76 dak.)	150°C (42 dak.)	170°C (27 dak.)
C18: 0	2.25	15.00	11.49	9.08
C18: 1	16.98	49.35	58.75	62.37
C18: 2	55.58	10.18	4.20	3.01

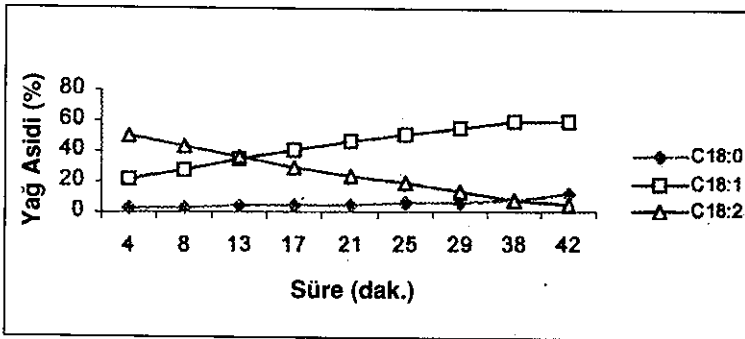


Şekil 2. Hidrojenasyon işlemi süresince yağların kırılma indeksinin değişimi

Şekil 3'de 120°C işlem sıcaklığında gerçekleştirilen hidrojenasyon işleminde stearik, monoenoik ve dienoik asit miktarının süreye bağlı olarak değişimi yer almaktadır. Veriler incelendiğinde; reaksiyon boyunca stearik ve monoenoik asit miktarlarının sürekli bir artış gösterdiği; dienoik asit miktarının ise azaldığı görülmektedir. Stearik asit miktarı;

rafine pamuk yağında %2.25 değerinde iken; 76. dakika sonunda %15 değerine yükselmektedir. Monoenoik asit miktarı ise %16.98 değerinden yaklaşık üç kat artışla, %49.35 değerine ulaşmaktadır. Buna karşın; linolenik asit miktarı, %55.58 değerinden %10.18 değerine düşmektedir (Çizelge 2).

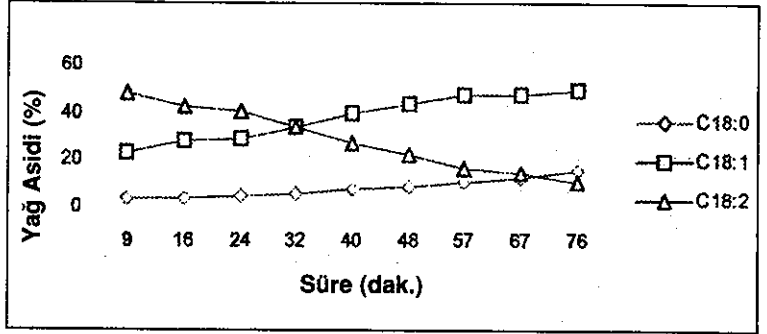
Şekil 4'de 150°C işlem sıcaklığında gerçekleştirilen hidrojenasyon işleminde stearik, monoenoik ve dienoik asit miktarının süreye bağlı olarak değişimi görülmektedir. Veriler incelendiğinde, 42 dakikada tamamlanan hidrojenasyon reaksiyonu süresince stearik ve monoenoik asit miktarlarının sürekli arttığı ve dienoik asit miktarının da azaldığı görülmektedir.



Şekil 4. Hidrojenasyon işlemi süresince stearik, monoenoik ve dienoik asit miktarının değişimi (150°C)

ler incelendiğinde, 170°C işlem sıcaklığında gerçekleştirilen 27 dakikalık hidrojenasyon süresi bitiminde; stearik asit miktarının %9.08, monoenoik asit miktarının %62.37 ve dienoik asit miktarının ise %3.01 olduğu görülmektedir (Çizelge 2).

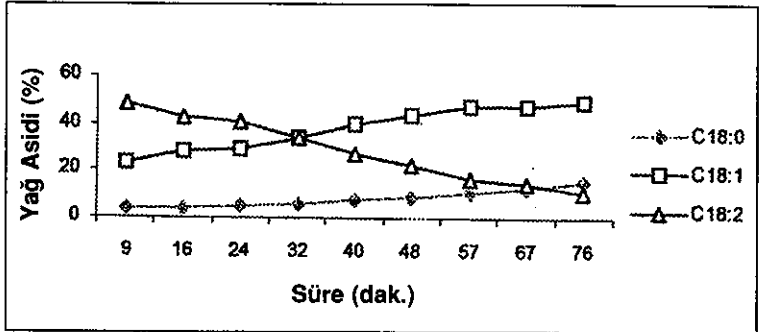
Stearik, monoenoik ve dienoik asit miktarlarında hidrojenasyon işlemi süresince meydana gelen değişimlere ilişkin veriler birlikte değerlendirildiğinde; hidrojenasyon sıcaklığının yağ asidi kompozisyonu üzerinde belirleyici olduğu görülmektedir. İşlem sıcaklığının yükselmesiyle son ürünlerdeki trienoik asit miktarının azaldığı saptanmıştır. Ayrıca; işlem sıcaklığı, ürünlerdeki monoenoik asit miktarını arttırmakta ve stearik asit miktarını da azaltmaktadır. Dolayısıyla yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemi sonucunda; oksidasyona duyarlı çoklu doymamış yağ asitlerinin miktarında azalma meydana gelirken; doymuş yağ asidi miktarındaki artışlar minimize edilmektedir. SR_L değerleri, 120°C, 150°C ve 170°C sıcaklıkta gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemleri için sırasıyla 5, 13 ve 21 olarak hesaplanmıştır. Bu durum; reaksiyon sıcaklığının yükselmesiyle; SR_L değerinin arttığını göstermektedir.



Şekil 3. Hidrojenasyon işlemi süresince stearik, monoenoik ve dienoik asit miktarının değişimi (120°C)

Stearik ve monoenoik asit miktarlarının sürekli arttığı ve dienoik asit miktarının da azaldığı görülmektedir. Stearik asit miktarı; rafine pamuk yağında %2.25 değerinden %11.49'a; monoenoik asit miktarı ise %16.98'den %58.75 değerine ulaşmaktadır. Buna karşın; linolenik asit miktarı, % 4.2 düzeyindedir (Çizelge 2).

Şekil 5'de 170°C işlem sıcaklığında gerçekleştirilen hidrojenasyon işleminde stearik, monoenoik ve dienoik asit miktarının süreye bağlı olarak değişimi görülmektedir. Veri-



Şekil 5. Hidrojenasyon işlemi süresince stearik, monoenoik ve dienoik asit miktarının değişimi (170°C)

İzomerizasyon: Hidrojenasyon işlemi sırasında, işlem koşullarına bağlı olarak doymamış yağ asitlerinde pozisyonel ve geometrik izomerizasyon meydana gelmektedir. Bu nedenle; 120°C, 150°C ve 170°C işlem sıcaklıklarında meydana gelen pozisyonel ve geometrik izomerizasyon da incelenerek sonuçlar sırasıyla; Şekil 6, 7 ve 8'de verilmiştir. Bu değerlerin hesaplanmasında, denemelerde kullanılan rafine pamuk yağında iz miktarda bulunan tri- ve di-enoik yağ asitlerinin izomerleri ihmal edilerek; monoenoik asidin pozisyonel ve geometrik (trans) izomerleri dikkate alınmıştır.

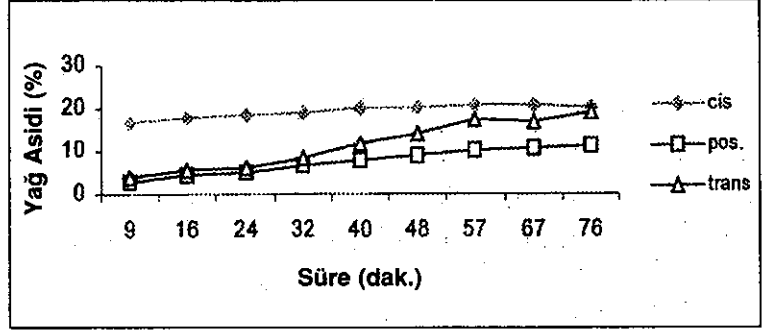
Çizelge 3'de ise üç farklı işlem sıcaklığında gerçekleştirilen hidrojenasyon işlemlerinde; 50 birimlik iyot sayısı azalmasının sağlandığı hidrojene yağların cis, trans ve pozisyonel izomer içerikleri (monoenoik asit) verilmiştir.

Çizelge 3. Hidrojenasyon İşlemi ile Elde Edilen Katı Yağların Cis, Trans ve Pozisyonel İzomer İçerikleri

İzomer Yapı	Başlangıç	İzomerizasyon (%)		
		120°C (76 dak.)	150°C (42 dak.)	170°C (27 dak.)
Cis izomer (Oleik)	16,87	19,78	19,58	17,14
Pozisyonel izomer	-	10,90	10,41	9,86
Trans izomer	0,11	18,67	28,76	35,37

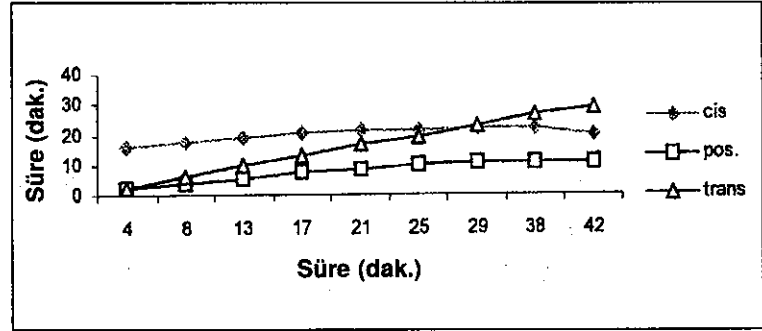
Monoenoik asidin pozisyonel izomerleri ise; her üç hidrojenasyon sıcaklığında da reaksiyon boyunca artış göstermiştir. İlgili çizelge ve şekiller incelendiğinde; hidrojene yağda meydana gelen pozisyonel izomer miktarının yaklaşık %10 düzeyinde olduğu ve pozisyonel izomerizasyon oluşum hızı üzerine sıcaklığın etkili olmadığı görülmektedir.

Hidrojenasyon işlemi sırasında; üç çalışma sıcaklığında mono-

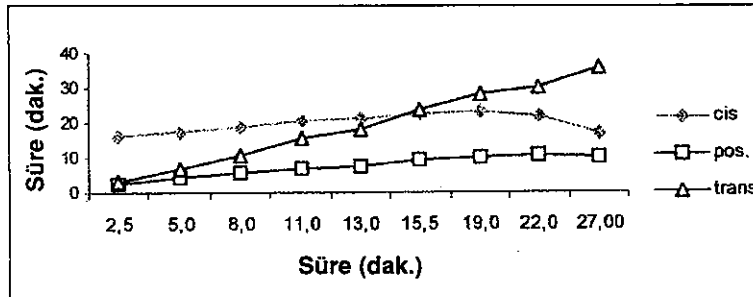


Şekil 6. Hidrojenasyon işlemi süresince izomerizasyon (120°C)

Hidrojenasyon işlemi süresince; uygulanan tüm sıcaklıklarda monoenoik asidin cis izomer miktarı çok az artış göstermiş ve yaklaşık %16-23 arasında değişen değerler almıştır (Şekil 6,7,8). Dolayısıyla; reaksiyon süresince monoenoik asit miktarında meydana gelen artışların yüzesel olarak küçük bir kısmı; oleik asitteki artışlardan kaynaklanmıştır.



Şekil 7. Hidrojenasyon işlemi süresince izomerizasyon (150°C)



Şekil 8. Hidrojenasyon işlemi süresince izomerizasyon (170°C)

enoik asit miktarında meydana gelen artışların oldukça önemli bir kısmının; trans izomer oluşumundan kaynaklandığı saptanmıştır. Çizelge 3'de görüldüğü gibi; trans izomer miktarı hidrojenasyon işlemi sırasında sürekli artış göstererek; reaksiyon sonunda, 120°C, 150°C ve 170°C işlem sıcaklıkları için sırasıyla %18,67, %28,76 ve %35,37 değerlerine ulaşmıştır.

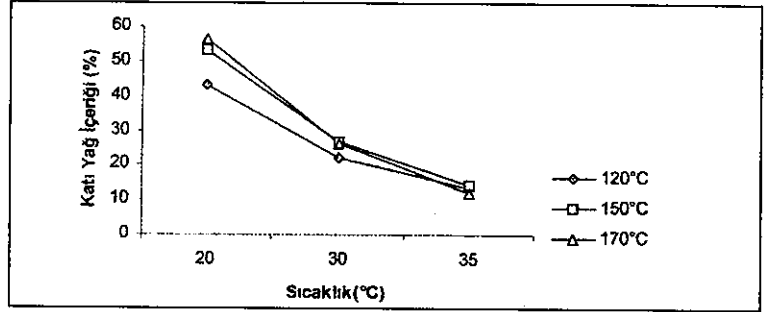
Hidrojenasyon işlemi sırasında meydana gelen trans izomerizasyon düzeyinin bir diğer ifadesi de birim iyot sayısı azalmasına karşılık gelen trans izomer miktarı olup bu değer *trans izomer indeksi* olarak tanımlanmaktadır. Trans izomer indeksi; 120°C, 150°C ve 170°C işlem sıcaklıkları için sırasıyla 0.37, 0.57 ve 0.71 olarak hesaplanmıştır.

Denemeler sonucunda elde edilen bulgular, işlem sıcaklığının, hidrojene yağda meydana gelen trans izomer miktarını arttırdığını göstermektedir. Hidrojenasyon sıcaklığının; 120°C'den 170°C'ye yükselmesi ile, yağdaki trans izomer miktarının yaklaşık üç kat arttığı görülmektedir.

Bu sonuçlar; işlem sıcaklığındaki yükselmenin seçiciliği artırarak, doymamış yağ asitlerini hızla monoenoik aside indirgediğini ve bunu gerçekleştirirken doymuş yağ asidi miktarındaki artışları da minimize ettiğini, ancak artan düzeyde trans izomer oluşumuna yol açtığını göstermektedir.

Hidrojene yağların erime karakteristikleri: Hidrojene edilen yağların erime karakteristikleri; erime noktası ve katı yağ içeriklerinin belirlenmesi ile tesbit edilmiştir. Hidrojene yağların; 20°C, 30°C ve 35°C'de belirlenen katı yağ içeriği değerleri, Şekil 9'da yer almaktadır.

Şekil 9 incelendiğinde; hidrojenasyon sıcaklığının artmasıyla; katı yağ içeriğinin incelenen sıcaklıklarda daha hızlı ve yüksek eğimli bir erime eğrisi verdiği görülmektedir. Örneğin; 120°C'de hidrojene edilen katı yağın 20°C'de %43.25 olan katı yağ içeriği değeri; 35°C'de %13.21 değerine inmekte; ancak 170°C'de hidrojene edilerek elde edilen katı yağ için bu değer incelenen sıcaklıklarda; %56.55 değerinden %11.81 değerine düşmektedir. Bu erime karakteristiği, katı fraksiyonunun büyük bir kısmını trans izomerlerin oluşturduğu yağlara özgüdür. İşlem sıcaklığının yükselmesi ile, yağdaki doymuş yağ



Şekil 9. Hidrojene yağların katı yağ içerikleri

asidi oranı diğer işlem sıcaklıklarında hidrojene edilen yağlara göre azalmakta; ancak trans izomer miktarı da yükselmektedir. Erime karakteristiğindeki bu farklılığın; işlem sıcaklığındaki artışın seçicilik ve trans izomer miktarını birlikte yükseltmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ürünlerin erime noktaları; 120°C, 150°C ve 170°C işlem sıcaklıkları için sırasıyla 43.5°C, 41°C ve 40°C olarak saptanmıştır. Daha düşük sıcaklıkta hidrojene edilen yağların erime noktasının daha yüksek olmasının; reaksiyonun seçicilik düzeyinin azalması ve dolayısıyla son ürünlerdeki doymuş yağ asidi miktarının daha yüksek değerler almasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak; hidrojenasyon işleminin yağın iyot sayısı ve kırılma indeksi değerlerini doğrusal olarak azalttığı ve yağ asidi kompozisyonunda değişiklikler oluşturduğu saptanmıştır. Rafine pamuk yağının hidrojenasyonu ile yağdaki dienoik asit miktarının azaldığı ve monoenoik asitle stearik asit miktarlarının yükseldiği tesbit edilmiştir. Ayrıca; hidrojenasyon sıcaklığının artması ile Linoleik Seçiciliğinin yükselerek doymuş yağ asidi miktarındaki artışların en az düzeye indirildiği bulgulanmıştır. Ancak bu durum; yağda trans izomer oluşumunu hızlandırmıştır. Dolayısıyla; seçici olarak hidrojene edilen yağlarda; doymuş yağ asidi artışı minimize edilirken, trans yağ asitlerindeki yükselmeye bağlı olarak, daha geniş ve eğimi yüksek bir erime karakteristiğine sahip, düşük erime noktalı katı yağların elde edildiği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- ALBRIGHT, L.F., WISNIAK, J., 1962. Selectivity and Isomerization During Partial Hydrogenation of Cottonseed Oil and Methyl Oleate: Effect of Operating Variables. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 39, 14-18 s.
- ALBRIGHT, L.F. 1965. Quantitative Measure of Selectivity of Hydrogenation of Triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 42, 250-253 s
- ALBRIGHT, L.F., 1970. Transfer and Adsorption Steps Affecting Partial Hydrogenation of Triglyceride Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 47, 490-493 s

- ANONYMOUS, 1971. AOCs Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society, 3rd. Ed., American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, USA.
- ANONYMOUS, 1979. Standard Methods for the Analysis of Oils and Fats and Derivatives, 6th. Ed., International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Oils, Fats, and Derivatives, Pergamon Press Ltd., Oxford, England.
- ANONYMOUS, 1987. TS 5038, Hayvansal ve Bitkisel Yağlar-Sabun Miktarının Tayini, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- ARIANZ, R.F., OKONEK, D.V., 1996. Trans Isomer Control During Edible Oil Processing. 1996 World Conference on Oil-seed and Edible Oil Processing, Technical Brochure, Engelhard Corporation, Iselin, New Jersey, USA.
- BUTTERFIELD, R.O., DUTTON, H.J., 1967. Digital Computer Program for Calculating Selectivities of Hydrogenation Catalysts. Journal of the American Oil Chemists' Society, 44, 549-550 s
- COENEN, J.W.E., 1976. Hydrogenation of Edible Oils, Journal of the American Oil Chemists' Society. 53, 382-389 s.
- GÜMÜŞKESEN, A.S., 1999. Bitkisel Yağ Teknolojisi. Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği Yayın No:5, Asya Tıp Yayıncılık Ltd. Şti., Bornova, İzmir, 179 s.
- HAUMANN, B.F., 1994. Tools: Hydrogenation, Interesterification. Inform, 5, 668-670, 672, 675-678 s.
- KAYAHAN, M., TEKİN, A., JAVİDİPOUR, I., KÜÇÜK, M., KARABACAK, H., 1996. Ayçiçek Yağının Bazı Kimyasal Özellikleri Üzerine Hidrojenasyonun Etkisi. Gıda, 21, 375-381 s.
- LARSSON, R., 1983, Hydrogenation Theory: Some Aspects. Journal of the American Oil Chemists' Society, 60, 227 A-233 A.
- PATTERSON, H.B.W., 1983, Hydrogenation of Fats and Oils. Applied Science and Publishers Ltd., London, England.
- SCHMIDT, S., 2000. Formation of Trans Unsaturation During Partial Catalytic Hydrogenation. European Journal of Lipid Science and Technology, 102, 646-649 s.
- VAN DEN ENDEN, J.C., ROSSELL, J.B., VERMAAS, L.F., WADDINGTON, D., 1982. Determination of the Solid Fat Content of Hard Confectionery Butters. Journal of the American Oil Chemists' Society, 59, 433-439 s