

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DEODORİZER DESTİLATTAN “SQUALENE” NİN
SÜPERKRİTİK CO₂ ORTAMINDA
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

Kimya Mühendisi Cansu CANDEMİR

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nalan A. AKGÜN

Juri Üyesi: Prof. Dr. Ülker BEKER

Juri üyesi: Doç. Dr. Sevil YÜCEL

İSTANBUL, 2009

Bu alışma,

**TÜBİTAK 107M243 numaralı proje tarafından
desteklenmiştir.**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	ii
KISALTIMA LİSTESİ	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
ÇİZELGE LİSTESİ	v
ÖNSÖZ	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ	1
2. RAFİNASYON	3
2.1 Ham Yağın Rafinasyonu	4
2.1.1 Kimyasal Rafinasyon	4
2.1.2 Fiziksel Rafinasyon	6
2.2 Rafinasyon Yan Ürünleri	6
3. “SQUALENE”	8
3.1 “Squalene”nin Yapısı ve Özellikleri	8
3.2 Köpekbalıkları ile “Squalene”nin İlişkisi	9
3.3 Domuz Gribi Aşısı ve Adjuvan Madde “Squalene”	11
3.4 “Squalane”	12
3.5 Ülkemizde “Squalene” Kapasitesi	12
4. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR	14
4.1 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu	15
4.1.1 Çalışma prensibi	18
4.1.2 Çözünürlük kavramı	19
4.2 Süperkritik Akışkan Ortamında Reaksiyon	20
4.3 Süperkritik Akışkan Seçimi	21

5.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	24
5.1	Hammadde.....	24
5.2	Ön Denemeler.....	24
5.3	Süperkritik Metanol Ortamında Esterleştirme.....	25
5.3.1	Deney Sistemi.....	25
5.3.2	Deney Planı.....	26
5.3.3	Deneyin yapılışı.....	27
5.3.4	Analiz yöntemleri.....	27
5.3.5	Deney Sonuçları.....	29
5.4	Süperkritik CO ₂ Ortamında Ekstraksiyon.....	32
5.4.1	Hammadde.....	33
5.4.2	Deney sistemi.....	33
5.4.3	Deney planı.....	33
5.4.4	Deneyin yapılışı.....	35
5.4.5	Analiz yöntemleri.....	35
5.4.6	Deney Sonuçları.....	35
6.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	41
	KAYNAKLAR.....	42
	EKLER.....	45
EK-1	Literatür Özeti.....	46
EK-2	SQ Güvenlik Bilgi Formu.....	52
EK-3	Reaksiyon İçin Optimum Nokta Hesabı.....	55
EK-4	Faz Dengesi Hesaplamaları İçin Teorik Yaklaşım.....	56
EK-5	Ekstraktta SQ Miktarı İçin Optimum Nokta Hesabı.....	59
EK-6	Rafinatta FAME Miktarı İçin Optimum Nokta Hesabı.....	60
	ÖZGEÇMİŞ.....	61

SİMGE LİSTESİ

x	Parametre
y	dönüşüm

KISALTMA LİSTESİ

ANOVA	Analysis of Variance
CC-SCE	Ters Akışlı Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu
dak	Dakika
FAME	Yağ Asidi Metil Esteri
FFA	Serbest Yağ Asitleri
FTiR	Fourier Transform Infrared
GC	Gaz Kromatogram
K.İ	Kırılma İndisi
P_c	Kritik Basınç
RSM	Response Surface Methodology
SC	Süperkritik
SC-CO ₂	Süperkritik Karbondioksit
SCF	Süperkritik Akışkanlar
T_c	Kritik Sıcaklık
ZDD	Zeytinyağı Deodorizer Destilat

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Kimyasal ve fiziksel rafinasyon şeması.....	3
Şekil 3.1 SQ'nin (2,6,10,15,19,23-hexamethyl-2,6,10,14,18,20- tetracosahexane yapısı.....	8
Şekil 3.2 Derin deniz köpekbalıklarının spesifik özellikleri ve içerdikleri SQ miktarları....	10
Şekil 4.1 Saf bir madde için indirgenmiş yoğunluğun indirgenmiş basınçla değişimi	17
Şekil 4.2 Süperkritik akışkan ekstraksiyonu akış diyagramı	19
Şekil 4.3 Saf karbondioksitin faz diyagramı.....	22
Şekil 5.1 Hammadde	24
Şekil 5.2 Reaksiyon sisteminin şematik gösterimi	25
Şekil 5.3 Karl fischer test cihazı	28
Şekil 5.4 Oksidasyon stabilitesi test cihazı	28
Şekil 5.5 Viskozimetre.....	29
Şekil 5.6 FAME'in reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişimi.....	30
Şekil 5.7 ZDD'dan optimum noktada üretilen ham metil ester numunesine ait GC kromatogramı	31
Şekil 5.8 CO ₂ -SQ çifti için çözünürlük diyagramı	32
Şekil 5.9 Metil ester numunesinin görünüşü.....	33
Şekil 5.10 Ekstraksiyon sisteminin şematik gösterimi	34
Şekil 5.11 Rafinattaki SQ içeriği üzerinde çalışma koşullarının etkisi	37
Şekil 5.12 18 nolu deneyin GC analizi kromatogramı.....	39
Şekil 5.13 Ekstrakttaki FAME içeriği üzerinde çalışma koşullarının etkisi.....	40

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Ham yağda mevcut safsızlıklar ve giderme metotları.....	4
Çizelge 3.1	Vücudumuzda ve besinlerde bulunan SQ miktarları	9
Çizelge 3.2	Köpekbalığı karaciğer yağının kalite özellikleri.....	11
Çizelge 3.3	Türkiye’de 2000 sonrası zeytinyağı üretimi	13
Çizelge 4.1	Süperkritik akışkanların kullanım alanları.....	16
Çizelge 4.2	Uygulamalarda en çok kullanılan çözücülerin kritik sıcaklık, basınç ve yoğunluk değerleri	21
Çizelge 5.1	Çalışma aralığı	26
Çizelge 5.2	Deney planı	26
Çizelge 5.3	Deney sonuçları	29
Çizelge 5.4	ZDD’den optimum noktada üretilen ham metil estere ait özellikler	31
Çizelge 5.5	CO ₂ ve SQ’ya ait özellikler.....	32
Çizelge 5.6	Çalışma aralığı	34
Çizelge 5.7	Deney planı	34
Çizelge 5.8	Ekstrakt ve rafinat fazda zenginleşen ürünlere ait dağılım.....	36
Çizelge 5.9	Ekstrakt ve rafinat faza ait analiz sonuçları.....	36
Çizelge EK1.1	SQ içeren hammaddeler ile ilgili araştırmalar	46
Çizelge EK1.2	SC-CO ₂ ortamında SQ’nin ekstraksiyonu ile ilgili araştırmalar.....	49

ÖNSÖZ

Her şeyden önce bana kendisiyle çalışma fırsatını veren, tez çalışmam süresince değerli bilgilerini benimle paylaşan, her türlü konuda bana destek veren ve her kayb olduğumda doğru yolu gösteren sevgili hocam ve tez danışmanım, Sayın Doç.Dr. Nalan A.Akgün'e, ayrıca çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Doç.Dr. Mesut Akgün'e, takım çalışmasının önemini kavramamı sağlayan çalışma arkadaşlarım Anıl Yaprakçı ve Filiz Özdemir'e, anlayışları ve destekleri için aileme ve hammadde ve analizler konusunda yardımlarını esirgemeyen Verde A.Ş'ye en içten dileklerle teşekkür ederim.

DEODORİZER DESTİLATTAN “SQUALENE” NİN SÜPERKRİTİK CO₂ ORTAMINDA ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada zeytinyağı rafinasyon yan ürünlerinin en önemlisi olan deodorizer destilattan “squalene”nin süperkritik CO₂ ile ekstrakte edilmesi hedeflenmiştir. Bununla birlikte, “squalene”nin deodorizer destilattan doğrudan ekstrakte edilmesinin ekonomik olmadığı görüldüğü için hammadde öncelikle süperkritik metanol ortamında esterleştirilmiştir. Serbest yağ asidi ağartma toprağı ve kalsiyum hidroksitle giderildikten sonra elde edilen %60 ester içerikli ürün laboratuvar ölçekli ekstraktörde süperkritik CO₂ kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon koşulları, basınç (88.2-121.8 bar), sıcaklık (41.6-58.4°C) ve ekstraksiyon süresi (129.6-230.4 dak.), rafinat fazdaki “squalene” konsantrasyonu maksimum olacak şekilde deneysel tasarıma dayalı olarak optimize edilmiştir. Basınç ve sıcaklık en önemli parametre olarak bulunmuş olup optimum noktaya 52.05°C’lik sıcaklık, 104.8 bar’lık basınç ve 180 dakikalık ekstraksiyon süresinde ulaşılmıştır. “Squalene” için tek kademede ulaşılan saflık derecesi ise yaklaşık % 74’dür.

Anahtar kelimeler: Cevap Yüzeyi Yöntemi, Deodorizer destilat, “Squalene”, Süperkritik Ekstraksiyon, Süperkritik Esterifikasyon, Zeytinyağı

ENRICHMENT OF SQUALENE FROM DEODORIZER DESTILLATE IN SUPERCRITICAL CO₂

ABSTRACT

This study relates to a method for extraction of squalene from olive oil deodorizer distillate, one of the most important by-products of the olive oil refining process, with supercritical CO₂. Since extraction of squalene using CO₂ directly from olive oil deodorizer distillate is not feasible due to very low concentrations, the beginning material was esterified to fatty ester methyl esters (FAME) with supercritical methanol. Then, the free fatty acid content was removed by using bleaching earth and calcium hydroxide. Afterwards, in a lab scale extraction apparatus, sample consists of ester of 60% were extracted with supercritical CO₂. The extraction conditions, i.e., pressure (88.2-121.8 bar), temperature (41.6-58.4°C) and extraction time (129.6-230.4 min.), were optimized through an experimental design to achieve the highest squalene content in raffinate phase. Pressure and temperature was found to be the most important parameter. Moreover, the optimum results were obtained at a temperature of 52.05°C, pressure of 104.8 bar an extraction time of 180 minutes. The purity of squalene was found approximately 74% with a single step extraction.

Keywords: Response surface methodology, Deodorizer distillate, Squalene, Supercritical esterification, Supercritical extraction, Olive oil

1. GİRİŞ

Zeytinyağı, zeytin ağacının (*Olea europaea*) doğrudan meyvesinden sıkılarak, hiçbir kimyasal işlem görmeden, katkı maddesi içermeden, doğal hali ile elde edilen, oda sıcaklığında sıvı olarak tüketilebilen, yeşilimtırak sarı renkte bir yağdır. Bununla birlikte, uygun olmayan hasat teknikleri, kötü koşullarda depolama, uzun süre bekletme vb. dış etkiler yağın asitliğini arttırarak kalitesinin düşmesine neden olur. Bu durumda, zeytinyağının kalitesinin arttırılması rafinasyon yöntemiyle sağlanır. Ülkemizde, zeytin ağaçlarının bulunduğu arazilerin %75'inin eğimli olması, buna bağlı olarak sırıkla çırpma yönteminin kullanılması, toplanılan zeytinlerin çuvallarda bekletilmesi ve yağa sıkımın geciktirilmesi vb. nedenler sonucu toplam üretimin yaklaşık %75'lik kısmını rafinasyon oluşturur.

Zeytinyağı rafinasyonu; fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde yapılır. Kimyasal rafinasyon; *degumming*, asitlik giderme, koku giderme, ağartma aşamalarını kapsarken fiziksel rafinasyon işleminde; farklı olarak, nötralizasyon ve deodorizasyon işlemi tek aşamada gerçekleştirilir. Rafinasyon işleminin yan ürünü olarak ortaya çıkan *deodorizer destilat* ise yapısında bulunan yaklaşık 200 bileşen ile son derece kompleks bir yapıya sahiptir ve en önemlisi %10-30 oranında "squalene" (SQ) içerir.

"Squalene" özellikle son zamanlarda H1N1 virüsüne (domuz gribi) karşı geliştirilen aşılarla adjuvan madde olarak kullanımıyla gündeme gelmiş olan (2,6,10,15,19,23-hexamethyl-2,6,10,14,18,20-tetracosahexane) terpenoid bir hidrokarbondur. Kolesterolün öncü maddesi olmasından dolayı biolojik bir öneme sahiptir. Gün geçtikçe gelişerek insanlık adına etkili ürünler sunan kozmetik ve ilaç dünyasında da SQ'nin önemi büyüktür. Kozmetik ürünlerin temel hedefi; yaşlanmayı geciktirmek ve mümkün olduğu kadar gençliğimizi korumamıza yardımcı olmaktır. Bu anlamda ortaya çıkarılan ürünlerin en önemli özelliği; cildin esnekliğini korumaları ve kolajen üretimini uyarmalarıdır. Kozmetik ürünlerin ve ilaçların bu şekilde etki etmesini sağlayan maddelerin başında SQ, β karoten, C ve E vitaminleri, koenzim Q10 gibi maddeler gelmektedir.

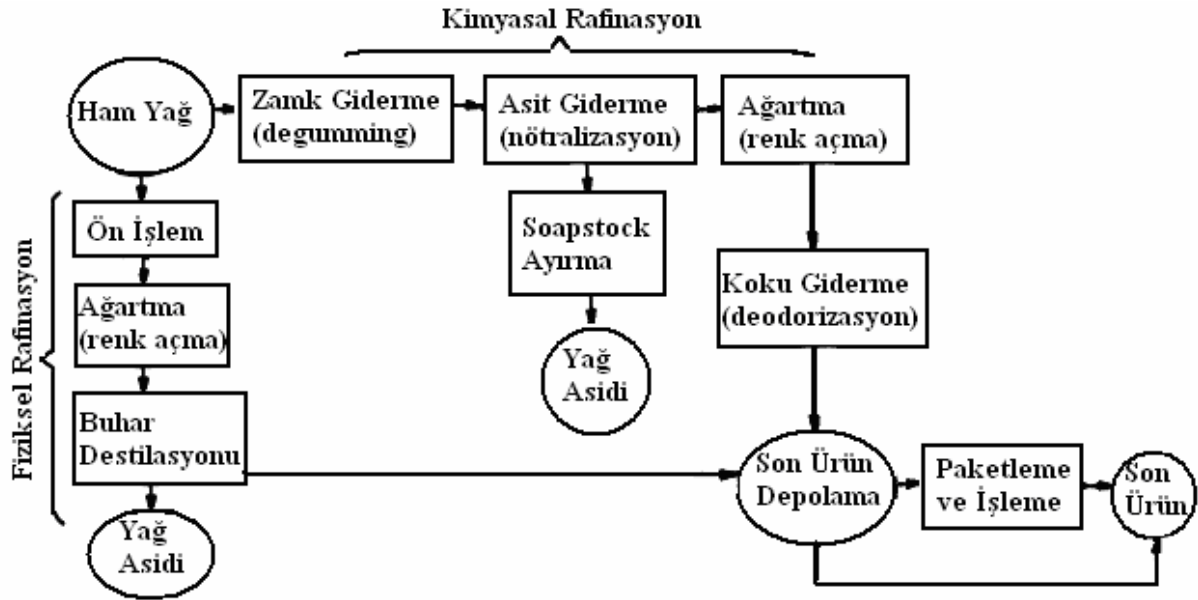
Günümüze kadar ulaşan şekli ile SQ'nin ana kaynağı; derin deniz köpekbalıkları (*deep sea sharks*) adı verilen köpekbalığı türleridir. Bu türlerin karaciğeri %80 oranında yağdan oluşur ve bu yağın temel maddesi ise SQ'dir. SQ, bu yağdan daha çok destilasyon yöntemi kullanılarak ekstrakte edilir. Bununla birlikte, köpekbalıklarının koruma altına alınması ile ilgili uluslararası anlaşmalar gereği, son yıllarda, SQ kaynağı bulma konusundaki arayış, bitkisel kaynaklara yönelmiştir. Yapılan araştırmalar, bitkisel kaynakların, özellikle

zeytinyağının önemli ölçüde SQ içerdiğini göstermiştir. Bu araştırmalar sırasında, SQ'nin çeşitli kaynaklardan eldesi ve saflaştırması, kozmetik ve farmakolojide yeni teknolojilerin gelişmesine de sebep olmuştur. Bunlardan bazıları; moleküler destilasyon, yüksek-hızlı ters akım kromatografi ve ters akışlı süperkritik akışkan ekstraksiyonu (CC-SCE) vb. Konu ile ilgili yapılan çalışmaları kapsayan literatür özeti EK-1'de verilmiştir.

Bu çalışma kapsamında ise SQ üretimine yönelik olarak, iki temel yaklaşımın birleştirilmesi hedeflenmiştir: ilki, köpekbalığı karaciğer yağı gibi doğal bir kaynaktan değil ülkemizde büyük üretim potansiyeline sahip olan zeytinyağı rafinasyon yan ürünlerinden biri olan deodorizer destilatın hammadde olarak kullanımı, diğeri ise süperkritik akışkan teknolojisinin ekstraksiyon aracı olarak kullanımınıdır. Böylelikle, sadece hayvansal yem katkısı veya sabun sektörü için hammadde girdisi olarak kullanılan deodorizer destilatın, doğal hayatı korumak adına, farklı bir kullanım alanı bulunmuş olacaktır. Hem de ülkemizde sadece araştırma konuları arasında görmeye alışkın olduğumuz süperkritik akışkan teknolojisi ticari bir değer kazanmış olacaktır.

2. RAFİNASYON

Yağlı tohumlardan elde edilen ham yağ ya da yarı işlenmiş yağlar, temel madde olan trigliseritlerin yanı sıra başka maddeleri de içerebilirler ki bunların cinsi ve miktarı yağın cinsine ve elde edilmesine göre değişir, bunlardan bazılarının yemeklik yağlarda olması özellikle istenmez. Bu istenmeyen maddeler; çoğu karbohidrat olan zamksı maddeler, pigmentler, su, serbest yağ asitleri, fosfatidler, aldehidler, ketonlar, hidrokarbonlar ve uçucu yağlar gibi koku ve tat veren maddeler, zehirleyici etkisi olabilen gossipol, yüksek erime noktalı gliseritler ve bazen mikropların meydana getirdiği mikotoksinlerdir. Bunların bir kısmı yağda süspansiyon halinde bir kısmı da çözülmüş halde bulunur. Bu yağ dışı safsızlıkların yağın trigliserit yapısına ve tokoferollere mümkün olduğunca en az zarar verecek şekilde yağdan uzaklaştırılması gerekir. Yapılan uzaklaştırma işlemlerinin tümüne rafinasyon denir. Süzme, asit giderme, yıkama, kurutma, ağartma, koku giderme, vinterizasyon vb. aşamaları içeren rafinasyon işlemi; kimyasal veya fiziksel (Şekil 2.1) olarak yapılabilir ama her yağa aynı şekilde uygulanması da gerekmez. Çizelge 2.1, ham yağa uygulanan işlemleri ve her bir işlemde uzaklaştırılan temel bileşenleri göstermektedir.



Şekil 2.1 Kimyasal ve fiziksel rafinasyon şeması (Carr, 1978)

Çizelge 2.1 Ham yağda mevcut safsızlıklar ve giderme metotları (Gökalp, 1998)

İşlem basamakları	Uzaklaştırılan maddeler
Ham yağ depolama	Yağda çözünmeyen maddeler
Zamksı maddeleri giderme (degumming)	Fosfolipidler, şekerler, reçineler, proteinli bileşikler, iz metaller vd.
Asitlik giderme (nötralizasyon)	Yağ asitleri, pigmentler, fosfolipidler, kükürtlü bileşikler
Yıkama	Esmer renkli sabun tortusu (soapstock)
Kurutma	Su
Ağartma	Renk maddeleri, oksidasyon ürünleri, iz metaller, iz sabunlar
Filtrasyon	Kullanılmış ağartma toprağı
Koku giderme (deodorizasyon)	Yağ asitleri, mono digliseritler, aldehitler, ketonlar, alkoller, hidrokarbonlar, kükürtlü bileşikler, pigment parçalanma ürünleri
Fiziksel rafinasyon	Yağ asitleri, mono ve digliseritler, aldehitler ve ketonlar, hidrokarbonlar, kükürtlü bileşikler, pigment parçalanma ürünleri
Vinterizasyon	Stearinler, mumlar
Cilalama	Yağda çözünmeyen iz maddelerin uzaklaştırılması

2.1 Ham Yağın Rafinasyonu

2.1.1 Kimyasal rafinasyon

Süzme ve Müsilaj Giderme: Rafinasyonun ilk aşaması; yağdan koloidal haldeki çözünmüş maddelerin ayrılmasını içerir. Bunlar; protein, karbonhidrat, bazı fosfatidler, reçineler ve sudur. Bunlardan bazıları yapışkan organik maddelerdir ve *zamk*, *müsilaj* vb. isimler alırlar. Bu nedenle uygulanan işleme de *müsilaj giderme* veya daha çok su kullanıldığı için *hidratasyon* denir. Ham yağların tamamı çözünmemiş ama küçük tanecikler halinde dağılmış bu safsızlıkları içerir ve depolama sırasında bunlar çamurumsu bir yapı halinde dibe çökerler. Bu nedenle, ham yağ, olabildiğince hızlı bir şekilde süzülmalıdır. Bu aşamanın yapılması, rafinasyonun diğer aşamalarının başarılı olması konusunda son derece önemlidir.

Asitlik Giderme (Nötralizasyon): Yağdaki serbest asitlik; meyvenin olgunlaşma evresinde, depolama, yağa sıkım veya rafinasyon aşamasında çeşitli etkenlere bağlı olarak yağın zarar görmesi sonucu yükseldiğinden ham yağın yemeklik yağ olarak tüketilebilmesi için bu serbest yağ asitlerinin yağdan uzaklaştırılması gerekir. Rafinasyonun *asitlik giderme (nötralizasyon)* olarak adlandırılan bu aşamasında, işte yağdaki bu serbest asitliğin bazik çözeltiler ile nötrallenmesi sağlanır. İşlem sırasında genellikle kostik (NaOH) çözeltisi ve bazen de buhar kullanılır. Serbest yağ asitleri kostik çözeltisinin etkisiyle sabunlaşır ve oluşan sabun da

yağdan uzaklaştırılır. Bu aşamada, sürekli veya kesikli sistemler kullanılabilir ve kullanılacak baz miktarı ön deneme ile saptanır. Bununla birlikte, bazın bir kısmı nötr yağ ile reaksiyona girebileceğinden hesaplanan miktarın %10 fazlası kullanılır. Yağdaki serbest asitliğin yanı sıra asılı durumdaki katı partiküllerin de uzaklaştırılması sağlandığı için ayrıca fosforik asit (H_3PO_4) kullanılır. Bu aşamanın başarısı bir sonraki adımın başarısı üzerinde etkilidir. Çünkü yağdan uzaklaştırılmamış fosfatidler; vakumda ağartma sırasında yoğun köpüklenmeye neden olur, bazı kükürt içeren bileşenler de hidrojenizasyon aşamasında katalizörü zehirler. Sonuçta bu aşamadan çıkan nötrallenmiş yağ, ham yağdan daha açık renkte olabilir [1].

Ağartma: Bitkisel ve hayvansal kaynaklı hammaddelerden elde edilen yağların renkleri, içerdikleri ve kendilerine özgü renk veren lipokromlardan kaynaklanmaktadır. Doğal renk maddelerinden bitkisel kaynaklı yağlarda en yaygın olarak bulunanları α ve β -karoten, ksantofil ve klorofildir. Ancak uygun koşullarda depolanmayan düşük kaliteli hammaddelerden elde edilen yağlar, doğal renk maddeleri yanında, oksidatif tepkimeler sonucu oluşan ve yağa koyu renk veren bileşenleri de içerir (Gümüskesen, 1999).

Yağ sanayinde ağartma işleminin amacı; ham yağın doğal olarak içerdiği ve tohumun yağa işlenmesi sırasında oluşan bu renk maddelerinin, sabun kalıntılarının, iz metallerinin, kalan fosfolipidlerin ve oksidasyon ürünlerinin uzaklaştırılmasıdır. Bunun için de tonsil, bentonit vb. ticari adlarla satılan ve sektörde daha çok *ağartma toprağı* olarak bilinen adsorban maddeler kullanılır. Son zamanlarda bu amaçla, sülfürik veya hidroklorik asitle muamele edilerek aktifleştirilmiş topraklar da kullanılmaktadır. Ayrıca aktif kömür de bu amaç için kullanılabilir. Aktif kömür, özellikle kırmızı, mavi ve yeşil renklerin adsorpsiyonunda etkilidir. Pahalı olması ve fazla yağ emmesi nedeniyle yalnız başına kullanılmaz. Kullanılacak ağartma toprağının miktarı; yağın rengine, toprağın aktivitesine bağlı olarak değişir. Uygulamadan sonra yağdan filtrasyonla uzaklaştırılır. Ağartma işlemi; sürekli veya kesikli sistemle de yapılabilir (Kesim, 1996).

Vinterizasyon (kışlama): Soğukta kristalleşerek yağa bulanık bir görüntü veren yüksek erime noktalı doymuş trigliseritlerin uzaklaştırılması amacıyla ayçiçeğı, çığıt ve mısırözü gibi yağlara uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntemde, rafinasyonu biten yağ, kristalizatöre alınır ve istenilen kristalizasyon sıcaklığına kadar (0-10°C) soğutulur. Böylece yağlarda bulunan ve yüksek derecede eriyen trigliseritlerle (genelde, pamuk yağı için % 12-25 “stearin”) vakslar ayrılır. Vinterizasyonun başarılı olabilmesi için yağ, mutlaka diğer rafinasyon aşamalarından geçmek zorundadır. Aksi taktirde ortamdaki serbest asitlik, yapışkan maddeler ve renk maddeleri kristalizasyonu güçleştirir [1].

Koku giderme (deodorizasyon): *Deodorizasyon*; yağa istenmeyen tat ve koku veren maddelerin (aldehit, keton, peroksit, hidrokarbon, terpen ve serbest yağ asitleri vb.) yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında su buharının sürükleyici etkisiyle yağdan uzaklaştırılması işlemidir. Bu işlem kaynama noktaları yağdan daha düşük olan maddelerin buharlaştırılarak su buharı ile vakum altında uzaklaştırılması esasına dayanır. Yağın yapısındaki sabunlaşmayan maddelerden steroller, serbest yağ asitlerinden daha az uçucudur. Ancak deodorizasyon sırasında uygulanan yüksek sıcaklık nedeni ile yağdaki sabunlaşmayan maddelerin önemli kısmı alınmaktadır. Örneğin soya yağının deodorizasyonu sırasında sabunlaşmayan madde miktarında en az %60 oranında bir azalma meydana gelmektedir. Deodorizasyon işlemi, yarı sürekli veya sürekli yöntemlerle yapılabilir [1].

2.1.2 Fiziksel rafinasyon

Fiziksel rafinasyonda asitlik giderme ve deodorizasyon işlemi aynı kademede, su buharı destilasyonu kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Yağdan uzaklaştırılan tat ve koku maddeleri ile serbest yağ asitlerinin buhar basınçlarının birbirine yakın olması, bu iki işlem kademesinin aynı anda gerçekleştirilmesini sağlar. Böylece yüksek asitli yağların serbest asitliği %0.2-0.5 değerine kadar düşebilir. Fiziksel rafinasyon işlemi; genellikle 1 mbar basınçta, 250°C sıcaklıkta, 40-50 kg buhar/ton yağ oranında su buharı kullanılarak gerçekleştirilir. Bununla birlikte, yaşanan en büyük zorluk; fosfolipidlerin ve kullanılan fosforik asit fazlasının yağdan tümüyle uzaklaştırılamaması, yüksek sıcak nedeniyle yağda istenmeyen tat ve koku oluşumunun olmasıdır. Ayrıca, ağartma işlemi yapışkan maddelerin giderilmesinden sonra uygulandığı için gerekli ağartma toprağı miktarı daha yüksektir. Sonuç olarak, fiziksel rafinasyon işlemi, yüksek asitli yağlar için ekonomik olduğundan kullanılan deodorizasyon kolonunun korozyona dayanıklı malzemedan yapılması son derece önemlidir [1].

2.2 Rafinasyon Yan Ürünleri

Rafinasyon sonucunda uygulanan yönteme göre çeşitli yan ürünler ortaya çıkmaktadır. Kimyasal rafinasyon için miktarca en fazla ürün “soapstock”tur. %66’ya varan oranlarda su içerir, rengi koyu kahve olup sabun sektöründe kullanılabilmesi için temizlenmesi gerekir. Asitlendirilerek “asit yağı” olarak ta kullanım alanı bulabilir. Fiziksel rafinasyonda ise yan ürün “soapstock”tan daha değerli olan damıtılmış yağ asitleridir. Her iki rafinasyonda da elde edilen ama bileşimi ve özelliğı yağın cinsine, rafinasyonun çeşidine ve rafinasyonun şartlarına bağlı olarak değışen deodorizer destilatıdır. Deodorizasyon işlemi sırasında yağdan uzaklaştırılan bileşenlerin en önemlisi; deodorizasyon sıcaklığında buhar basınçları 5-10

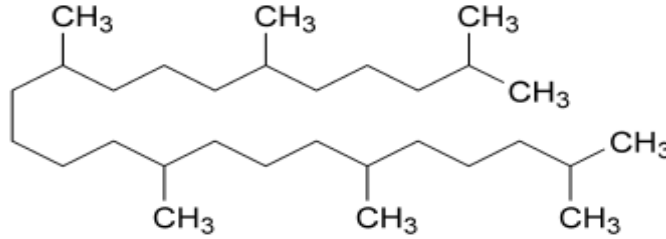
mmHg arasında değişen serbest yağ asitleri (FFA)'dir. Bununla birlikte, kimyasal rafinasyon sonucu ulaşılan FFA miktarı %30-50 civarında iken fiziksel rafinasyonda bu içerik %80-90'lara ulaşabilir. Deodorizer destilat içinde FFA'nin yanı sıra SQ, tokoferol, karoten gibi önemli bileşikler de bulunur. İçeriğindeki önemli ve değerli bileşiklerin fazla olması deodorizer destilatın da ekonomik değerini artırır.

Kullanım alanları son derece kısıtlı olan deodorizer destilatlar ve destile asit yağları; son zamanlarda özellikle içeriğinde insan sağlığına faydalı bileşenlerin varlığının anlaşılması üzerine değerlendirilmesi gereken bir ürün haline dönüşmüştür. Ülkemizin dünya sıralamasına giren bir zeytinyağı üreticisi olması nedeniyle de özellikle zeytinyağı deodorizer destilatları İspanyol ve İtalyan zeytinyağı sektörü tarafından yakın zamanda hammadde olarak satın alınmaya başlamıştır. Oysa antioksidan özelliğine sahip olması nedeniyle özellikle SQ bileşeni, kozmetik ve tıp alanında çok kullanılan doğal bir hammaddedir ve bu atıkların yurtdışına satılması yerine değerli ürün haline dönüştürülmesi gereklidir (Verleyen, 2001).

3. “SQUALENE”

3.1 “Squalene”nin Yapısı ve Özellikleri

İlk olarak Japonya’da keşfedilen SQ (2,6,10,15,19,23-hexamethyl-2,6,10,14,18,20-tetracosahexane) terpenoid bir hidrokarbondur (Şekil 3.1, EK-2).



Şekil 3.1 “Squalene”nin yapısı

Kolesterolün öncü maddesi olmasından dolayı biolojik öneme sahiptir. En önemli SQ kaynağı derin denizlerde yaşayan köpekbalıklarının karaciğer yağıdır, minör olarak ta bitkisel kaynaklarda bulunur. Çizelge 3.1’de vücudumuzda ve besinlerde bulunan SQ miktarları verilmiştir. Burada, en güçlü kaynağın zeytinyağı olduğu görülmektedir. Zeytinyağının sabunlaşmayan kısmının % 60-75’ni oluşturan SQ, zeytinyağı rafinasyonu yan ürünü olan deodorizer destilatta ise %10-30 arasında değişen bir yüzdeye sahiptir. SQ’nin insan derisini lipid peroksidlenmesine karşı koruyucu ve oksijen radikali tutucu özelliği vardır. Bunun yanı sıra hayvanlarda diyetle ek olarak alındığında kolesterol ve trigliserit seviyesini düşürdüğü ileri sürülmektedir (Kelly, 1999). Ayrıca anti tümör, anti bakteriyel ve anti karsinojenik özellikleri de saptanmıştır.

Hastalıklara karşı mekanizması tam olarak açıklanamamakla beraber dokulara iletim mekanizması şöyle açıklanır; SQ aynı zamanda bir lipoprotein olduğu için lipoprotein reseptörlerine bağlanarak vücuda yayılır. SQ doymamış bir yağ asidi olduğundan ω -3 gibi davranarak kalp damar sistemindeki iyi kolesterolü artırarak damar hastalıklarının önlenmesine yardımcı olur. Anne sütündeki bağışıklık maddesi alkoksigliseroller (AKG) çok miktarda içerdiği için bağışıklık sisteminin güçlenmesine destek verir. Ayrıca, insanlarda kolesterol düşürücü ilaçların etkisini artırıcı yararlı bir katkı olarak kullanılabilir (Smith,1998).

Çizelge 3.1 Vücutumuzda ve besinlerde bulunan SQ miktarının dağılımı [2].

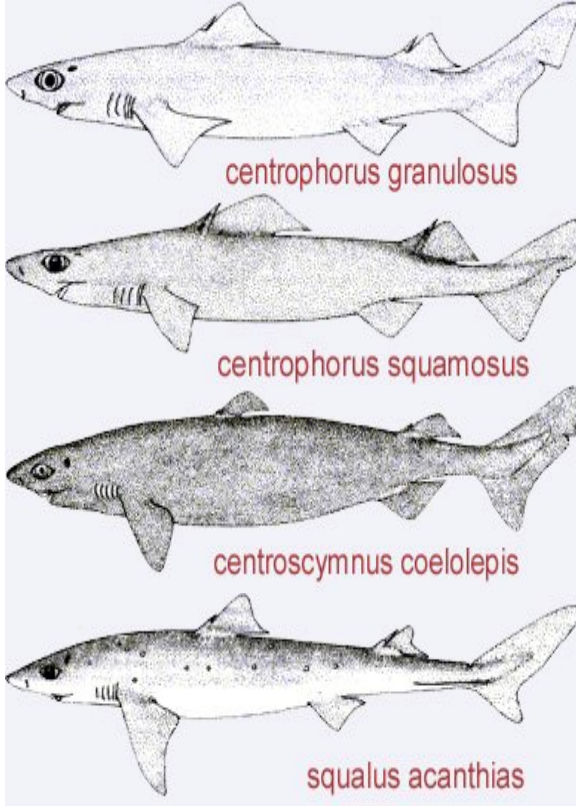
Besinlerdeki SQ içeriği (mg/g)		Vücuttaki SQ yüzdesi (mg/g)	
Zeytinyağı	0.8	Cilt altı yağ	3
Avokado	0.044	Karın yağları	0.15
Patlıcan	0.04	Deri	0.148
Peynir	0.0955	Pankreas	0.0299
Tuna balığı	0.014	Akciğer	0.0218
		Safra kesesi	0.0091

Japonya'da ise "shinkaizame-ekisu" adı verilen bir gıda ve Güneydoğu Asya'da kronik deri ve karaciğer hastalıklarının tedavisinde doğal bir ilaç olarak kullanılmaktadır (Bayazı, 2001).

3.2 Köpekbalıkları ile “Squalene”nin İlişkisi

1500 metreden daha derin denizlerde; basınç 100 atmosferin üzerindedir ve oksijen seviyesi düşüktür, kısacası, kısıtlı besin zinciri ve 2-4°C olan sıcaklığıyla hiçbir yaşam şeklinin yaşamasına elverişli olmayan koşullara sahiptir. Bununla birlikte, “*deep sea sharks*” (derin deniz köpek balıkları) adı verilen köpek balıkları bu sulara yaşar ve en önemlisi bunlar, yaşayan tüm canlılar arasında kanser vakası görülmeyen tek canlı türüdür. Bu benzersiz tür yüzeye çıktığında basınçtaki değişime tahammül eder ve uzun süre yaşama yetenekleri vardır. Derin deniz köpekbalığının diğer bütün balıklardan farkı; kendine özgü karaciğer yapılarının olmasıdır. Karaciğer, köpekbalığının ağırlığının %25’ini ve vücut uzunluğunun 1.5 katını oluşturur. En önemlisi, karaciğer ağırlığının %80’i yağdan oluşur ve bu yağ hidrokarbon (yüksek oranda SQ, pristine) ve trigliserit içerir (Vannuccini, 1999). Bu nedenle, düşük seviyedeki oksijene rağmen derin deniz köpekbalıklarının hayatını sürdürme gücünün SQ olduğuna inanılmaktadır.

Dünya üzerinde 100’den fazla çeşitte derin deniz köpekbalığı vardır. Hepsinin ortak özelliği karaciğerlerinde bulunan SQ’dur. Ancak bütün derin deniz köpekbalıklarının karaciğerleri aynı oranda ve aynı yüksek kalitede SQ içermez. Şekil 3.2’de en bilinen derin deniz köpekbalıkları belirgin özellikleri ve içerdikleri SQ miktarları verilmiştir.



Gulper – shark: Tabansaldır. Karaciğer yağı %80 oranında SQ içerir. Hint okyanusunda, Akdeniz’de ve Atlantik okyanusunda yaşar. Soyu tehlikedeki türler içerisinde. Japonyada *aizame sharks* olarak adlandırılırlar.

Leafscale Gulper shark: Tabansaldır. Karaciğer yağı %65 oranında SQ içerir. Kuzey Atlantik okyanusunda yaşar.

Portugese Dogfish: Tabansaldır. Karaciğer yağı %40 oranında SQ içerir. Avrupa, Amerika ve Avustralya denizlerinde yaşar. Önemli özellikleri sırt yüzgeçlerindeki dikendir.

Spiny Dogfish: Tabansaldır. Karaciğer yağı %16 oranında SQ içerir. Bering boğazı, Şili, Arjantin, Avustralya ve Yeni Zelanda’da yaşar.

Şekil 3.2 Derin deniz köpekbalıklarının belirgin özellikleri ve içerdikleri SQ miktarları [3].

Derin deniz köpekbalığı, kansere ve hemen hemen bütün enfeksiyonel hastalıklara karşı direnç sağlayan olağanüstü miktarda SQ içerir. SQ; normal hücreleri hasarlardan ve bağımsız radikallerden kaynaklanan bölünmelerden koruyan güçlü bir antioksidan etkiye sahiptir ve tarım ilacı, polisilik hidrokarbonlar ve vücutta yaşam boyu toplanan ağır metaller gibi toksik kimyasalların çözünmesi ve vücuttan atılması için yüksek kalitede lipofilik özelliğe sahiptir. Hayvanlar üzerindeki araştırmalarda açık deniz köpekbalıklarının karaciğerlerinden alınan SQ’nin güçlü anti tümör aktivitesini göstermiştir. Yapay olarak elde edilen ya da zeytinyağı ve açık deniz köpekbalıklarının karaciğerlerinden alınan SQ’nin sağlığa farklı da olsa yararı varken, sahil köpekbalıklarından çıkarılan yağın neredeyse hiçbir faydasının olmadığı uzmanlarca rapor edilmiştir. Çizelge 3.2’de belirtildiği üzere sahil köpekbalıklarında bulunan SQ miktarı incelendiğinde zeytinyağında bulunan SQ miktarı yanında oldukça düşük kaldığı görülmektedir (Nunez, 2009).

Çizelge 3.2 Köpekbalığı karaciğer yağının kalite özellikleri (Nunez, 2009).

İçerik	Değer
SQ (%)	0.03
A vitamini (mg/g)	439.5
E vitamini (mg/g)	0.76
D vitamini (mg/g)	bulunamadı

Doğal SQ'nin temel kaynağı, derin deniz köpekbalıkları olmasına rağmen, deniz hayvanlarının korunması ile ilgili uluslararası anlaşmalar gereği, arayış bitkisel kaynaklara yönelmiştir. Bir ton köpekbalığı yağı için yaklaşık 3000 köpekbalığının öldürülmesi gerekir. Raporlara göre 1994 yılında sadece Kore Cumhuriyetine 364 ton köpekbalığı yağı ithal edilmiş, yaklaşık 1 milyon köpekbalığı yağları için öldürülmüştür. Şekil 3.2'de gösterilen köpekbalıkları cinsleri ve içerdikleri SQ miktarı incelendiğinde deodorizer destilatta bulunan SQ miktarının *gulper shark* dışında diğer köpekbalıklarının karaciğerindeki SQ miktarına neredeyse eşit olduğu görülmektedir (Vanuccini, 1999).

SQ'in çeşitli kaynaklardan eldesi ve saflaştırması işlemleri kozmetik ve farmokolojide yeni teknolojilerin gelişmesine sebep olmuştur. Moleküler destilasyon, yüksek-hız ters akım kromatografi ve CC-SCE gibi çeşitli metotlar SQ'nin saflaştırılmasında kullanılan başlıca yöntemlerdir.

3.3 Domuz Gribi Aşısı ve Adjuvan Madde "Squalene"

H1N1 olarak adlandırılan bu virüsün sebep olduğu domuz gribi hastalığının dünyadaki etkisi çok büyük olmuştur. 2009 yılı domuz gribi için Dünya Sağlık Örgütü, düşük ölüm oranına rağmen pandemik tehlike seviyesini 6. kademeye (en yüksek seviye) getirmiştir. Bu seviye hastalığın tehlikesine bakmaksızın sadece yayılımına göre kabul edilmiştir. ABD domuz gribi aşısı haricinde 120 milyon doz adjuvan madde alımı için anlaşma yapmıştır. Bu maddeler aşının etkinliğini artırma amacıyla kullanılmaktadır. Adjuvan içerisinde SQ de bulunmaktadır. SQ'nin kullanım amacı daha az virüs ile daha çok aşı yapmaktır. Ancak her adjuvan madde de olduğu gibi SQ de de kullanılan doz çok önemlidir. SQ, belli bir dozu geçtiğinde oto-immün hastalıklara sebep olmaktadır. Çünkü direkt kana verilen SQ bileşenine karşı antikor üreten vücut, daha sonra normalde sinir sisteminde de bulunan bu maddeyi gördüğü yerde yok etmek istemektedir [4]. 1999 yılında Tulane Üniversitesi (ABD), tarafından Körfez Savaşı Sendromu yaşayan 400'den fazla asker üzerinde yapılan araştırma sonucunda hastalarda yüksek oranda SQ antikor tespit etmiştir. Yüksek miktardaki SQ askerlere zorunlu şarbon aşısı vasıtası ile verilmiştir.

MF59 adjuvanı, Chiron aşıları (Novartis Aşılar) tarafından geliştirilmiş, yağ kaynaklı bir emülsiyondan (SQ yağı emülsiyonu) oluşmaktadır. MF59 aynı zamanda insanlarda kullanım için on yıldan daha uzun süredir birçok Avrupa ülkesinde onaylı olan, influenza-alt birim aşısının da parçasıdır. Bu aşı her dozunda 10 mg SQ içermekte ve SQ aşının immünojenitesinin arttırmak için kullanılmaktadır (Kwissa, 2007).

Sonuç olarak, bilim dünyasında bazı kesimlerin karşı çıkmasına rağmen domuz gribi aşılarında SQ gibi adjuvanların kullanımı, Dünya Sağlık Örgütü tarafından tavsiye edilmiştir. Novartis, Glaxosmithkline gibi dev ilaç şirketleri de H1N1 virüsüne karşı ürettikleri aşılarında adjuvan olarak SQ kullanmaktadır.

3.4 “Squalane”

“Squalane”, SQ’den hidrojenasyon yoluyla türetilir ve cilt koruyucu ürünlerde kullanılır. “Squalane”, SQ’ne oranla oksidasyona karşı daha karardır. Bu ticari olarak elde edilebilen ürün, renksiz, kokusuz, tatsız, şeffaf, kararlı, inert ve homojen sıvı bir yağdır. “Squalane”, çok düşük donma noktasına (-55°C) ve çok yüksek erime noktasına (203°C) sahiptir ve bu özellikleri yağlayıcı madde olabilmesi için çok uygundur.

Cilde, rahatsız edici yağlı bir his vermeden esneklik kazandırır. Ayrıca rujlarda boya dağılımını hızlandırır, yüksek parlaklık kazandırır ve parfümler için uzun süreli kalıcılık sağlar. Saç ve ciltte su ve güneşe maruz kalma sonucu kaybolan yağın yenilenmesine yardımcı olur. “Squalane” hava ya da oksijene karşı kararlı iken SQ hava ile temas ettiğinde peroksit oluşturabilir [5].

3.5 Ülkemizde “Squalene” Kapasitesi

Türkiye bulunduğu coğrafi konum ve sahip olduğu Akdeniz iklimi özellikleriyle, İtalya, İspanya, Yunanistan ve Tunus gibi diğer Akdeniz ülkeleriyle birlikte dünyanın önde gelen zeytin ve zeytinyağı üreticilerindedir [6]. Türkiye, dünya sofralık zeytin üretiminde ikinci, yağlık zeytin ile zeytinyağı üretiminde ise dördüncü büyük üretici konumundadır. Çizelge 3.3, Türkiye’nin 2000 sonrası zeytinyağı üretimini göstermektedir.

Çizelge 3.3 Türkiye'nin 2000 sonrası zeytinyağı üretimi [6].

Sezon	Zeytinyağı üretimi (x10 ³ ton)
2000/2001	210
2001/2002	65
2002/2003	140
2003/2004	79
2004/2005	145
2005/2006	112
2006/2007	165
2007/2008	72
2008/2009	159 (tahmini)

Türkiye zeytinyağı üretiminde dünyadaki önder ülkelerden biri olsa da ülkemizde üretilen zeytinyağlarının %75'i rafine kalitededir. Bunun nedeni; zeytin hasadından önce zararlı haşerelere karşı yeterince önlem alınmaması, hasadın ve taşımanın ilkel yollarla yapılması, işletmelerde toplanan zeytinlerin uzun süre bekletilmesi gelmektedir.

Rafinasyon yan ürünü olarak elde edilen deodorizer destilatın miktarı ise rafinasyonu gerçekleştiren işletmenin kullandığı rafinasyon teknolojisine, kullanılan zeytinyağının asitlik derecesine ve en önemlisi zeytinin var-yok yılına bağlı olarak değişir. Türkiye'de ham yağ ticareti 5 asit (%5 serbest yağ asidi) üzerinden yürütüldüğü için bu değeri temel aldığımızda deodorizer destilat miktarının yaklaşık 0.35/100-0.40/100 arasında değişeceğini bulabiliriz (Demirel, 2009).

Deodorizer destilatlarında SQ konsantrasyonu fazla olduğu için yurtdışında daha çok tercih edilmekte ve destilasyon yöntemiyle geri kazanımı gerçekleştirilmektedir. Ülkemizde ise potansiyel olarak birkaç rafineri dışında deodorizer ekstraktı sağlayan firma yoktur. Bununla birlikte, destile yağ asitleri sağlayıcısı firmalar (15'in üzerinde) daha çok olduğu için bu atıkların potansiyeli daha fazladır. Bununla birlikte, içerdiği SQ miktarı daha az olduğu için destilasyon yöntemini kullanan alıcılar tarafından pek tercih görmemektedir.

Deodorizer destilatın dış piyasaya satış fiyatı 3500 TL/ton olup dış piyasaya satılmadığı takdirde madeni yağ, kozmetik vb. sektörlerde kullanılır.

Sonuç olarak, bu değerler göz önüne alındığında yıllık yaklaşık 160 bin ton üretilen zeytinyağının %75'i rafine edildiğine göre rafine zeytinyağı miktarı 120 bin ton/yıl, deodorizer destilatın miktarı ise yaklaşık 420 ton/yıl olacaktır.

4. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN TEKNOLOJİSİ

Süperkritik akışkanların ekstraktif uygulamaları üzerine yapılan deneysel çalışmalar, her ne kadar teorik hesaplamalar ve modeller ile kıyaslanabilir nitelikte olsa da

- kullanılan çözücülerin yüksek basınç altında verdikleri tepkilerin henüz detaylı olarak bilinmemesi (bu, kritik bölge yakınında çözücünün basınç/sıcaklık değişimine bağlı olarak yoğunluğunda yaşanan ani değişimlerden kaynaklanmaktadır)
- kullanılan analitik cihazların (FTIR, DLS, SFC vb.) sahip oldukları hassasiyetin henüz bu değişimleri açıklayacak seviyede olmaması

vb. nedenler, süperkritik akışkanların endüstriyel uygulama alanlarında geniş ve etkin bir şekilde kullanılmasını sınırlamaktadır. Yine de pek çok araştırmacı, süperkritik akışkanların laboratuvar çapından endüstriyel kullanıma geçişinde yaşanan “sürekli çalışan proses tasarımı” ve “ekonomiklik” gibi problemleri çözmeye çalışırken pek çok araştırmacı da gerçekleşmesi hayal gibi gözükken yeni uygulama alanlarının peşini bırakmamaktadır. Bunu, son 20 yıl içerisinde süperkritik akışkanlarla ilgili literatüre baktığımızda yapılan çalışmaların, klasik yöntemlerle gerçekleştirilemeyen veya yeterli sonuç alınamayan pek çok uygulamadan hatta özellikle doğal ürünlerle ekstraksiyon konusundan ekstraktif olmayan kullanım alanlarına doğru kaymasından da anlayabiliriz. Hiç kuşkusuz, gıda ve eczacılıkta kullanılacak yüksek kaliteli ürünlere duyulan ihtiyaç, çözücülerle ilgili çevre/sağlık problemlerinin daha çok gündeme gelmesi vb. zorlayıcı/sınırlayıcı nedenin de araştırmaların genişletilmesine büyük katkısı vardır.

Doğayı kopyalama çabasından ortaya çıkan, toplumsal ihtiyaçlarla ve teknolojiye yaşanan gelişmelerle desteklenen bu araştırmalar, araştırmacıları süperkritik akışkanları çözme güçlerinin ötesinde reaksiyona girme özelliklerinden de yararlanma konusuna yönelttiği için literatürde yer alan pek çok çalışma, olayların termodinamiksel nedenlerini ortaya koymaktan çok ümit verici deneysel verilerle desteklenmektedir. Polimer üretimi, polimerle doyurma, seramik, partikül tasarımı, köpük ve aerojel üretimi, kaplama/boya, kurutma, tekstil, kağıt, ilaç üretimi, sterilizasyon/virüs inaktivasyonu, kimyasal olarak kirlenmiş su ve toprağın temizlenmesi, kromatografi, reaksiyon vb. pek çok alan bugün süperkritik akışkanların kullanımına yönelik ümit verici örneklerle doludur (Çizelge 4.1).

4.1 Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

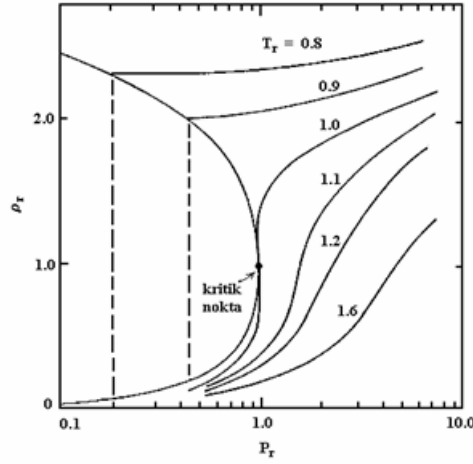
Ayırmayı esas alan klasik teknolojiler, son yıllarda gıda ve eczacılıkta kullanılacak yüksek kaliteli ürünlere duyulan ihtiyaç, çözücülerle ilgili çevre/sağlık problemlerinin daha çok gündeme gelmesi, atık yönetimi vb. zorlayıcı/sınırlayıcı pek çok neden sonucunda yenilenme ihtiyacı duymuştur. Gerek optimizasyon sonuçları gerekse otomasyona geçişin artırılması bu teknolojilere sadece kısa vadeli çözümler getirebilmiştir. Oysa geleceğe yönelik alternatif teknolojilere ihtiyaç vardır. Ticari olarak kullanılan ayırma teknikleriyle (destilasyon, ekstraksiyon vb.) karşılaştırıldığı zaman süperkritik akışkanların sahip olduğu ekstra özellikler, süperkritik akışkan ekstraksiyonu teknolojisini kolay uygulanır, güvenli, çevre dostu, atıksız bir çözüm haline getirmektedir (Akgün, 2009).

Süperkritik akışkanların yoğunluk değerleri klasik *sıvı* çözücülerinkinden daha düşük, dinamik viskozite değeri ise *gaz* haline daha yakındır ve özellikle kritik nokta civarında süperkritik akışkanın difüzyon katsayısı, basınç ve sıcaklığa bağlı olarak sıvınıninkinden yaklaşık 10 misli daha büyüktür. Bu özellik, süperkritik akışkanlarla ilgili kütle transferine dayalı proseslerin çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesine neden olur. Bunun doğal bir sonucu olarak, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, klasik çözücü ekstraksiyonuna alternatif bir teknoloji haline dönüşür. Özellikle, 1.1'den yüksek indirgenmiş sıcaklık (T/T_c) ve 1.5'den yüksek indirgenmiş basınç (P/P_c) değerlerinde ulaşılan yüksek çözme yeteneği (Şekil 4.1) nedeniyle süperkritik akışkan ekstraksiyonu, destilasyon yönteminin yerine kullanılabilir.

Bugün pek çok ticari kuruluş, süperkritik akışkan teknolojisini toprak, katı atıklar, katı haldeki ekstrakte edilecek maddeler, yarı uçucu ve uçucu olmayan kirleticiler açısından değerlendirdiğinde sunduğu daha güvenli ve daha ucuz sonuçlar açısından alternatifsiz bir teknoloji olarak nitelendirmektedir (Akgün, 2009). Örneğin;

Çizelge 4.1 Süperkritik akışkanların kullanım alanları (Akgün, 2009).

GIDA	ECZACILIK	POLİMERLER	MALZEME	KİMYASAL PROSESLER	HİDROKARBON PROSESLERİ	ÇEVRE PROBLEMLERİ	KOZMETİK
kahve ve çaydan kafein giderme	bitkilerden aktif bileşenlerin fraksiyonlanması tıbbi bitkilerin ekstraksiyonu partikül tasarımı	polimerizasyon aşılama	implant malzeme tasarımları	düşük buhar basınçlı yağların fraksiyonlanması ve saflaştırılması	katrandan yağ tabakasının uzaklaştırılması	atık sulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılması	esansiyel yağ eldesi
tütünden nikotin uzaklaştırma		fraksiyonlama	yeni özellikli polimerik malzeme tasarımları	aktifleşmiş karbon rejenerasyonu	kömürden yağların ve gazlaştırılabilen maddelerin ekstraksiyonu	prosesin gaz emisyonlarından toksik bileşenlerin uzaklaştırılması	kozmetik amaçlı bileşenlerin seçici ekstraksiyonu
yağlı tohumlardan yağ ekstraksiyonu		reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaştırılması	mikro- ve nano-büyükölçekte partikül tasarımı	organometalik bileşiklerin saflaştırılması	polar ve apolar bileşiklerin ayrılması	toprakta ağır metallerin uzaklaştırılması	deterpenasyon
baharat ekstraktlarının hazırlanması		şişme ve sorpsiyon davranışlarının incelenmesi	organik aerogel üretimi	ısıya karşı hassas bileşiklerin ayrılması	yağlardan asfaltit uzaklaştırma	polietilen tereftalat atıklarının geri kazanılması	
soya yağından E vitamini eldesi		polimerik köpük üretimi	membran yapısının araştırılması	seramiklerin işlenmesi	jeolojik dönüşümlerden gaz giderme ve yağ eldesi	metalürjik proses atıklarının geri dönüşümü	
patates cipsinden yağ uzaklaştırma		dispers boyaların polimer sorpsiyonu	nükleer atık depolama malzemelerinin üretimi		kömür sıvılaştırma	kullanılmış yağlama yağlarının geri kazanılması	
yemeklik yağ kalitesinin düzeltilmesi		camsı geçiş sıcaklığı			bitümün gazlaştırılması		
kullanılmış bitkisel yağların işlenmesi		süpfaktan çözünürlüğü			kömür kurutma		
turunçgil yağlarından acılık veren bileşenlerin uzaklaştırılması							
koku ve tat verici bileşenlerin fraksiyonlanması							
yumurtadan kolesterol uzaklaştırma							
domates çekirdeklerinin değerlendirilmesi							
				REAKSİYON			YÜZEYSEL İŞLEMLER (boya, temizlik, kaplama)
				Fischer-Tropsch sentezi			metalik parça, tekstil temizliği
				alkilasyon			tekstil boyama
				hidrojenasyon			tekstil temizleme
				enzimatik reaksiyonlar	ANALİTİK KULLANIM		çözücüsüz temizleme proseslerinin geliştirilmesi
				seçici oksidasyon	süperkritik akışkan kromatografisi		
				SCWO üzerine simülasyon	analiz cihazlarının on-line ve hibrit kullanımı		
				seyreltik atıklar için hidrotermal oksidasyon			
				mikroorganizmaların inaktivasyonu			
				termal kraking vakum atığı üzerine kinetik çalışmalar			



Şekil 4.1 Saf bir madde için indirgenmiş yoğunluğun indirgenmiş basınçla değişimi (McHugh ve Krukoniş, 1986).

- ekstraksiyonun gidişatının, hammadde yapısının karmaşıklığından etkilenmemesi,
- numunenin ön hazırlık aşamalarının (öğütme vb.) ortadan kalkması: örneğin soxhlet ekstraksiyonu için örnek hazırlama süresi ekstraksiyon süresinin %90'ına eşittir ve bazı durumlarda gözenen hatanın esas kaynağı da burasıdır,
- esnek çalışma şartları sunması,
- seçiciliğin istenildiği şekilde ayarlanması,
- ekstraktların eşzamanlı olarak fraksiyonlanabilmesi,
- ekstraksiyon süresinin kısa olması,
- doğala eşdeğer özellikte, uzun raf ömrüne sahip ürünlerin eldesinin mümkün olması,
- ekstraksiyon aşamasından sonra çözücü uzaklaştırma ve atık çözücünün temizlenmesi vb. problemlerin ortadan kalkması, ekonomik ve verimli bir sonuca ulaşılması,
- organik çözücü kullanımının ve çözücü temizleme maliyetinin minimum değerlere çekilmesi,
- çevreye verilen kirliliğin son derece az olması,
- bazı durumlarda son derece az miktarda modifiye edici olarak organik çözücülerin (metanol vb.) kullanılmasına rağmen bunların kriyojenik soğutma yöntemi ile kolaylıkla ortamdan uzaklaştırılabilir olması.

Bununla birlikte, başlangıç ve işletme maliyetinin yüksek olması, çözünürlük ile ilgili verilerin azlığı, çalışmaların laboratuvar aşamasından sanayiye taşınmasında yaşanan zorluklar,

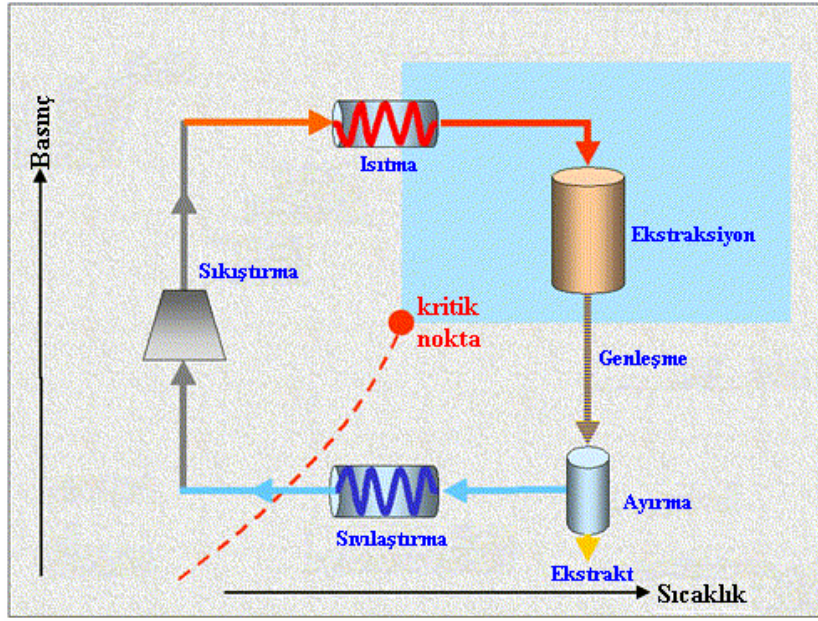
süperkritik akışkan ekstraksiyonu teknolojisinin dezavantajından çok, üzerinde daha fazla çalışılması gereken konularını oluşturmaktadır. Sonuç olarak, süperkritik akışkan ekstraksiyonunun hızlı, verimli, tekrarlanabilir nitelikte ve ppb altındaki seviyelerde bile etkili, kirlenmeden uzak, konsantre ürünler verebilmesi için teorisinin iyi anlaşılması hatta örnek analizlerinin iyi yapılması gereklidir. Bunun için akışkan yoğunluğu, basınç, sıcaklık, debi, ekstraksiyon süresi, ekstraksiyon modeli, çözünenlerin toplanma modeli gibi parametrelere dikkat edilmesi gerekir. Bu parametrelerin ayarlanmasında en büyük yardımcı ise süperkritik akışkandaki çözünürlük davranışı ve ekstrakte edilecek matrisin özellikleridir. Bu noktalara ilaveten ekstraktörün tasarımı, yardımcı çözücülerin ilave edilip edilemeyeceği konuları da önemlidir.

4.1.1 Çalışma prensibi

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, numunenin durumuna (bitki, kömür, atık su vb.) bağlı olmaksızın sıkıştırma, ekstraksiyon, genleşme ve ekstraktın ayrılması aşamalarından meydana geldiği için kapalı ve sürekli bir devre gibidir (Şekil 4.2).

- Seçilen akışkan (genellikle CO₂), kritik noktasının üzerindeki basınç ve sıcaklık değerlerine getirilerek ekstraktöre gönderilir,
- Ekstraktörde, katı veya sıvı faz halinde bulunan numuneden istenilen bileşeni izole edecek olan ekstraksiyon şartları ayarlanır,
- Ekstraksiyon sonunda çözücü+çözünen karışımı separatöre gönderilir, burada sıcaklık/basınç düşüşü ile birlikte *süperkritik özelliklerini* kaybeden çözücü, çözünenleri burada bırakarak sistemi terk eder,
- Sürekli sistemlerde çözücü tekrar basınçlandırılarak ekstraktöre geri gönderilirken kesikli sistemlerde atmosfere salıverilir.

Ekstraksiyon tamamen oksijensiz ortamda gerçekleştirildiği için birçok olumsuz yan ürünün de önüne geçilir. Çözücü, ekstraktan tamamen uzaklaştırıldığı için ne ekstrakt ne de çevre için bir kirlilik söz konusu değildir. Ayrıca, destilasyon, klasik çözücü ekstraksiyonu gibi yöntemler ile ayrılamayan ya da ısıya duyarlı olan bileşenler, basınç ve sıcaklıktaki küçük değişiklikler ile amaca uygun olarak elde edilebilir.



Şekil 4.2 Süperkritik akışkan ekstraksiyonu akış diyagramı (Akgün vd., 2001).

4.1.2 Çözünürlük kavramı

Süperkritik akışkanlara yönelik uygulamaların son yıllarda giderek artış göstermesi, ekstraksiyona yönelik uygulamalarda ve özellikle fizibilite ve tasarım aşamasında, optimum çalışma koşullarını belirlemek için çözücü-çözünen arasındaki faz davranışı hakkındaki bilgileri edinmeyi gerekli hale getirmiştir (Akgün, 2009).

Süperkritik akışkanlarla ilgili uygulamalarda çözünürlük ve faz davranışı verileri, prosesin çalışma koşullarının belirlenmesinde önemli yararlar sağlar. Eğer uygulamalarda çözünen madde sıvı ise, sistemde bir karışım oluşturan akışkan ve çözünen madde, karışımın kritik değerlerinin altında sıvı ve buhar fazı halinde dengede bulunur. Belirli bir sıcaklıkta çözünen maddenin buhar fazı bileşimi basınç arttıkça artarken, sıvı faz bileşimi azalır. Çünkü akışkanın sıvı faz içindeki çözünürlüğü artar. Belirli bir basınca ulaşıldığında sistemi oluşturan maddeler tam bir karışım hali gösterirler ve tek bir faz oluştururlar. Belirli bir sıcaklıkta ulaşılan bu noktaya *karışımın kritik noktası* denir. Karışımın kritik noktası üzerinde ne bir sıvı fazdan, ne de bir buhar fazından bahsetmek mümkündür. Sistem içinde oluşan tek faz hali, fiziksel özellikleri bakımından sıvı ve gaz fazı arasında yer alır. Faz yoğunluğu sıcaklık ve basıncın değerine göre değişkenlik gösterdiği için daha yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında karışımın kritik noktasının daha yüksek basınçlara kaydığı gözlenecektir.

Çözünürlük; üzerinde basınç ve sıcaklığın etkisi ise en çok üzerinde durulan çalışmalardan birisidir. Genel bir yaklaşım itibarı ile çözünürlük, basınçtaki artış ile artar. Çünkü basınç

arttıkça başlangıçta çözünen mol kesri düşer. Basınç daha da arttırıldıkça çözücü yoğunluğu artar ve çözünenin çözünürlüğü artmaya başlar. Çözücü yoğunluğu arttıkça moleküller arası mesafe azalır, çözücü-çözünen arası spesifik etkileşimler artmaya başlar. Çözücünün kritik basıncı yakınında çözünürlük hızla artar çünkü artan basınç ile yoğunluk hızlı bir şekilde artmıştır. Basınç daha yüksek değerlere çıktığında çözünürlük maksimuma ulaşır. Diğer taraftan çözünürlüğün sıcaklıkla ilişkisi net bir şekilde ortaya konulamaz. Çözünürlük, sıcaklıktaki artış ile artabilir, azalabilir veya basıncın durumuna bağlı olarak etkisiz kalabilir. Genel bir yaklaşım itibari ile yüksek basınçta sıcaklık ile artar, düşük basınçta sıcaklık ile azalır. Çünkü çözücünün çözme gücü artan yoğunluk ile artar, çözünenin buhar basıncı sıcaklık ile üstel olarak artar. Sıcaklığın çözünürlük üzerindeki bu etkisi *gerileyen davranış* olarak tanımlanır. Özellikle bitkisel ve hayvansal yağlarla yapılan çözünürlük çalışmalarında bu basıncın yaklaşık 300 bar olduğu tespit edilmiş olmasına rağmen değişik yağlı tohumlar için düşük basınçlarda hafif sapsmalara rastlanılmıştır. Bu da yağ bileşimindeki yağ asitlerinin farklılığından kaynaklanmaktadır.

4.2 Süperkritik Akışkan Ortamında Reaksiyon

Bir reaksiyonun seçiciliği ve hızı genellikle bir SC akışkanın reaktan ya da reaksiyon ortamı olarak kullanılması ile arttırılır. SC akışkan ortamındaki reaksiyonlar, sıvı içinde gerçekleşenlere göre daha hızlıdır. Bunun sebebi, taşınım özelliklerinin gelişmiş olmasıdır (Saito, 1995). Ayrıca, SC akışkan ortamındaki reaksiyonların pek çok avantajı vardır:

- reaksiyonun gidişatının reaktan yapısından etkilenmemesi,
- reaktanların ön hazırlık işlemlerinden geçmesine gerek duyulmaması,
- reaktanların süperkritik ortamda tek faz halinde olması nedeniyle karıştırmaya gerek kalmaması,
- atık/yan ürün oluşumunda azalmanın söz konusu olması,
- katalizöre ihtiyaç duyulmaması,
- kesikli klasik sistemlerle (saat) karşılaştırıldığında reaksiyonun son derece hızlı (dakika) gerçekleşmesi,
- esnek çalışma şartları sunması, reaksiyon hızının ve seçiciliğin akışkanın yoğunluğu ile ayarlanabilmesi,
- üründe çözücü kalıntısı bırakmaması ve bu aşamadaki kurutma basamağını ortadan kaldırması,

- üründe daha ileri derecede saflaştırma işlemlerine ihtiyaç göstermemesi,
- enerji tasarrufu sağlaması,
- bazı durumlarda son derece az miktarda ikincil çözücü olarak THF, CO₂ gibi akışkanların kullanılmasıyla reaktifliğin üst seviyelere taşınmasına izin vermesi,
- otomasyon nedeniyle işçilik maliyetlerinde azalma sağlaması,
- başlangıç maliyeti yüksek olmasına rağmen işletme maliyetlerini azaltması,
- mobil prosesler açısından son derece uygun olması.

4.3 Süperkritik Akışkan Seçimi

Özellikle değerli ve ısı kararsız bileşenlerin ekstraksiyonu için çözücü seçimi son derece önemlidir. Bu seçimde, hammaddenin akışkan içinde çözünürlüğü, kimyasal kararlılığı, ekonomik ve kolay bulunabilen bir akışkan olması ve toksik, patlayıcı ve yanıcı olmaması gibi özellikleri göz önünde tutulmalıdır. Ayrıca akışkanın T_c ve P_c değerinin düşük olması da önemlidir. Yüksek P_c değeri ekstraksiyonun da maliyetinin artmasına neden olurken T_c değerinin yüksek olması ısıya duyarlı maddeler için uygun değildir. Çizelge 4.2’de uygulamalarda en çok kullanılan çözücülerin kritik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.2 Uygulamalarda en çok kullanılan çözücülerin kritik özellikleri [7].

Çözücü	T _c (K)	P _c (MPa)	ρ _c (g/cm ³)
CO ₂	304.3	7.4	0.468
Metanol	512.7	8.1	0.272
Etanol	513.9	6.14	0.276
Su	647.7	22.1	0.322

Süperkritik Karbondioksit:

Süperkritik karbondioksit; ucuz olması ve kolay bulunur olması,

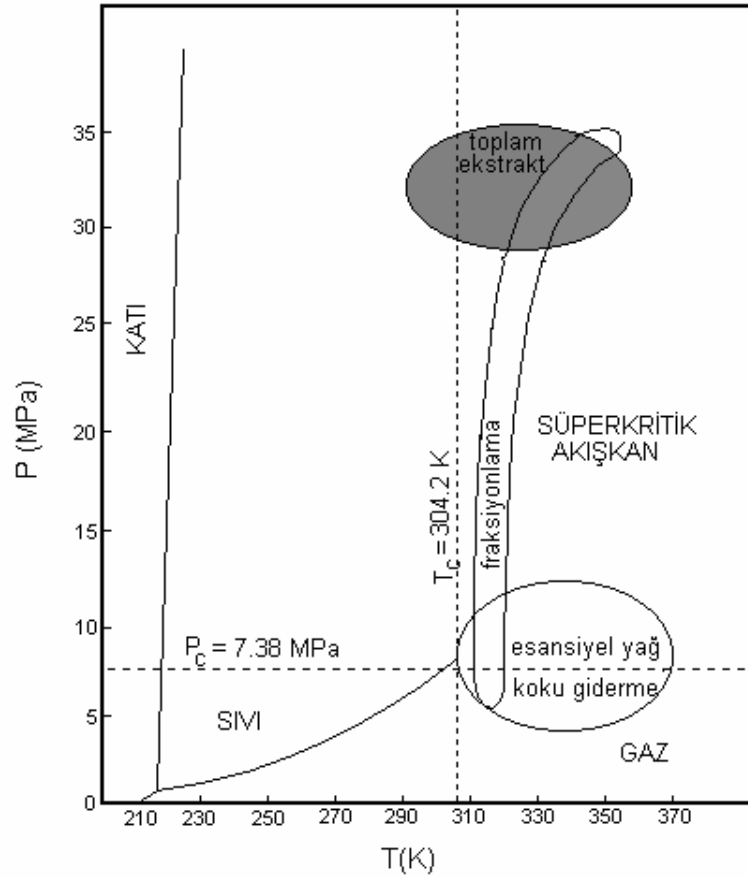
- uygun taşınım özelliklerine sahip olması (viskozitesi düşük, difüzyon katsayısı yüksek),
- kritik noktasının düşük olması ve kullanılan cihaza-prosesse kolaylıkla uygulanabilmesi,
- ideal çözücüye ait özelliklerin tümünü bünyesinde toplamış olması,
- yanıcı olmaması, kolay ve ucuz olarak elde edilebilmesi vb.

nedenlerden dolayı en çok ilgilenilen ve kullanılan çözücüdür. Diğer taraftan su, şeker, protein, inorganik tuzlar, nişasta, polisakarit ve aminoasit vb. maddeler ile çalışma söz konusu olduğunda CO₂, bu maddeleri çözemediği için ortama çok az miktarda (maksimum

%5) çözüme gücünü arttıran bir çözücü (*entrainer, cosolvent*) ilave edilir. Bunlar amaca göre tercihen etil alkol, hekzan, metil asetat veya metanoldür.

Kullanım alanları :

- Katı veya sıvı maddelerden istenen veya istenmeyen bileşenleri ekstrakte etme,
- Çözünen fraksiyonlama,
- Anti çözücü teknikleri,
- Akışkan yatak kullanımı,
- Kaplamaların uzaklaştırılması,
- Asimetrik yapıda katalizör etkisi oluşturma (hidrojenasyon, olefinlerin oksidasyonu vb.),
- Seçici oksidatif fonksiyonlama,
- Polimerizasyon ve organik sentetik reaksiyonlar,



Şekil 4.3 Saf karbondioksitin faz diyagramı (Brogle, 1982).

Süperkritik su:

Su, kritik noktasına (374°C/217 bar) doğru ısıtıldıkça diğer pek çok maddeden çok daha farklı bir dönüşüme uğrar. Benzer bir polar sıvıdan hemen hemen apolar bir akışkana doğru özellikleri değişir. Bu değişim oldukça geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Kritik

noktadan daha yüksek sıcaklıklarda beklenildiğinden daha asidik olur, difüzivite artar, bu da sonuçta korozyon problemini ortaya çıkartır. Son yıllarda özellikle zararlı organik atıkların ortamdaki uzaklaştırılmasını içeren pek çok uygulamada, araştırmacıların karşılaştığı en büyük zorluk ta zaten korozyona bağlı olarak gelişmiştir. Sıcaklığın artışına dayalı olarak asitliğin artışını gösteren bu çalışmalar, reaksiyon kimyası açısından yararlı bilgiler sunsa da bu konuda güvenlik açısından yaşanacak gelişmeler, malzeme tasarımında yaşanacak gelişmelere bağlıdır.

Kullanım alanları:

- Çevreye yönelik uygulamalar
 - Atık sulardan kirletici unsurların uzaklaştırılması
 - Kömür ve ham petrolün dekompozisyonu,
 - Atık plastiklerin geri kazanımı ve dekompozisyonu,
 - Evsel atık suların dekompozisyonu,
- Bitkilerden esansiyel yağ eldesi

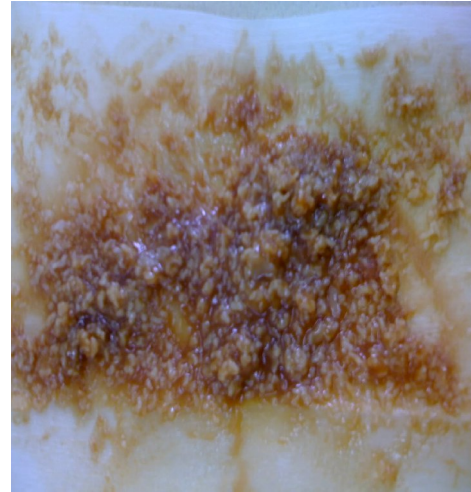
Süperkritik metanol :

Literatürde süperkritik metanol kullanılarak yapılan çalışmaların daha çok esterifikasyon konusunda yoğunlaştığı görülmektedir (Kusdiana ve Saka, 2004). Klasik anlamda, yağ moleküllerinin bir katalizör varlığında alkol ile yağ asidi metil esterlerini oluşturmasına *esterifikasyon* denir. Süperkritik ortamda klasik anlayışın ötesinde katalizör kullanımı yoktur ve yüksek FFA ve nem içeren yağ kaynaklarından biodizel üretimi için de süperkritik metanol son derece hızlı bir reaktandır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Hammadde

Deneylerde hammadde olarak zeytinyağı rafinasyon yan ürünü olan deodorizer destilat (ZDD) (Şekil 5.1) kullanılmıştır. ZDD Verde Yağ Besin Maddeleri San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiş ve özellikleri belirlenmiştir [8]. Yapılan gaz kromatografi (GC) analizi sonucunda toplam yağ asidi bileşiminin; %8.36 palmitik asit, %0.49 palmitoleik asit, %2.10 stearik asit, %46.78 oleik asit, %5.54 linoleik asit, %0.18 linolenik asit, %0.73 araşidik asit, %0.36 gadoleik asit, %1.06 lignoserik asitten oluştuğu tespit edilmiştir. “TS 1605 EN ISO 660 Bitkisel ve Hayvansal Yağlar-Asit Sayısı ve Asitlik Tayini” standardına göre yapılan analiz sonucunda hammaddenin FFA değeri %49.39, “TS 4963-Hayvansal ve Bitkisel Yağlar-Sabunlaşmayan Maddelerin Tayini” standardına uygun olarak gerçekleştirilen analiz sonucunda sabunlaşmayan madde miktarı %41.55 olarak bulunmuştur. ZDD'nin squalene içeriğinin %24 sabunlaşmayan madde miktarının squalene içeriğinin ise %58 olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon aşamasına geçmeden önce numune katı partiküllerden kurtulması amacıyla filtre edilmiştir.



a) Hammaddenin lab. koşullarında görüntüsü b) Filtredeki kalıntıları

Şekil 5.1 Hammadde

5.2 Ön Denemeler

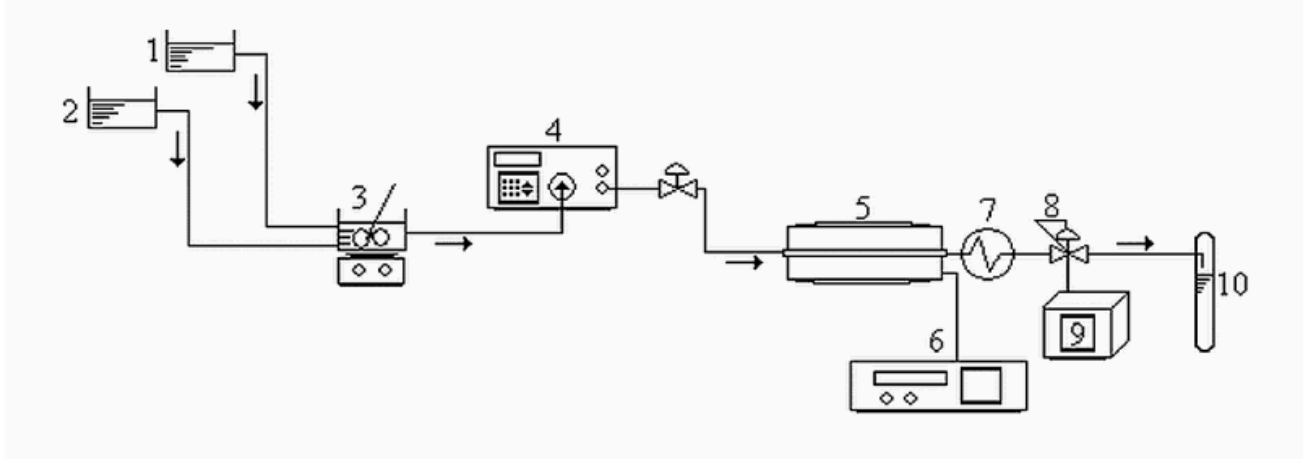
Deodorizer destilat deneylere başlamadan önce kabaca filtreden geçirilerek kullanılmıştır. Bununla birlikte, serbest yağ asidi miktarı yüksek olduğu için doğrudan hammadde üzerinden yapılan zenginleştirme işleminin ekonomik olmadığı ve SQ'nin serbest yağ asitleri ile birlikte ekstrakt fazda toplandığı gözlenmiştir. Literatürde de deodorizer destilat ile yapılan ekstraksiyona yönelik araştırmalarda benzer şekilde hammaddenin ekstraksiyondan önce

asidik katalizörlerle esterleştirildiğine dair örneklere rastlanmıştır. Bu nedenle, deneysel çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, ZDD SC metanol ile esterleştirilmiştir, ikinci aşamada ise esterleştirilmiş olan ZDD'dan SC CO₂ ekstraksiyonu ile SQ'nin rafinat fazda zenginleştirilmesi sağlanmıştır.

5.3 Süperkritik Metanol Ortamında Esterleştirme

5.3.1 Deney sistemi

Süperkritik alkol ortamında sürekli sistemde biodizel üretimini içeren deneyler, Şekil 5.2'de görülen düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistem; alkol ve yağ depolarından, yüksek basınç pompasından (Autoclave Engineers), boru tipi yüksek sıcaklık fırınından (Ø 4.5cm x 75 cm) oluşmaktadır. Fırın sıcaklığı, PID kontrol edici ($\pm 1^\circ\text{C}$) ile sistem basıncı ise BPR ile kontrol edilmektedir. Deneylerin gerçekleştirildiği boru tipi reaktör ise 6 ml'lik iç hacme sahip olup her deneyde, reaksiyon süreci başlatılmadan önce sistemin çalışma koşulları açısından dengeye gelmesi için beklenilmekte, ardından yağ ve alkol manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra yüksek basınç pompası yardımıyla sürekli olarak reaktöre beslenmektedir. Bu pompa yardımıyla akış hızı ± 0.01 ml/dak hassasiyette ayarlanabilmektedir. Deney sisteminin ayrıntılı akım şeması Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2 Reaksiyon sisteminin şematik gösterimi

1. ve 2. yağ ve alkol tankları, 3. ısıtıcı manyetik karıştırıcı, 4. yüksek basınç pompası, 5. yüksek sıcaklık fırını, 6. PID sıcaklık kontrol edici, 7. yoğuşturucu, 8. basınç regülatörü, 9. basınç kontrol edici, 10. numune toplama kabı

5.3.2 Deney planı

Yapılan ön denemeler sonucunda reaksiyon ortamı ve hammadde özellikleri dikkate alınarak seçilen parametreler; sıcaklık, metanol/ZDD oranı ve ZDD-metanol karışımının debisidir. Deneyler, sabit basınçta (240 bar) gerçekleştirilmiş olup deneysel çalışma aralığı ve deney planı Çizelge 5.1 ve 5.2’de görülmektedir.

Literatürde süperkritik metanol ortamında gerçekleştirilen esterifikasyon ile ilgili çalışmalarda, alkol ve yağ oranı “molar oran” cinsinden belirtilmiştir. Ancak hammaddenin karmaşık yapısı göz önünde bulundurulduğunda molekül ağırlığının kesin olarak belirlenememesi nedeniyle bu oran “hacimsel” olarak tasarıma yansıtılmıştır.

Çizelge 5.1 Çalışma aralığı

seviye	T (°C)	Metanol/ZDD oranı	Debi (ml/dak)
-1	300	0.7/1.0	0.4
0	340	1.0/1.0	0.7
1	380	1.3/1.0	1.0

Çizelge 5.2 Deney planı

no	x_1	x_2	x_3	T (°C)	Metanol/ZDD oranı	debi (ml/dak)
1	-1	-1	0	300	0.7/1.0	0.7
2	-1	1	0	300	1.3/1.0	0.7
3	1	-1	0	380	0.7/1.0	0.7
4	1	1	0	380	1.3/1.0	0.7
5	0	-1	-1	340	0.7/1.0	0.4
6	0	-1	1	340	0.7/1.0	1.0
7	0	1	-1	340	1.3/1.0	0.4
8	0	1	1	340	1.3/1.0	1.0
9	-1	0	-1	300	1.0/1.0	0.4
10	1	0	-1	380	1.0/1.0	0.4
11	-1	0	1	300	1.0/1.0	1.0
12	1	0	1	380	1.0/1.0	1.0
13	0	0	0	340	1.0/1.0	0.7
14	0	0	0	340	1.0/1.0	0.7
15	0	0	0	340	1.0/1.0	0.7

Bağımsız değişkenlerin dönüşüm üzerindeki etkisi, *Response Surface Methodology* (RSM) kullanılarak belirlenmiştir. İkinci dereceden tam polinomal yaklaşımın kullanıldığı çalışmalarda elde edilen modelin uygunluğu da ANOVA (Analysis of Variance) değeri dikkate alınarak yorumlanmıştır. İstatistiksel analiz ve optimizasyon çalışmalarında STATISTICA 6.0 paket programı kullanılmıştır.

5.3.3 Deneyin yapılışı

Laboratuar şartlarında yarı katı halde bulunan ZDD deneylere başlamadan önce 35°C’de ısıtılarak homojen hale getirilmiş ve reaktöre beslemeden önce metanolle ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve yüksek basınç pompası aracılığıyla reaktöre beslenmiştir. Reaksiyon süresince besleme karışımı, manyetik karıştırıcıda sabit hız ve sıcaklıkta (100 rpm ve 35°C) karıştırılmaya devam edilmiştir. Reaksiyonda numune alma aşaması, sistem kararlı hale ulaştıktan sonra başlatılmıştır. Deneylerde, reaksiyona girmemiş fazla metanolün ve oluşan ham metil esterinin numune şişesinde 2 faz halinde toplandığı gözlenmiştir. Reaksiyona girmemiş metanol (üst faz) ve metil ester (alt faz) birbirinden ayrıldıktan sonra fazla metanol döner buharlaştırıcıda vakum altında 80°C’de her iki faz için de ayrı ayrı geri kazanılmıştır.

5.3.4 Analiz yöntemleri

Deneysel çalışma sonucunda elde edilen ürünün yakıt özellikleri EN-14214 standartlarına uygun olarak analiz edilmiş ve limit değerlerle uyumluluğu tespit edilmiştir.

Ester içeriği: Ester içeriği, Varian 450-GC model gaz kromatografi kullanılarak EN-14103 test metoduna göre belirlenmiştir. Analizlerde “Varian Select™ Biodiesel for FAME” kapiler kolonu (CP 9080, 30 mx0.32 mm x 0.25µm) kullanılmıştır. Analiz sıcaklıkları ise metot gereği; alev iyonlaşma dedektörü (FID), enjeksiyon portu (split/splitless 1177) ve fırın için sırasıyla, 250°C, 250°C ve 210°C olarak seçilmiştir. Taşıyıcı gaz helyum olup metil heptadekonat ise internal standart olarak kullanılmıştır.

Sabunlaşmayan madde miktarının tespiti: Sabunlaşmayan madde miktarının tespiti, “TS 4963-Hayvansal ve Bitkisel Yağlar-Sabunlaşmayan Maddelerin Tayini” standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Nem içeriği: Karl Fischer Test Cihazı (Mettler Toledo DL39, USA) kullanılarak ve EN ISO 12937 standardına uygun olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.3).

Serbest yağ asidi içeriği: Serbest yağ asidi içeriği EN 14104 standardına uygun olarak tespit edilmiştir.

Oksidasyon stabilitesi: Numunelerin hızlandırılmış oksidasyon stabilitesi PC kontrollü Rancimat 743 (Metrohm AG, Herisau, Switzerland) [9]) model test cihazı kullanılarak EN 14112 standardına göre tespit edilmiştir (Şekil 5.4).

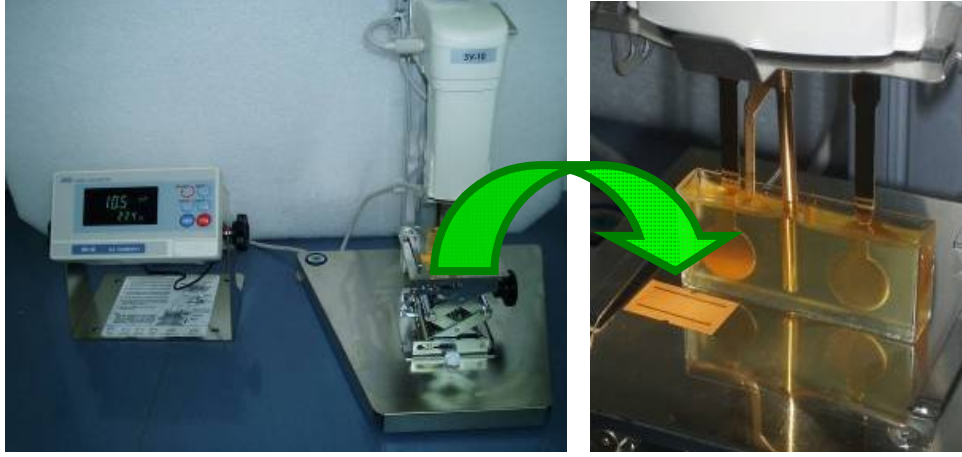


Şekil 5.3 Karl Fischer test cihazı (Mettler Toledo DL39)



Şekil 5.4 Oksidasyon stabilitesi test cihazı (Rancimat 743, EN 14112)

Viskozitenin tespiti: Viskozite, SV-10 model (Sine-wave Vibro Viscometer) titreşimli viskozimetre kullanılarak tespit edilmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 Viskozimetre (SV-10)

5.3.5 Deney sonuçları

Deney planına uygun olarak gerçekleştirilen ve analizleri yapılan metil ester numunelerinin farklı reaksiyon koşullarına bağlı olarak elde edilen FAME ve FFA değerleri Çizelge 5.3’de gösterilmektedir.

Çizelge 5.3 Deney sonuçları

no	FAME (%)	FFA (%)
1	50.12	5.83
2	57.46	2.92
3	60.89	2.45
4	59.43	1.92
5	59.54	3.18
6	58.71	3.00
7	61.26	1.85
8	60.65	1.60
9	57.13	3.04
10	58.87	2.68
11	54.05	4.33
12	61.47	2.55
13	63.56	2.04
14	62.95	2.15
15	62.24	1.96

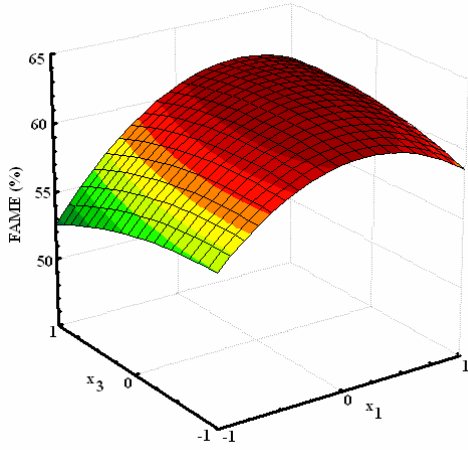
Modelleme çalışmaları:

Deney sonuçları, ikinci dereceden tam polinomal yaklaşım kullanılarak istatistiksel olarak modellenmiştir. Elde edilen indirgenmiş model denklem ;

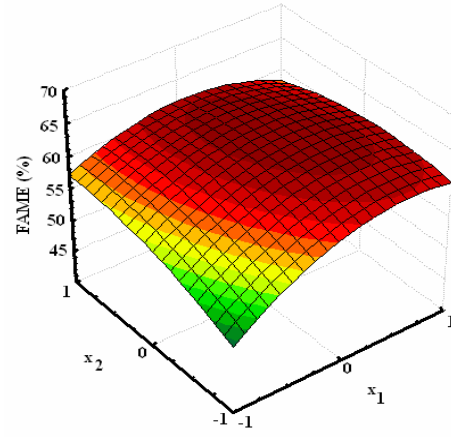
$$y_{FAME} = 62.92 + 2.74x_1 + 1.19x_2 - 2.2x_1x_2 + 1.42x_1x_3 - 4.05x_1^2 - 1.89x_2^2 \quad (5.1)$$

şeklinde olup en önemli parametreler; sıcaklık ve metanol/ZDD oranıdır. Katsayısı (+2.74) olan sıcaklık ve (+1.19) olan metanol/ZDD oranı FAME yüzdesini pozitif yönde etkilemektedir. Debinin seçilen çalışma aralığı içerisinde cevap üzerinde etkili olmadığı gözlenmiştir. İstatistiksel analiz sonucu ortaya çıkan 3D grafikler Şekil 5.6'da verilmiştir. Buna göre, yüksek FAME değerlerine ulaşmak için;

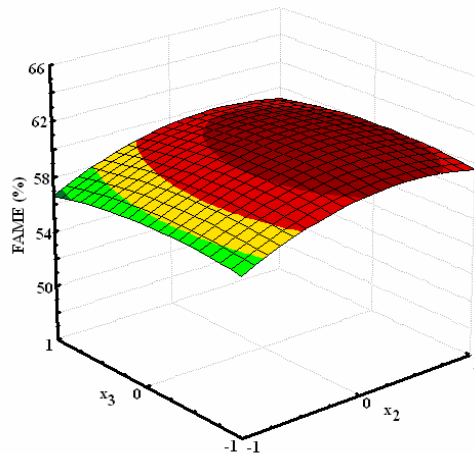
- çalışma aralığı çerçevesinde debiden bağımsız olarak 340-380°C arasında çalışılmalıdır (Şekil 5.6 a),
- metanol/ZDD oranı orta nokta yani 1.0/1.0 oranına yakın olmalıdır (Şekil 5.6 b).



a) Sıcaklık ve debinin FAME üzerindeki etkisi



b) Sıcaklık ve ZDD/metanol oranının FAME üzerindeki etkisi



c) Debi ve metanol/ZDD oranının FAME üzerindeki etkisi

Şekil 5.6 FAME'in reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişimi

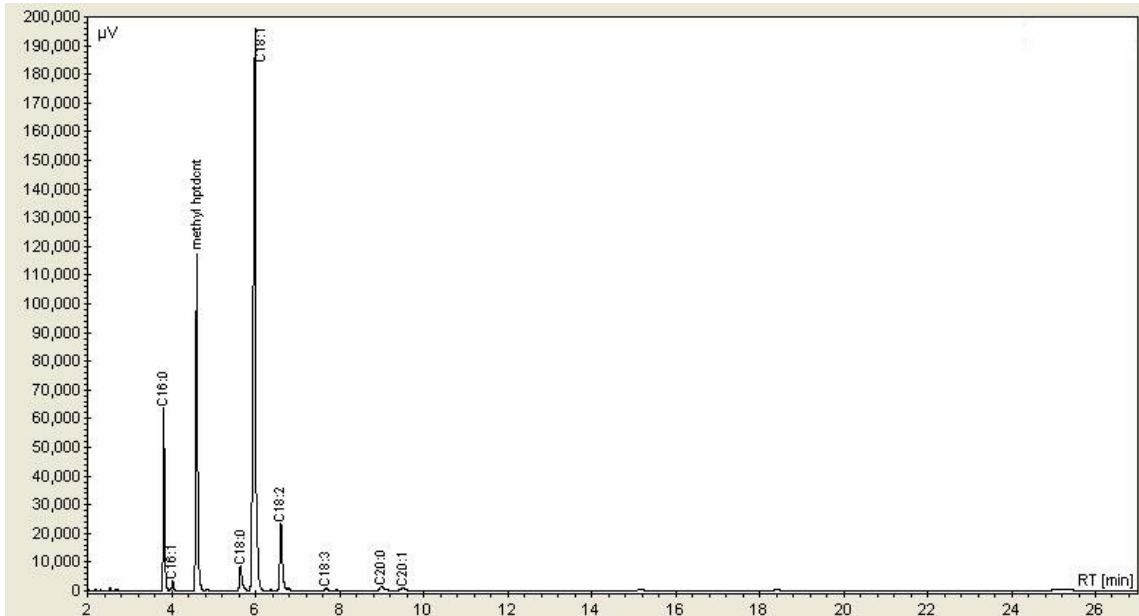
Model denklem optimum noktanın belirlenmesi amacıyla ayrıntıları EK-3’de verilmiş olan MATHCAD programında çözümlenmiş ve optimum noktalar:

$$x_1 = 0.51 ; x_2 = 0.02 \text{ ve } x_3 = 1$$

olarak bulunmuştur. Bu noktalar; gerçek değerler açısından 360.4°C sıcaklık, 1.0/1.006’lık ZDD/metanol hacimsel oranı ve 1 ml/dak’lık debi değerlerine karşılık gelmektedir. Modele göre bu koşullarda deney yapılması halinde elde edilecek FAME değeri %63.99 olacaktır. Buna karşılık, ulaşılan FAME değeri %58.89 olmuştur. Deneyler; farklı zamanlarda gerçekleştirilmiş olsa da elde edilen bu sonuçta yaşanan %5’lik farklılık, ZDD’nin kompleks yapısından kaynaklanmaktadır. Model sonucuna göre optimum noktada üretilen metil esterin toplu analiz sonuçları Çizelge 5.4’te GC kromatogramı ise Şekil 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 ZDD’den optimum noktada üretilen ham metil estere ait özellikler

Özellikler	Değeri	Standart değer
FAME	%58.89	≥%96.5
FFA	%1.99	<%0.5
Nem içeriği	222.38 ppm	<500 ppm
Yoğunluk (15°C)	0.85 g/ml	0.86-0.90 g/ml
Yoğunluk (40°C)	0.83 g/ml	-
Viskozite (40°C)	6.57 cSt	3.5-5 cSt
Kİ (20°C)	1.4675	-
Oksidasyon stabilitesi	1.58 h	>6 h



*Analiz sırasında metil heptadekonat (C17:0) internal standart olarak kullanılmıştır

Şekil 5.7 ZDD’den optimum noktada üretilen ham metil ester numunesine ait GC kromatogramı

5.4 Süperkritik CO₂ Ortamında Ekstraksiyon

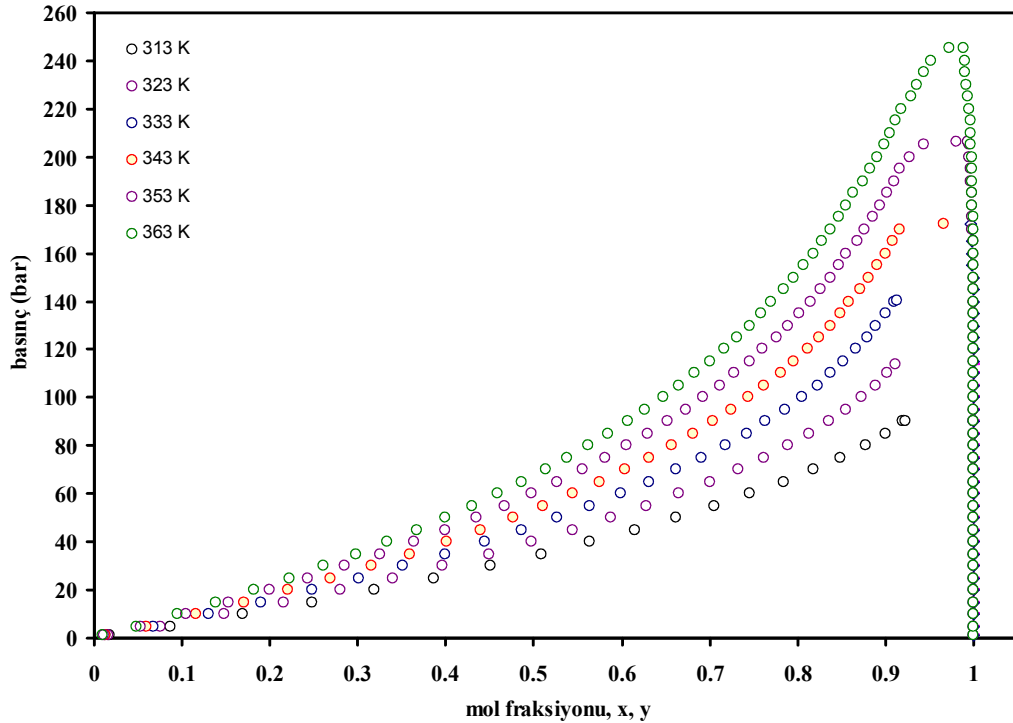
Elde edilmiş olan ZDD-FAME'in SC-CO₂ ortamında ekstraksiyonu ile ilgili deneysel parametrelerin ve çalışma aralıklarının belirlenebilmesi için öncelikle SQ'nin CO₂ ortamındaki çözünürlüğü araştırılmıştır. Hesaplama gereklilikleri olan CO₂ ve SQ'ne ait özellikler literatürden alınmış olup Peng-Robinson hal eşitliği ve Van der Waals karışım kuralları kullanılmıştır (EK- 4).

Çizelge 5.5 CO₂ ve SQ'e ait özellikler (Sandler, 1989)

Özellikler	SQ	CO ₂
MW (g/mol)	410.7	44
T _c (K)	714.8	304.2
P _c (bar)	7.45	73.8
ω	1.9	0.225

Şekil 5.8'den görüldüğü üzere SQ'ni başarılı bir şekilde zenginleştirebilmek için ekstraksiyon koşullarının;

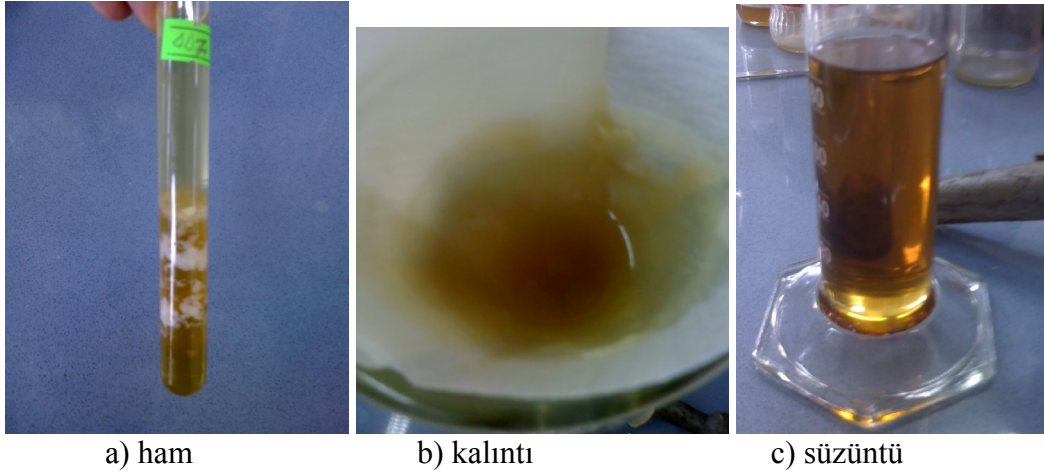
T=313K'de min. P>100 bar ; T=323K'de min. P>120 bar ; T=333K'de min. P>140 bar ; T=343K'de min. P>180 bar ; T=353K'de min. P>210 bar ; T=363K'de min. P>250 bar olması gerekmektedir.



Şekil 5.8 CO₂-SQ çifti için çözünürlük diyagramı

5.4.1 Hammadde

Süperkritik ekstraksiyon deneyleri için hammadde olarak 240 bar basınç, 340°C sıcaklık, 1.0/1.3 metanol/ZDD oranı ve 1 ml/dak debi koşullarında üretilen metil ester kullanılmıştır. Şekil 5.9’da görüldüğü gibi elde edilen ve lab. koşullarında depolanan metil esterlerde kısa sürede kristallenme gözlenmiştir. Bu kristaller; yüksek sabunlaşmayan madde miktarından ve dönüşmemiş FFA miktarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, metil ester numunesi, ekstraksiyon deneyleri için süzülüş ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile muamele edilerek FFA değeri düşürülmüştür.



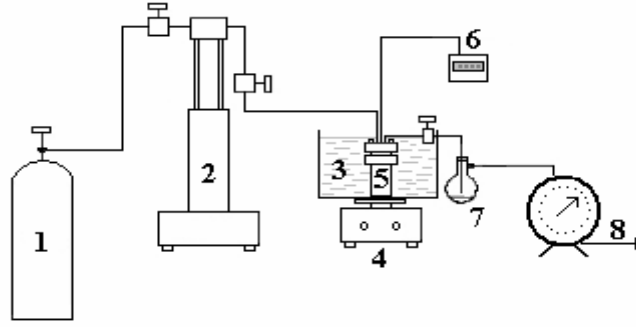
Şekil 5.9 Metil ester numunesinin görünüşü

5.4.2 Deney sistemi

Deney sistemi, Şekil 5.10’da görüldüğü gibi CO_2 tüpünden, el yapımı laboratuvar ölçekli ekstraktörden (160 ml), manyetik karıştırıcıdan, şırınga pompasından, sabit sıcaklık banyosundan ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) ve debimetreden oluşmaktadır. Basınç ayarları ve kontrolü şırınga pompası (ISCO 260 D, Lincoln) ile sağlanırken ekstraktör içindeki basınç ise dijital basınç göstergesi ile izlenmiştir.

5.4.3 Deney planı

Ekstraktöre yüklenecek hammadde miktarının ve vanada buzlanmaya neden olmayan en yüksek debinin tespitine çalışıldığı ön denemelerin sonucunda en uygun madde miktarının 3 g, debinin ise 7 ml/dak olduğu görülmüştür. Buna uygun olarak çalışma aralığı belirlenmiş ve ekstraksiyon deneyleri; 3 parametrelili 5 seviyeli 6 tekrarlı deneysel tasarıma dayalı olarak gerçekleştirilmiştir. Seçilen parametreler; basınç, sıcaklık ve ekstraksiyon süresi olup deneysel çalışma aralığı ve deney planı Çizelge 5.6 ve 5.7’de görülmektedir.



Şekil 5.10 Ekstraksiyon sisteminin şematik gösterimi

1. CO₂ besleme, 2. şırınga pompası, 3. sabit sıcaklık banyosu, 4. manyetik karıştırıcı, 5. ekstraktör, 6. dijital basınç göstergesi, 7. numune toplama kabı, 8. debimetre

Çizelge 5.6 Çalışma aralığı

	-1.68	-1	0	1	1.68
Basınç (bar)	88.2	95	105	115	121.8
Sıcaklık (°C)	41.6	45	50	55	58.4
Ekstraksiyon süresi (dak)	129.6	150	180	210	230.4

Çizelge 5.7 Deney planı

no	x_1	x_2	x_3	P	T	t
1	-1	-1	-1	95	45	150
2	1	-1	-1	115	45	150
3	-1	1	-1	95	55	150
4	1	1	-1	115	55	150
5	-1	-1	1	95	45	210
6	1	-1	1	115	45	210
7	-1	1	1	95	55	210
8	1	1	1	115	55	210
9	-1.68	0	0	88.2	50	180
10	1.68	0	0	121.8	50	180
11	0	-1.68	0	105	41.6	180
12	0	1.68	0	105	58.4	180
13	0	0	-1.68	105	50	129.6
14	0	0	1.68	105	50	230.4
15	0	0	0	105	50	180
16	0	0	0	105	50	180
17	0	0	0	105	50	180
18	0	0	0	105	50	180
19	0	0	0	105	50	180
20	0	0	0	105	50	180

Bağımsız değişkenlerin dönüşüm üzerindeki etkisi, *Response Surface Methodology* (RSM) kullanılarak belirlenmiştir.

İkinci dereceden tam polinomal yaklaşımın kullanıldığı çalışmalarda elde edilen modelin uygunluğu da ANOVA değerleri dikkate alınarak yorumlanmıştır. İstatistiksel analiz ve optimizasyon çalışmalarında STATISTICA 6.0 paket programı kullanılmıştır.

5.4.4 Deneyin yapılışı

Her bir denemede, 3 g hammadde (ZDD-FAME), sabit sıcaklık banyosunda yer alan ekstraktöre yüklenmiş, istenilen çalışma koşullarına gelinmesinin ardından 30 dakikalık *statik ekstraksiyon* sürecine geçilmiştir. Bu sürede, manyetik karıştırıcı eşliğinde (300 rpm) hammaddenin SC CO₂ ile ilk teması sağlanmış olmaktadır. Bu sürenin ardından ekstraktöre sürekli CO₂ beslemesi yapılarak deneysel tasarıma dayalı ekstraksiyon süresince *dinamik ekstraksiyon* süreci başlatılmış ve ekstrakt; soğuk ortamda tutulan numune toplama kabına sürekli olarak toplanmıştır.

5.4.5 Analiz yöntemleri

Ekstrakt fazda elde edilen metil ester ve rafinat fazda elde edilen SQ örneklerinin kalitesinin belirlenmesi amacıyla bazı analizler yapılmıştır.

Ester içeriği: Ekstrakt fazın metil ester içeriği Bölüm 5.3.4’de belirtildiği şekilde yapılmıştır.

“Squalene” miktarının tespiti: Hammaddenin sabunlaşmayan fraksiyonunda bulunan “squalene” içeriği Varian Factor Four Vf-5ms kolonu (CP 8943, 30 mx0.25 mmx0.10 µm) kullanılarak tespit edilmiştir. Analiz sıcaklıkları; alev iyonlaşma dedektörü (FID) ve enjeksiyon portu (split/splitless 1177) için 315°C’dir. Fırın sıcaklığı ise 200°C’den 300°C’e kadar 15°C/dak artımlı olup 300°C’de 2 dak. bekletilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum internal standart olarak “squalan” kullanılmıştır.

Serbest yağ asidi içeriği: Her iki fazın da serbest yağ asidi içeriği 5.3.4 bölümünde belirtildiği şekilde yapılmıştır.

5.4.6 Deney sonuçları

Deney planına uygun olarak gerçekleştirilen SC CO₂ ekstraksiyonu deneylerinden elde edilen sonuçlar ile ekstrakt ve rafinat faza ait analiz sonuçları Çizelge 5.8 ve 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5. 8 Ekstrakt ve rafinat fazda zenginleşen ürünlere ait dağılım

no	SQ _R (%)	FAME _E (%)
1	60.37	88.41
2	3.20	58.39
3	41.02	83.58
4	72.25	77.55
5	69.88	84.12
6	6.03	52.39
7	43.11	84.94
8	69.69	67.33
9	40.46	95.53
10	3.70	59.80
11	1.82	55.90
12	47.90	91.76
13	66.53	84.52
14	73.57	73.85
15	72.94	80.09
16	71.52	75.35
17	71.23	76.36
18	73.74	77.76
19	71.57	75.39
20	70.58	73.55

Çizelge 5.9 Ekstrakt ve rafinat faza ait analiz sonuçları

no	m _E (g)	m _R (g)	K.İ _E (20°C)	K.İ _R (20°C)	FFA _E (%)	FFA _R (%)	V _{CO2} (L)
1	1.13	1.64	1.4581	1.4873	1.10	1.53	737.50
2	2.60	0.0072	1.4710	-	1.11	-	662.00
3	0.28	2.44	-	1.4761	-	1.60	719.70
4	1.64	1.12	1.4641	1.4954	1.57	1.43	661.20
5	1.38	1.21	1.4568	1.4890	1.09	1.80	871.60
6	2.45	0.0047	1.4710	-	1.06	-	815.72
7	0.28	2.63	-	1.4740	-	0.98	843.10
8	1.78	0.59	1.4630	1.4951	0.84	1.46	866.50
9	0.19	2.78	-	1.4720	-	1.34	743.13
10	2.40	0.0077	1.4690	-	0.87	-	772.60
11	2.49	0.0029	1.4702	-	1.81	-	775.00
12	0.53	2.27	1.4540	1.4720	1.89	1.56	771.24
13	1.38	1.19	1.4581	1.4877	1.58	1.50	547.30
14	1.74	0.73	1.4630	1.4958	1.26	1.31	941.50
15	1.61	0.95	1.4610	1.4936	0.96	2.03	794.60
16	1.58	1.02	1.4599	1.4910	1.12	2.06	694.50
17	1.50	0.99	1.4598	1.4930	0.71	1.59	715.50
18	1.57	1.01	1.4600	1.4929	0.84	1.43	611.60
19	1.52	1.00	1.4600	1.4930	0.65	1.42	702.30
20	1.45	0.98	1.4600	1.4928	0.74	1.59	691.90

* (-) ile gösterilen deney koşullarında, numune azlığı nedeniyle bazı özellikler belirlenememiştir

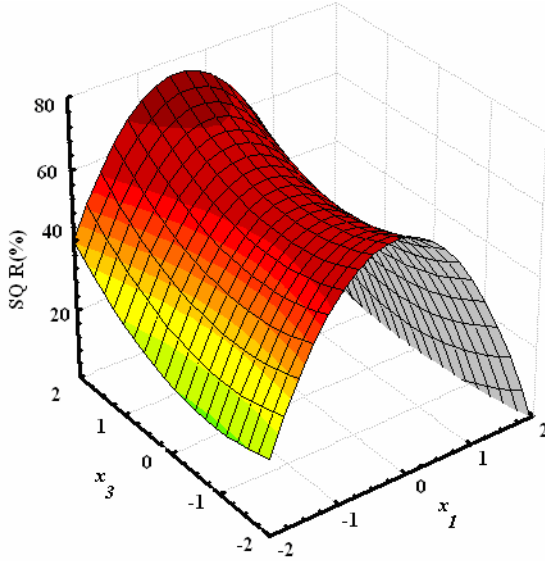
Modelleme çalışmaları:

Deney sonuçları, ikinci dereceden tam polinomal yaklaşım kullanılarak istatistiksel olarak modellenmiştir. Elde edilen indirgenmiş model denklem rafinat faz için;

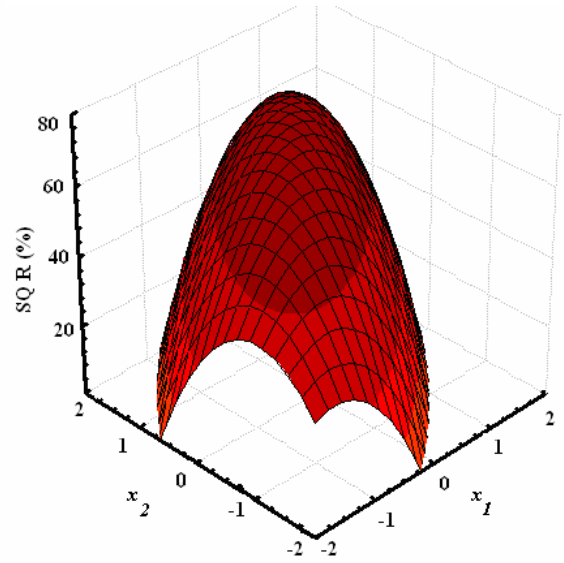
$$y_{SQ,R} = 71.93 - 9.16x_1 + 12.02x_2 + 22.35x_1x_2 - 15.80x_1^2 - 14.82x_2^2 \quad (5.2)$$

şeklinde olup en önemli parametreler; basınç ve sıcaklıktır. Katsayısı (-9.16) olan basınç, SQ yüzdesini negatif yönde, katsayısı (+12.02) olan sıcaklık ise SQ yüzdesini pozitif yönde etkilemektedir. Ekstraksiyon süresinin seçilen çalışma aralığı içerisinde cevap üzerinde etkili olmadığı gözlenmiştir. İstatistiksel analiz sonucu elde edilen 3D grafikleri ise Şekil 5.11'de verilmiştir. Buna göre,

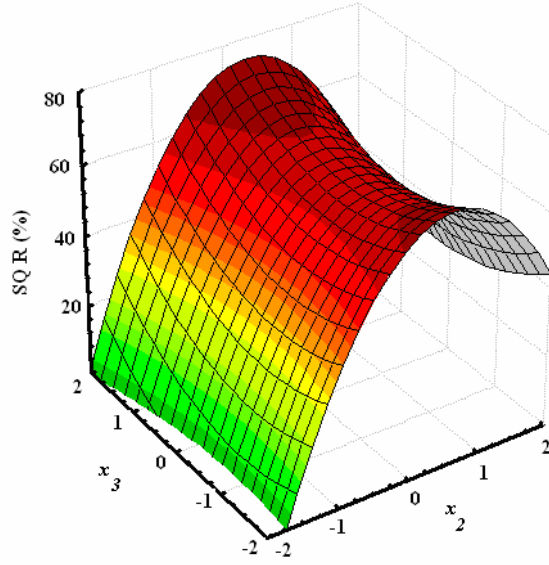
- Seçilen çalışma aralığı içerisinde ekstraksiyon süresinin çok fazla etkisinin olmadığı,
- Orta nokta (105 bar) civarındaki bir basıncın bu çalışma aralığı içerisinde en uygun değer olduğu,
- Benzer şekilde orta nokta (50-55°C) civarındaki bir sıcaklığın bu çalışma aralığı içerisinde en uygun değer olduğu gözlenmiştir.



a) basınç ve zamanın etkisi



b) basınç ve sıcaklığın etkisi



c) sıcaklık ve zamanın etkisi

Şekil 5.11 Rafınattaki SQ içeriği üzerinde çalışma koşullarının etkisi

Model denklemin optimum noktanın belirlenmesi amacıyla ayrıntıları EK-5’de verilmiş olan MATHCAD programında çözümlenmiş ve sonuçta, optimum noktalar:

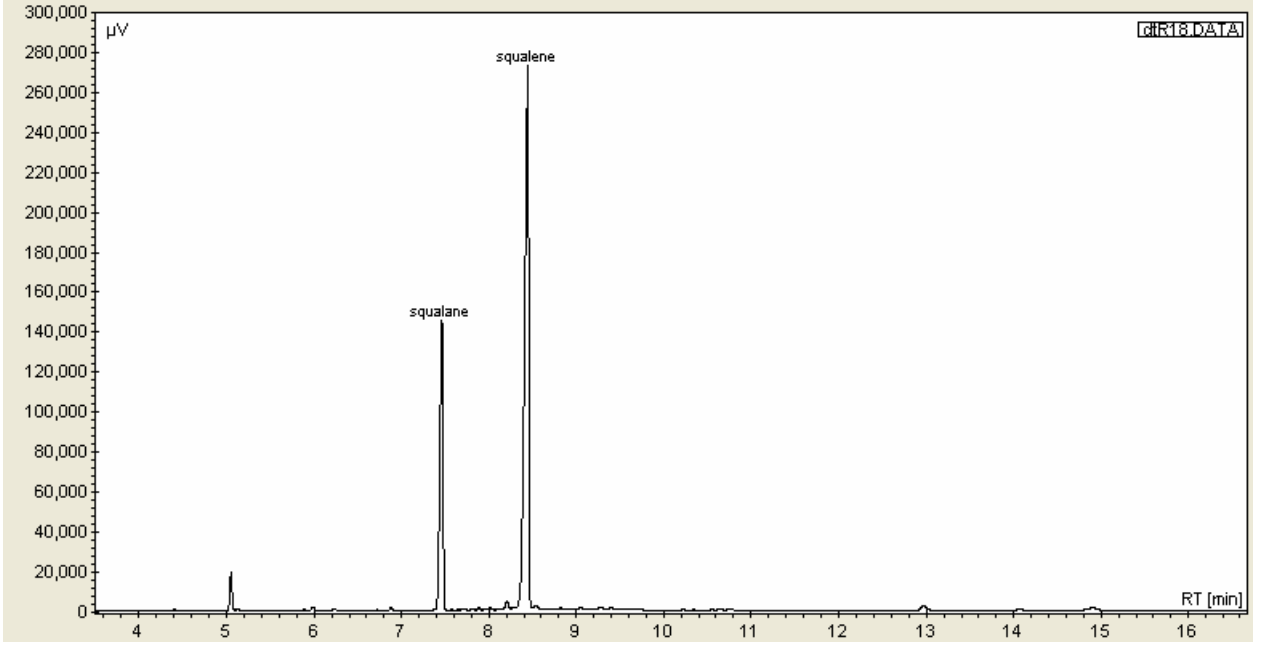
$$x_1 = -0.01; x_2 = 0.4 \text{ ve } x_3 = 0$$

olarak bulunmuştur. Bu noktalar; gerçek değerler açısından 104.9 barlık bir basınca, 52°C’lik bir sıcaklığa ve 180 dakikalık ekstraksiyon süresine karşılık gelmektedir. Modele göre bu koşullarda deney yapılması halinde elde edilecek SQ değeri yaklaşık %74 olacaktır. Model sonucu ortaya çıkan optimum noktalar tasarımda kullanılan orta nokta (Çizelge 5.8, no 15-20) değerlerine çok yakın olduğundan optimum nokta deneysel olarak tekrar edilmemiştir. Orta noktadaki bir numune (no 18) için yapılan GC analizinin kromatogramı Şekil 5.12’de verilmiştir.

Elde edilen indirgenmiş model denklem ekstrakt faz için;

$$y_{FAME,E} = 76.5 - 10.65x_1 + 6.62x_2 + 4.76x_1x_2 \quad (5.3)$$

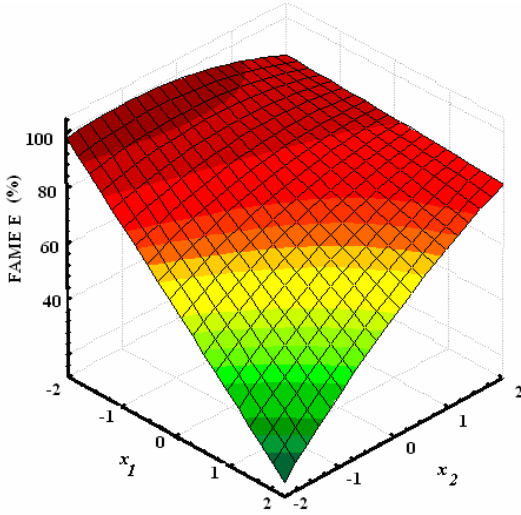
şeklinde olup en önemli parametreler basınç ve sıcaklık olarak bulunmuştur. İstatistiksel analiz sonucu ortaya çıkan 3D grafikler Şekil 5.13’de gösterilmektedir. Buna göre, seçilen çalışma aralığı içerisinde kısa sürede, düşük basınçlarda ve yüksek sıcaklıklarda çalışılması halinde yüksek FAME değerlerine ulaşılabileceği gözlenmiştir.



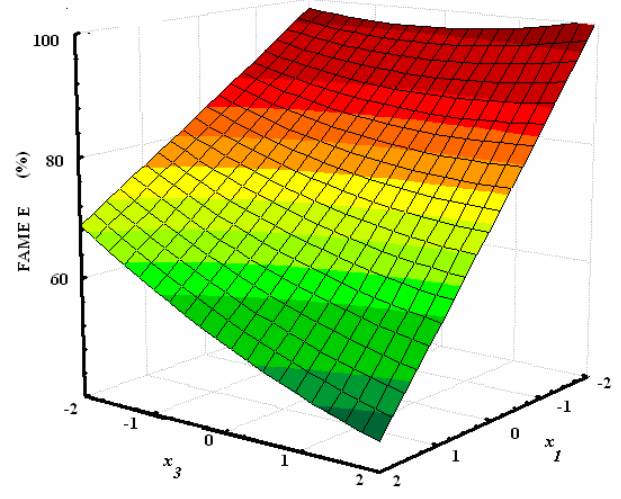
Şekil 5.12 18 nolu deneyin GC analizi kromatogramı

Model denklem optimum noktanın belirlenmesi amacıyla ayrıntıları EK-6 da verilmiş olan MATHCAD programında çözümlenmiş ve optimum noktalar:

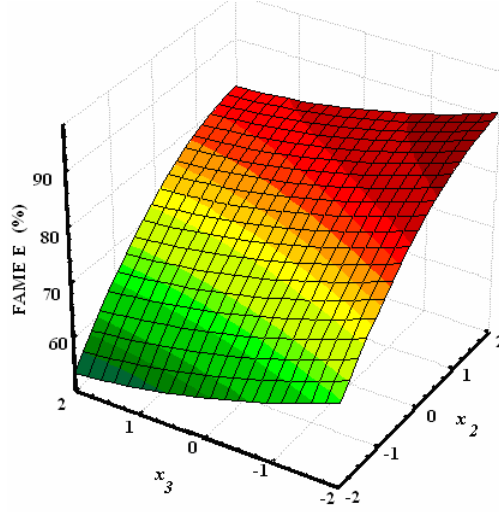
$$x_1 = -1,68; x_2 = -1,68 \text{ ve } x_3 = 0$$



a) basınç ve sıcaklığın etkisi



b) basınç ve zamanın etkisi



c) sıcaklık ve zamanın etkisi

Şekil 5.13 Ekstrakttaki FAME içeriği üzerinde çalışma koşullarının etkisi

olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar tasarımın en düşük noktalarını göstermekte olup maksimum FAME için basıncın yaklaşık 88 bar, sıcaklığın yaklaşık 42°C olması gerektiğini göstermektedir. Modele göre bu koşullarda deney yapılması halinde elde edilecek FAME değeri yaklaşık %97 olacaktır. Model sonucu ortaya çıkan optimum noktalar tasarımda kullanılan 9 no'lu deney koşuluna (Çizelge 5.7) çok yakın olduğu için optimum nokta deneysel olarak tekrar edilmemiştir.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Deodorizer destilat, yüksek oranda FFA içeren ve kimyasal yapısı son derece kompleks olan bir rafinasyon yan ürünüdür. Bu ürünü değerli yapan en önemli nokta ise içerdiği sabunlaşmayan madde miktarının yüksekliğinden çok, bu fraksiyonda yer alan değerli bileşenlerin (SQ, tokoferol, karoten, sterol vb.) varlığı ve miktarıdır. Bu çalışma kapsamında özellikle SQ'nin mümkün olan en yüksek saflıkta elde edilmesi üzerine durulmuştur. Derin su köpekbalıklarının karaciğer yağından elde edilen SQ, doğal hayatın korunması adına, bu hammaddeden üretilebildiği takdirde tüm SQ üreticisi firmalar adına kolay bulunabilir bir kaynak oluşturacaktır. Ayrıca bu çalışma kapsamında, literatürde araştırma makalelerinde sıkça görülen ama ticari uygulamalarına bir kaç örnek dışında pek rastlanılmayan süperkritik akışkan teknolojisinin kullanımı tercih edilmiştir. Böylelikle hem yüksek serbest yağ asidi içeriğine sahip kompleks yapıya bir hammaddenin dakika bazında gerçekleşen bir reaksiyonla esterleşmesi sağlanmış hem de ester içeriğinden SQ'nin çözünürlük farkına dayalı olarak yaklaşık %74 saflıkta ekstrakte edilmesi enerji tasarruflu bir şekilde ve tek kademede mümkün olmuştur. Bununla birlikte, sabunlaşmayan fraksiyonda yer alan diğer bileşenlerin varlığı nedeniyle limitlenen saflık derecesi, fraksiyonlama kolonu kullanılarak ya da ekstraktöre ilave edilecek uygun bir *entrainer* ile daha da yukarılara çekilebilir. Ekonomik bir bakış açısı olarak ta sistemde yapılacak küçük bir değişiklik ile ekstraksiyon sonrası atmosfere salınan CO₂'in sisteme geri beslenmesi ile çözücü sarfiyatı sıfırlanabilir.

Sonuç olarak, zeytinyağı rafinasyon yan ürünü olan ZDD'den elde edilen olanaklar çerçevesinde SQ'nin rafinat fazda zenginleştirilmesi sağlanırken aynı zamanda ekstrakt fazda da kaliteli bir biodizel üretimi sağlanmıştır. Kısacası, sadece hayvansal yem ve sabun sektöründe alıcı bulan böylesi bir yan üründen SQ ve biodizel olmak üzere iki değerli ürün elde edilmesi süperkritik akışkanların kullanımıyla başarılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abdalla, A.E.M., (1999), "Antioxidative effect of olive oil deodorizer distillate on frying oil and quality of potato chips", *Lipid*, 101(1): 57-63.
- Ackman, R.G., Macpherson E.J., Timmins A., (2000), "Squalene in oils determined as squalane by gas-liquid chromatography after hydrogenation of methyl esters", *Jaocs*, 77(8): 831-836.
- Akgün, M., Akgün, N.A., Baran, N., Deniz, S., Dinçer, S., (2001), "Süperkritik Akışkanlar ve Uygulama Alanları", *Kimya Teknolojileri*, 3: 58-67.
- Akgün, N.A., (2009), *Süperkritik Akışkan Teknolojisi, Ders Notları*, İstanbul.
- Anniva, C., Tsimidou M.Z., (2009) "On the quality control of 'olive paste', a specialty based on olives and olive oil", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 111, in pres.
- Araujo, M.E., Machado N.T., Meireles M.A.A., (2001), " Modeling the phase equilibrium of soybean oil deodorizer distillates + supercritical carbon dioxide using the Peng-Robinson EOS", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(4):1239-1243.
- Baeten, V., Dardenne, P., Aparicio, R., (2001), " Interpretation of Fourier Transform Raman Spectra of the unsaponifiable matter in a selection of edible oils", *J. Agric. Food Chem.* 49: 5098-5107.
- Bayazı, M., Mehenktaş, C., (2001) "Lipid Bazlı Biyoaktif Bileşikler", *Ege Üniversitesi Tire Kutsan Meslek Yüksekokulu*, İzmir.
- Beveridge, T.H.J., Li T.S.S.C., Drover J.C.G., (2002), "Phytosterol content in American Ginseng Seed Oil", *J. Agric. Food Chem.* 50: 744-750.
- Bhattacharjee, P., Singhal, R.S., (2003), "Extraction of squalene from yeast by supercritical carbon dioxide", *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 19: 605-608.
- Bondioli, P., Mariani, C., Lanzani, A., Fedeli, E., Muller, A., (1993), " Squalene recovery from olive oil deodorizer distillates", *JAOCs*, 70(8): 763-766.
- Brogle, H., (1982), *CO₂ as a Solvent: Its Properties and Applications*, Chemistry and Industry, London.
- Carr, R.A ., (1978), "Refining and Degumming Systems for Edible Fats and Oils", *J.Amer. Oil Chem. Soc*, 39 (1): 347-352.
- Catchpole, O.J., Von Kamp, J., (1997), " Phase equilibrium for the extraction of squalene from shark liver oil using supercritical carbon dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(9): 3762-3768.
- Catchpole, O.J., Von Kamp, J., Grey, J.B., (1997), " Extraction of squalene from shark liver oil in a packed column using supercritical carbon dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 4318-4324.

Catchpole, O.J., Grey, J.B., Noermark, K.A., (1998), “ Solubility of fish oil components in supercritical CO₂ and CO₂ + ethanol mixtures”, J. Chem. Eng. Data, 43(6): 1091-1095.

Catchpole, O.J., Simes, P., Grey, J.B., Nogueiro, E.M.M, Carmelo, P.J., Nunes da Ponte, M., (2000), “Fractionation of lipids in a static mixer and packed column using supercritical carbon dioxide”, Ind. Eng. Chem. Res., 39(12): 4820-4827.

Catchpole, O.J., Grey, J.B., Noermark, K.A., (2000), “Fractionation of fish oils using supercritical CO₂ and CO₂-ethanol mixtures”, Journal of Supercritical Fluids 19: 25-37

Catchpole, O.J., Proells, K., (2001), “ Solubility of squalene, oleic acid, soya oil, and deep sea shark liver oil in subcritical R134a from 303 to 353 K”, Ind. Eng. Chem. Res., 40: 965-970

Chang, C.J., Chang, Y., Lee, H., Lin, J., Yang, P., (2000), “Supercritical carbon dioxide extraction of high-value substances from soybean oil deodorizer distillate”, Ind. Eng. Chem. Res., 39: 4521-4525.

Choi, Y.H., Kim, J., Noh, M.J., Choi, E.S., Yoo, K., (1997), “ Comparison of SC-CO₂ extraction with solvent extraction of nonacosan-10-ol, α -amyrin acetate, squalene and stigmaterol from medicinal plants”, Phytochem. Analysis, 8:233-237.

Chua, C.S.L., Baharin, B.S., Man, Y.B.C., Tan, C.P., (2007), “ Separation of squalene from palm fatty acid distillate using adsorption chromatography”, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 109: 1083-1087.

Chuang, M., Brunner, G., (2006), “Concentration of minor components in crude palm oil, J. of Supercritical Fluids”, 37: 151-156.

Demirel, F., (2009), Verde Yağ Besin Maddeleri Sanayi ve Ticaret A.Ş., İzmir, özel görüşme.

Gökalp, H.Y. ve Ünsal, M., (1998), Bitkisel Yağ Teknolojisi, Pamukkale Üniversitesi Yayınları, Denizli

Gümüşkesen, A. S., (1999), Bitkisel Yağ Teknolojisi, Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği Yayınları, İzmir.

Kesim, M., (1996), Gıda Teknolojisi, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.

Kelly, G. S., (1999), “Squalene and its potential clinical uses”, Alternative Med. Rev., 4: 29-36.

King, M.B., Catchpole, O., (1993), Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents, (Eds.) King, M.B., Bott, T.R., Chapman and Hall, Great Britain : 184-225.

Kusdiana, D., ve Saka, S., (2004), “Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment” Bioresource Technology, 91(3): 289–295.

Kwissa, M., Kasturi, S., Pulendran, B., (2007) “Adjuvan bilimi”, Expert Review of Vaccines, Turkish Edition, 1(3):160-173.

McHugh, M.A. and V.J. Krukonis, (1986), *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, Butterworths-Heinemann, Borough Green, Kent, UK.

Nunez, G., (2009), "Quality of Cuban shark liver oil. Comparison with Icelandic cod liver oil. (Calidad del aceite de hígado de tiburón cubano. Comparación con el aceite de hígado de bacalao Islandés)", *Redvet Rev. electrón. Vet*, 10(3): 1695-7504.

Peng, D., Robinson, D.B., (1976), "A New Two-Constant Equation of State", *Ind.Eng.Chem. Fundam.*, 15 (1) : 59-64.

Psomiadou, E., Tsimidou, M., (1999), "On the role of squalene in olive oil stability", *J. Agric. Food Chem.*, 47(10): 4025-4032.

Ruivo, R., Cebola, M.J., Simes, P.C., Nunes da Ponte, M., (2001), "Fractionation of edible oil model mixtures by SC CO₂ in a packed column. Part I: experimental results", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(7): 1706-1711

Saito, S., (1995), "Research activities on supercritical fluid science and technology in Japan", *Supercrit. Fluids*, 8:177-204.

Sandler, S.I., (1989), *Chemical and Engineering Thermodynamics*, John Wiley&Sons, NewYork.

Sheng, Y.J., Chen, P.C., Chen, Y.P., Wong, D.S.H., (1992), "Calculations of Solubilities of Aromatic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 31 : 697-973.

Stahl, E., Gerard, D., (1985), "Solubility Behavior and Fractionation of Essential Oils in Dense Carbon Dioxide", *Perfumer & Flavorist*, 10 (4/5) : 29-37.

Smith, T. J., Yang, G. Y., Seril, D. N., Liao, J., Kim, S., (1998), "Inhibition of 4-(methylnitrosamino)-1-(3-piridil)-1-butanone-induced lung tumorigenesis by dietary olive oil and squalene", *Carcinogenesis*, 19: 703-706.

Vannuccini, S., (1999), *Shark Utilization, Marketing and Trade*, Appendix III: Non-Food Uses of Sharks, *Fao Fisheries Technical Paper*, Rome.

Verleyen, T., (2001), *Minor Components present in deodorizer distillate*, Nutritional Services Department *Kemin Europa NV*. Toekomstlaan, Belgium.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://www.zade.com.tr> (Helvacızade AŞ, 2009)
- [2] <http://www.fda.gov> (U.S. Food and Drug Administration, 2009)
- [3] <http://www.shark-liver-oil.net/sharkliveroil.html> (shark liver oil, 2009)
- [4] <http://www.whale.to/v/SQ.html> (2009)
- [5] <http://www.sciencelab.com/> (Material Safety Data Sheet, Squalene MSDS, 2009)
- [6] http://www.gidatay.com.tr/PublicFiles/contentFile_200912819405.pdf, (2009)
- [7] <http://www.soton.ac.uk/~gjl/SFC.html> (University of Southampton, Chemistry, 2009)
- [8] <http://www.olioverde.com.tr> (Verde Yağ Besin Maddeleri San. ve Tic. A.Ş, 2009)
- [9] <http://www.metrohm.com/> (Metrohm,2008)

EKLER

EK -1. Literatür Özeti

Tablo EK 1.1 SQ içeren hammaddeler ile ilgili araştırmalar

KAYNAK	AMAÇ	YÖNTEM	SONUÇ
Abdalla A.E.M., Antioxidative effect of olive oil deodorizer distillate on frying oil and quality of potato chips, Lipid, 101 (1999) 1, 57-63.	ZDD'den elde edilen SQ'nin ayçiçeği yağı ile kızartılan patatesler üzerinde yaratacağı antioksidan etkisini araştırmak	%0.2; 0.5; 1 konsantrasyonlarda sabunlaşmayan madde yağa ilave edildikten sonra patatesler kızartılmış bekleme süreleri ile bozulma süreleri arasındaki ilişki incelenmiştir	SQ konsantrasyonu arttıkça antioksidan etkisinin arttığı gözlenmiştir
Ackman R.G., Macpherson E.J., Timmins A., Squalene in oils determined as squalane by gas-liquid chromatography after hydrogenation of methyl esters, JAOCS, 77, 8 (2000) 831-836.	Zeytinyağında çok az miktarda SQ olması ve bunun GC analizinde çok zor tayin edilmesi nedeniyle bir "analiz yöntemi" geliştirmek	Alkali transesterifikasyonu takiben PtO ₂ katalizörü eşliğinde hidrojenasyon gerçekteştirilerek GC'de analiz edilmiştir.	Metil esterlerine dönüştürüldükten sonra hidrojenasyona tabi tutulmuş ve internal standart olarak squalan kullanılarak SQ'nun yeri tam olarak belirlenmiştir.
Anniva C., Tsimidou M.Z., On the quality control of 'olive paste', a specialty based on olives and olive oil, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2009, 111.	sofralık zeytin ve zeytinyağlarında ayrıca üretim sonrası prinada kalan SQ miktarını belirlemek	Hammaddeler, sabunlaştırma işleminin ardından HPLC'de analiz edilmiştir.	Kaliteli zeytinlerde SQ miktarının 1-12 g/kg arasında değiştiği gözlenmiştir.
Araujo M.E., Machado N.T., Meireles M.A.A., Modeling the phase equilibrium of soybean oil deodorizer distillates + supercritical carbon dioxide using the Peng-Robinson EOS, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 4 (2001) 1239-1243.	Soya deodorizer destilatının (serbest yağ asitleri, TG, olein, doymamış yüksek molekül ağırlıklı aldehitler, steroller ve tokoferollerden oluşur) faz dengisini modellemek	PR-EOS kullanılarak termodinamiksel modelleme (313-353 K ve 20-35 MPa arasında çözünürlük taraması) çalışması yapılmıştır	1-Yağ asitleri (palmitik, oleik ve linoleik asit) ve SQ gaz fazında, sterol (stigmasterol) ve tokoferoller (α -tocopherol) sıvı fazda zenginleştiği ve K_i değerlerindeki değişimin $K_{SQ} > K_{\text{yağ asitleri}} > K_{\text{tokoferoller}} > K_{\text{stigmasterol}}$ şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir. 2-Basınç arttıkça çözücü gücündeki azalma nedeniyle ayırma güçleşmektedir.

*PR-EOS (Peng-Robinson Equation of State) : Peng-Robinson Hal Eşitliği

Tablo EK 1.1 (devamı) SQ içeren hammaddeler ile ilgili araştırmalar

KAYNAKLAR	AMAÇ	YÖNTEM	SONUÇ
Baeten V., Dardenne P., Aparicio R., Interpretation of Fourier Transform Raman Spectra of the unsaponifiable matter in a selection of edible oils, J. Agric. Food Chem. 49 (2001) 5098-5107.	15 adet yemeklik yağ İspanyol zeytinyağlarından Hojiblanca, Arbequina ve Picual, İtalyan zeytinyağlarından Coratina ve Frantoio, Yunan zeytinyağlarından Koroneiki ve Tzunnati, prina, ham ve rafine fındık yağı, rafine mısır yağı, yüksek oleik içerikli ayçiçeği yağı, soya yağının sabunlaşmayan bileşenleri 7 gruba (hidrokarbon, sterol, diterpenik, triterpenik ve alifatik alkoller, tokoferoller ve pigmentler) ayrılarak araştırılmıştır	Nicolet 910 FT-Raman spectrometer kullanılmıştır	SQ'nin en önemli hidrokarbon olduğu yani hidrokarbon fraksiyonunun yaklaşık %90'ını teşkil ettiği, bu oranın zeytinyağlarında (kons. 2500-9250 µg/g) diğer bitkisel yağlara (kons. 16-370 µg/g) oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
Beveridge T.H.J., Li T.S.S.C., Drover J.C.G., Phytosterol content in American Ginseng Seed Oil, J. Agric. Food Chem. 2002, 50, 744-750	Ginseng tohumlarının yağındaki SQ miktarının tespiti	Hekzan ile ekstraksiyonun ardından sterol fraksiyonu GC-MS ile tanımlanmıştır	Analiz sonucunda bileşenlerin (mg/100 g); SQ (514-569), oxidosqualene (8.97-48.2), campesterol (9.96-12.4), stigmasterol (93.2-113), clerosterol (1.91-2.14), β-sitosterol (153-186), β-amyrin (11.7-19.5), Δ ⁵ -avenasterol (12.4-20.5), Δ ^{5,24(25)} -stigmasterol (3.70-4.76), lupeol (14.4-15.2), Δ ⁷ -sitosterol (12.5-14.6), Δ ⁷ -avenasterol (4.11-8.09), 24-methylene cycloartanol (1.94-4.76) ve citrostadienol (2.50-3.81) olarak değiştiğini, ginseng tohum yağındaki SQ'nun en önemli bileşen olduğunu ve yıllara göre %53-61 arasında değiştiğini göstermiştir.

Tablo EK 1.1. (devamı) SQ içeren hammaddeler ile ilgili araştırmalar

KAYNAKLAR	AMAÇ	YÖNTEM	SONUÇ
Chua C.S.L., Baharin B.S., Man Y.B.C., Tan C.P., Separation of squalene from palm fatty acid distillate using adsorption chromatography, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 109 (2007) 1083-1087.	Palm yağ asidi destilatından (PFAD, %83.8 FFA içeriyor) SQ'nin ayrılması	Üç farklı yöntem denenmiştir. Bunlar; 1-adsorpsiyon kromatografisi (PFAD) 2- nötralizasyonun ardından enzimatik hidroliz, tekrar nötralizasyon ve adsorpsiyon kromatografisi (HNPFAD) 3- enzimatik hidroliz, nötralizasyon, adsorpsiyon kromatografisi (NHNPFAD)	PFAD'daki SQ içeriği %3.8'den HNPFAD ile %15.8'e ve NHNPFAD ile %27.5 değerine yükselmiştir.
Chuang M., Brunner G., Concentration of minor components in crude palm oil, J. of Supercritical Fluids, 37 (2006) 151-156.	Ham palm yağındaki minör bileşenlerin konsantre edilmesi	Pilot ölçekli, ters akışlı, ekstraktör kullanılmıştır. Deneyler; 60°C'de 140 bar ve 20 kg/h'lik CO ₂ debisinde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle hammaddeden FFA uzaklaştırılmış daha sonra FAME'lerine dönüştürülmüştür.	FAME 3 aşamada ekstrakte edilmiş ve SQ içeriği 400 ppm'den 33000 ppm'e konsantre edilmiştir.
Ruivo R., Cebola M.J., Simes P.C., da Ponte M.N., Fractionation of edible oil model mixtures by SC CO ₂ in a packed column. Part I: experimental results, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 7 (2001) 1706-1711	Ağırlıkça %40 ve %70 SQ içeren SQ ve metil oleat model karışımından SQ'nun ayrılması	11.5 MPa ve 313 K'de çalışılmış, SQ içeriği KI ile analiz edilmiştir. 2.5 m yüksekliğinde 4 farklı sıcaklık bölgesinden oluşan çapraz akışlı SC-CO ₂ sistemi kullanılmıştır.	Düşük debi değerlerinde, ekstrakttaki metil oleat içeriği gaz fazında denge bileşimine yönelirken debi arttıkça ekstrakt fazdaki SQ içeriği artar. Aynı zamanda rafinatta SQ içeriği azalır.
Psmiadou E., Tsimidou M., On the role of squalene in olive oil stability, J. Agric. Food Chem., 47, 10 (1999) 4025-4032.	Zeytinyağı	SQ içeriğinin zeytinyağının farklı sıcaklıklardaki stabilitesine etkisi farklı konsantrasyonlarda taranarak incelenmiştir.	SQ, düşük sıcaklıklarda bile zeytinyağının stabilitesini korumaktadır.

Tablo EK 1.2 SC-CO₂ ortamında SQ'nin ekstraksiyonu

KAYNAKLAR	HAMMADDE	YÖNTEM	SİSTEM	SONUÇ
Bhattacharjee P., Singhal R.S., Extraction of squalene from yeast by supercritical carbon dioxide, World Journal of Microbiology & Biotechnology, 19 (2003) 605-608.	Maya	Anaerobik üretimin ardından elde edilen biokütle 24 h için kurutulmuş ve 60°C sıcaklık, 250-255 bar basınç aralığında, 0.2 l/dak. debide SC-CO ₂ ortamında ekstrakte edilmiştir.		150-250 bar aralığında renksiz-açık sarı ve daha az viskoz olan ekstraktlar elde edilirken 350-355 bar aralığında kahverengimsi, daha viskoz ve safsızlıklar içeren ekstraktlar elde edilmiştir. En iyi SQ verimine 60°C ve 250-255 bar aralığında 30 dak. statik ve 2 h dinamik ekstraksiyon süresiyle ve 0.2 L/dak. sabit debide ulaşılmıştır. Bu verim değeri, 2:1 oranında kloroform-metanol kullanılan çözücü ekstraksiyonundan daha yüksektir (430.52 µg/g).
Bondioli P., Mariani C., Lanzani A., Fedeli E., Muller A., Squalene recovery from olive oil deodorizer distillates, JAOCS, 70, 8 (1993) 763-766.	Zeytinyağı deodorizer destilatı (OODD)	SQ'nin SC-CO ₂ ortamında TG yapısından ayırlamadığı için deneylerde OODD sabunlaştırıldıktan sonra kullanılmıştır.	Sürekli karışıt akışlı, dolgulu, 3 farklı sıcaklık bölgesine sahip 3 mx30 mm iç çaplı kolon kullanılmıştır.	150 bar 40°C'de SQ verimi %83.7 olarak bulunmuştur. Kolonda 150 bar basınçta 50:40:30°C'lik sıcaklık farkının yaratılmasıyla SQ verimi %91.1'e ulaşmıştır.
Catchpole O.J., von Kamp J., Phase equilibrium for the extraction of squalene from shark liver oil using supercritical carbon dioxide, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 9 (1997) 3762-3768.	Köpekbalığı karaciğer yağı	PR-EOS kullanılarak termodinamiksel modelleme (100-250 bar ve 313-333 K aralığı) gerçekleştirilmiştir	Çalışmalar, üç farklı sıcaklık kontrolü içeren dolgulu kolonda gerçekleştirilmiştir	Çözünürlük değerleri 333 K ve 100 bar'da 0.1 g/kg'dan 323 K ve 250 bar'da 35.4 g/kg'a kadar değişmektedir. SC-CO ₂ 'deki SQ'nin çözünürlüğü ; $\ln S = -25.53 - \frac{2993.72}{T} + 5.68 \ln \rho$ şeklinde tanımlanabilir.
Catchpole O.J., von Kamp J., Grey J.B., Extraction of squalene from shark liver oil in a packed column using supercritical carbon dioxide, Ind. Eng. Chem. Res., 36 (1997) 4318-4324.	Köpekbalığı karaciğer yağı	SCE <u>Lab. ölçekte:</u> 125 bar-313 K; 200 bar-313 K; 200 bar-333 K; 200 bar-313-333K'lik ΔT aralığında <u>Pilot ölçekte:</u> 200 bar-333 K; 200 bar-313-333K'lik ΔT aralığında	Lab. tipi (5 ml/min. kapasiteli) ve pilot ölçekli (30 ml/min. kapasiteli) dolgulu kolonda fraksiyonlama gerçekleştirilmiştir	Rasching halkalarının lab. ölçekli çalışmada, tüm sıcaklıklarda, en zayıf kütle aktarımı performansını gösterdiği, halkanın boyutlarının önemli olduğu; CO ₂ miktarı ile yüklenen SQ miktarı arasında ilişki kurulması gerektiği, bunun çözünürlüğü etkilediği ve en iyi değerlere 250 bar-333 K'de en düşük değerlere ise 125 bar-313 K'de ulaşıldığı görülmüştür.

Tablo EK 1.2 (devamı) SC-CO₂ ortamında SQ'nin ekstraksiyonu

KAYNAKLAR	HAMMADDE	YÖNTEM	SİSTEM	SONUÇ
Catchpole O.J., Grey J.B., Noermark K.A., Solubility of fish oil components in supercritical CO ₂ and CO ₂ + ethanol mixtures, J. Chem. Eng. Data, 43, 6 (1998) 1091-1095.	Balık yağı	Balık yağı içeriğinin SC-CO ₂ ortamındaki çözünürlüğü 313-333 K sıcaklık ve 200-300 bar basınç aralığında incelenmiştir.	Dolgulu kolon kullanılmıştır	Çözünürlük davranışının diğer lipitlere benzer olduğu ve çözücü yoğunluğu ile karşılaştırılmalı olarak yorumlanabileceği bulunmuştur. SC-CO ₂ ortamında etanol de kullanılarak çözme yeteneğindeki değişim incelendiğinde; etanol konsantrasyonu arttıkça etanolün "entrainer" olarak davrandığı gözlenmiştir.
Catchpole O.J., Simes P., Grey J.B., Nogueiro E.M.M., Carmelo P.J., Nunes da Ponte M., Fractionation of lipids in a static mixer and packed column using supercritical carbon dioxide, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 12 (2000) 4820-4827.	Köpekbalığı karaciğer yağı ve OODD	SC-CO ₂ ortamında fraksiyonlama	Lab. ve pilot ölçekli statik karıştırıcılar ile lab. ve pilot ölçekli dolgulu kolonlar kullanılmıştır.	<ul style="list-style-type: none"> - SQ için köpekbalığı karaciğer yağından ayırma faktörü yüksek olmasına rağmen OODD için çok düşüktür. Rafinat genellikle koyu renkli, viskoz, hafif kokulu, görünürde su içermeyen faz şeklindedir ve kısmen gliserit, tokoferol ve sterollerden oluşur. Yağ asidi esterleri ekstraktta konsantre olmuştur. SQ, besleme ile karşılaştırıldığında kısmen ekstraktta konsantre olmuştur - Yüksek saflıkta SQ'ne ulaşmak için ya daha fazla kademeye ihtiyaç vardır ya da ekstraksiyon öncesi OODD'den yağ asitleri uzaklaştırılmalıdır - Köpekbalığı karaciğer yağından SQ geri kazanımında ulaşılan ayırma çok daha yüksektir.
Chang C.J., Chang Y., Lee H., Lin J., Yang P., Supercritical carbon dioxide extraction of high-value substances from soybean oil deodorizer distillate, Ind. Eng. Chem. Res., 39 (2000) 4521-4525.	Soya deoderize destilat (SODD)	SC-CO ₂ ortamında FFA, tokoferol, sterol ve SQ'nin ekstrakte edilmesi için 50-90°C aralığında, 24.1 ve 31.0 MPa basınçta, ekstraktörün altı ve üstü farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır. Her bir deneyde yaklaşık 1000 l CO ₂ kullanılmıştır.	170 ml iç hacme sahip dolgulu ekstraktör ve 130 ml separatörden oluşan kesikli sistem kullanılmıştır. Örnekler HPLC'de analiz edilmiştir.	<ul style="list-style-type: none"> - Tokoferoller daha yüksek basınç ve sıcaklıklarda daha fazla çözüldüğü için optimum nokta 31.03 MPa ve üstte 90°C altta 70°C olarak bulunmuştur. Bu koşullarda SQ'nin konsantre olabilmesi için 1000 L'den fazla CO₂ sarf edilmelidir. - FFA ve SQ ekstrakt fazda, steroller rafinat fazda konsantre edilmiştir. Aynı ekstraksiyon koşulları için PUFA* yüzdesi arttıkça TFA* azalmaktadır.

*TFA=toplam yağ asidi miktarı, PUFA=çoklu doymamış yağ asitleri

Tablo EK 1.2 (devamı) SC-CO₂ ortamında SQ'nin ekstraksiyonu

KAYNAKLAR	HAMMADDE	YÖNTEM	SİSTEM	SONUÇ
Catchpole O.J., Grey J.B., Noermark K.A., Fractionation of fish oils using supercritical CO ₂ and CO ₂ -ethanol mixtures, Journal of Supercritical Fluids 19 (2000) 25-37	Balık yağları	333K'de 200-300 bar arasında dolgulu kolonda, entrainer olarak etanol (%0-12) kullanarak SC-CO ₂ ortamında fraksiyonlama	İç çapı 24.3 mm olan Rasching halkaları ile dolu lab. ölçekli kolon, CO ₂ debisi 3 kg/h	<ul style="list-style-type: none"> - Etanol konsantrasyonunun lineer artışına rağmen çözünürlük üstel olarak artmıştır. - Çözünürlük ile ilgili olarak ampirik bir eşitlik bulunmuştur - SQ ekstrakt, DAGE rafinat fazda zenginleşmiştir
Catchpole O.J., Proells K., Solubility of squalene, oleic acid, soya oil, and deep sea shark liver oil in subcritical R134a from 303 to 353 K, Ind. Eng. Chem. Res., 40 (2001) 965-972.	Teknik oleik asit, soya yağı, köpek balığı karaciğer yağı	SC-CO ₂ 'e alternatif olarak R134a gazı kullanılarak 303-353 K ve 60 bar'da çözünürlük çalışması yapılmıştır.	ters akışlı kolon	<ul style="list-style-type: none"> - R134a gazı kullanıldığında sabit P'ta artan T ile çözünürlük azalır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda köpekbalığı karaciğer yağından SQ'nin ekstrakte edilmesi %93-97 oranında mümkün olmuştur. - R134a gazı kullanıldığında çözünürlükteki artış sırasıyla oleik asit, SQ (353 K'de 9.89 g/kg) ve soya yağı (313 K'de 0.81 g/kg) şeklindedir. - SC-CO₂'te ise çözünürlük azalan molekül ağırlığı ve azalan polarlık ile arttığı ve SQ (MW=410.7) ile soya yağı (MW=900) arasında müthiş bir fark olduğu için bu 2 bileşenin ters akışlı bir kolonda ayrılması ekonomik olarak mümkündür ama köpekbalığı karaciğer yağından SQ'nin ekstrakte edilmesi tek kademedede gerçekleşemez. Çünkü P ile çözünürlük artmakta, seçicilik azalmaktadır.
Choi Y.H., Kim J., Noh M.J., Choi E.S., Yoo K., Comparison of SC-CO ₂ extraction with solvent extraction of nonacosan-10-ol, α -amyryn acetate, squalene and stigmasterol from medicinal plants, Phytochem. Analysis, 8 (1997) 233-237.	Çeşitli tıbbi bitkiler	SC-CO ₂ (5 g madde/30 L CO ₂) ve hekzan ile ekstraksiyon (5 g madde/12 h) sonuçları karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır. Ekstraktlar metanol ve kloroform içeren 2 ayrı soğuk tuzakta toplanmıştır.	60 ml'lik dinamik tip ekstraktör	<ul style="list-style-type: none"> - 40°C ve 10 MPa için SQ'nin ekstrakte edilme davranışı diğer hidrokarbonlara benzer özellik gösterirken 60°C ve 15 MPa'da hekzan ile elde edildiğinden 3 misli fazla verim elde edilmiştir.

EK-2 SQ Güvenlik Bilgi Formu**ÜRÜN VE ŞİRKET BİLGİLERİ**

MSDS ADI:	SQUALENE
SİNONİM:	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23- hexamethyl-, (all-E)-; (E,E,E,E)-Squalene
ŞİRKET ADRES:	Mallinckrodt Baker, Inc,222 Red School Lane Phillipsburg, NJ 08865
ŞİRKET TEL:	9088592152
ACİL DURUM TEL:	9088592152

KİMYASAL BİLEŞİM, İÇİNDEKİLER HAKKINDA BİLGİ

CAS NO:	111-02-4
KİMYASAL FORMÜL:	C30H50
MOLEKÜL AĞIRLIĞI:	410.73
ÜRÜNKODU:	V060
%:	99

TEHLİKE BİLGİLERİ

Acıldrum Tanımı: laboratuvar uygulamalarında güvenliği korumak için dikkatli davranılmalıdır.

Özel Tehlikeler: normal kullanım şartlarında herhangi bir tehlikesi yoktur.

Sınıflandırma sistemi: EC sınıflandırması Annex I of Council Directive 67/548/CE olarak listelenmiştir.

İLK YARDIM BİLGİLERİ

Gözle temas halinde: hemen en az 15 dakika boyunca bol suyla yıkanmalıdır. Ve hemen bir sağlık kuruluşuna gidilmelidir.

Deriyle temas halinde: deri bol su ve sabunla yıkanmalıdır.

Yutulması durumunda: herhangi bir etki gözlenmemiştir

Solunması durumunda: hasta hemen temiz havaya çıkarılmalı

YANGINLA MÜCADELE TEDBİRLERİ

Yanıcılık sınıfı (WHMIS) : yüksek sıcaklıklarda yanıcı olabilir

Alevlenme noktası (TCC, Deg. C) : kapalı kapta: 200°C (392F)

Kendiliğinden ateşlenme : yangın tehlikesi yoktur

Havadaki yanıcılık limiti (%) : LEL: yok UEL: yok

Yangın söndürme aracı: her türlü yangın söndürme aracı uygundur.

KAZA SONUCU YAYILMAYA KARŞI TEDBİRLER

Normal güvenlik önlemlerini alana kadar kaynaktan yayılması önlenir, kanalizasyon ve su giderlerine yayılımını engellenir. Sıvıyı uygun bir kapta topla ya da kum, toprak gibi malzemelerle adsorbe edilir.

KULLANMA VE DEPOLAMA

Depolama: serin ve kuru yerde saklanmalı kullanılmadığı zaman kapağı kapalı tutulmalı.

MARUZ KALMA KONTROLLERİ/ KİŞİSEL KORUNMA

Kişisel korunma: olağan endüstriyel önlemler alınmalı

FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLER

Fiziksel durum:	SIVI
Renk:	renksiz, açık sarı
Koku:	az
Kaynama noktası:	285C (545F) @ 25 mm Hg
Erime noktası:	<200 °C
Özgül Ağırlık:	0.850 – 0.880g/ml @ 20C/4°C
Çözünürlük :	suda çözünmez

KARARLILIK VE REAKTİFLİK

Kimyasal kararlılık: normal basınç ve sıcaklıkta kararlı

Tehlikeli bozunma ürünleri: nitrojen oksit, karbon monoksit, karbondioksit

TOKSİKOLOJİK BİLGİ

Akut ağızdan zehirlenme

Squalene LD50 > 20ml /kg

Kanserojik etki

NTP karsinojen: yok

IARC kategori: yok

EKOLOJİK BİLGİ

Ekotoksikliği: hiçbir toksiközellik göstermemiştir.

BERTARAF EDİLME

Kirlenmişlerin paketlenmesi; su ve sabunla ilgili yerler yıkanır

TAŞIMACILIK BİLGİLERİ

Nakliye ismi: tehlikeli madde değil

Nakliye şekli: her türlü taşımacılık sistemi uygundur.

MEVZUAT BİLGİSİ

SARA 311/312: akut :evet kronik: hayır alev: hayır

DSL#: evet

DİĞER BİLGİLER

NFPA Ratings: sağlık: 1 yangınlık: 0 Reaktivite: 0

EK-3 Reaksiyon İçin Optimum Nokta Hesabı

SÜPERKRİTİK METANOL İLE YAPILAN REAKSİYON OPTİMUM NOKTA HESABI

$$r1 := 0 \quad r2 := 0 \quad r3 := 0$$

Given

$$-1 \leq r1 \leq 1$$

$$-1 \leq r2 \leq 1$$

$$-1 \leq r3 \leq 1$$

$$f2(r1, r2, r3) := 62.92 + 2.74r1 + 1.19r2 - 2.2 \cdot r1 \cdot r2 + 1.42r1 \cdot r3 - 4.05r1 \cdot r1 - 1.89r2 \cdot r2$$

$$\text{Maximize}(f2, r1, r2, r3) = \begin{pmatrix} 0.508 \\ 0.019 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Given

$$r1 := 0.508$$

$$r2 := 0.019$$

$$r3 := 1$$

$$B := 62.92 + 2.74r1 + 1.19r2 - 2.2 \cdot r1 \cdot r2 + 1.42r1 \cdot r3 - 4.05r1 \cdot r1 - 1.89r2 \cdot r2$$

$$B = 63.989 \quad \text{olası FAME}$$

EK-4 Faz Dengesi Hesaplamaları İçin Teorik Yaklaşım

Süperkritik koşullarda çözünen maddenin sıvı olması durumunda, kritik noktanın altında, çözücü ve çözünen madde arasında bir faz dengesi bulunurken, kritik nokta üzerinde çözücü yoğunluğundaki ani değişimden kaynaklanan tam anlamıyla tek bir faz meydana gelir. Dolayısıyla, kullanılan hal eşitlikleri kritik nokta altında iyi sonuç verirken, kritik nokta üzerinde ise iyi sonuç vermeyebilir.

Gaz-sıvı karışımları için faz dengesi hesaplamaları,

$$\hat{f}_i^{\text{sıvı}}(T, P, x_i) = \hat{f}_i^{\text{buh}}(T, P, y_i) \quad (\text{EK4.1})$$

$$\hat{\phi}_i^{\text{sıvı}} P x_i = \hat{\phi}_i^{\text{buh}} P y_i \quad \text{veya} \quad \hat{\phi}_i^{\text{sıvı}} x_i = \hat{\phi}_i^{\text{buh}} y_i \quad (\text{EK4.2})$$

eşitlikleri ile gerçekleştirilir (Sandler,1989). Buradan, çözünen madde ve CO₂'in gaz ve sıvı fazlarındaki bileşimleri hesaplanır. Eşitlik (1) ve (2)'de; $\hat{f}_i^{\text{sıvı}}$ ve \hat{f}_i^{buh} sırasıyla i bileşeninin sıvı ve buhar fugasitesini; $\hat{\phi}_i^{\text{sıvı}}$ ve $\hat{\phi}_i^{\text{buh}}$, sırasıyla i bileşeninin sıvı ve buhar fazı fugasite katsayısını; x_i ve y_i , sırasıyla i bileşeninin sıvı ve buhar fazı mol kesrini; T, sıcaklığı; P, basıncı ifade etmektedir.

Gaz-katı karışımlarında ise katı fazda CO₂'in çözünmediği kabul edilir ve katının CO₂ içindeki çözünürlüğü aşağıdaki ifade ile tanımlanır (Sheng vd., 1992):

$$f_2^{\text{katı}}(T, P) = \hat{f}_2^{\text{scf}}(T, P) \quad (\text{EK4.3})$$

$$f_2^{\text{katı}} = P_2^{\text{doy}} \phi_2^{\text{doy}} \exp \left[\int_{P_2^{\text{doy}}}^P \left(\frac{v_2^{\text{katı}}}{RT} \right) dP \right] \quad (\text{EK4.4})$$

$$\hat{f}_2^{\text{scf}} = y_2 \hat{\phi}_2^{\text{scf}} P \quad (\text{EK4.5})$$

$$y_2 = \frac{P_2^{\text{doy}} \phi_2^{\text{doy}} \exp \left[\int_{P_2^{\text{doy}}}^P \left(\frac{v_2^{\text{katı}}}{RT} \right) dP \right]}{\hat{\phi}_2^{\text{scf}} P} \quad (\text{EK4.6})$$

(6.3)-(6.6) eşitliklerinde; $f_2^{\text{katı}}$ ve \hat{f}_2^{scf} , katı maddenin katı haldeki ve süperkritik fazdaki fugasitelerini; ϕ_2^{doy} , katı maddenin doygun buhar fugasite katsayısını; $\hat{\phi}_2^{\text{scf}}$, katı maddenin süperkritik fazdaki fugasite katsayısını; P_2^{doy} , katı maddenin doygun buhar basıncını; $v_2^{\text{katı}}$, katı maddenin molar hacmini; y_2 , katı maddenin buhar fazında çözünmüş mol kesrini, R, gaz sabitini, P ve T, sırasıyla sistem basıncı ve sıcaklığını göstermektedir.

Hal eşitlikleri, basınç (P), sıcaklık (T) ve hacim (V) arasındaki ilişkiyi veren birkaç sabit içeren basit cebirsel ifadelerdir. Benedict-Webb-Rubin eşitliği bilinen ilk hal eşitliklerinden biridir (King ve Catchpole, 1993). Diğer geliştirilen eşitlikler Van der Waals kuramının ilkelerini temel alır ve genellikle çekme ve itme terimlerini içerirler. Van der Waals eşitliğini içeren yarı ampirik modeller (Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson) ise aynı itme terimini içerirken çekme için farklı terimlere sahiptir (Stahl vd., 1988).

Bu çalışmada, karışımların fugasite katsayılarının hesabında Van der Waals karışım kuralı kullanılarak orijinal Peng-Robinson hal eşitliğinden (PR-EOS) (Peng ve Robinson, 1976) yararlanılmıştır:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (\text{EK4.7})$$

Burada; V , molar hacmi; $a(T)$, sıcaklığa bağlı hal eşitliği sabitini; b , hal eşitliği sabitini göstermektedir. Bu ifade aşağıdaki gibi yazılabilir ;

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (\text{EK4.8})$$

Burada; Z , sıkıştırılabilirlik faktörüdür ve A ve B değerleri aşağıda verildiği gibi tanımlanır:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (\text{EK4.9})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{EK4.10})$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (\text{EK4.11})$$

Her bileşene ait $a(T_c)$ ve $b(T_c)$ şöyle bulunur :

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad (\text{EK4.12})$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{EK4.13})$$

Bu eşitliklerde; T_c ve P_c , sırasıyla saf bir maddenin kritik sıcaklığını ve kritik basıncını göstermektedir.

(6.7) eşitliğindeki $a(T)$ ve b aşağıdaki gibi bulunur. Burada $a(T)$ sıcaklığın bir fonksiyonudur.

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (\text{EK4.14})$$

$$b = b(T_c) \quad (\text{EK4.15})$$

Eşitlik (14)'de boyutsuz bir sabit olan $\alpha(T_r, \omega)$ indirgenmiş sıcaklık ve merkezsizlik faktörünün (ω) bir fonksiyonu olarak şöyle verilir:

$$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa(1 - T_r^{1/2}) \quad (\text{EK4.16})$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.2692\omega^2 \quad (\text{EK4.17})$$

Bütün bu parametreler hesaplanarak Eşitlik (6.8)'den sıkıştırılabilirlik faktörü Z hesaplanır. Bu eşitliğin doğal olarak üç kökü bulunur. Bunlardan biri sanal, diğer ikisi gerçek pozitif köktür. Köklerden küçük olanı sıvı faza, büyük olanı da buhar fazına karşılık gelir.

Termodinamik açıdan saf bir maddenin fugasite katsayısı PR-EOS için aşağıdaki gibi bulunur

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right) \quad (\text{EK4.18})$$

Burada; ϕ , fugasite katsayısıdır ve fugasitenin basınca oranını göstermektedir.

Eğer birden fazla maddenin karışımı söz konusu ise, karışımdaki herhangi bir bileşenin fugasite katsayısı şöyle ifade edilir:

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2\sum_i x_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln\left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right) \quad (\text{EK4.19})$$

Burada fugasite katsayısı $\hat{\phi}_k = \hat{f}_k / x_k P$ şeklinde ifade edilir ve k alt sembolü, karışımdaki herhangi bir bileşeni gösterir. İkili ve üçlü karışımlarda karışıma ait a ve b değerleri karışım kurallarıyla belirlenir:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (\text{EK4.20})$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{EK4.21})$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad (\text{EK4.22})$$

Burada, k_{ij} , i ve j bileşenleri arasındaki ikili etkileşim parametresidir ve 0 alınmıştır.

EK-5 Ekstraktta SQ Miktarı İçin Optimum Nokta Hesabı

$$x1 := 0 \quad x2 := 0 \quad x3 := 0$$

Given

$$-1.68 \leq x1 \leq 1.68$$

$$-1.68 \leq x2 \leq 1.68$$

$$-1.68 \leq x3 \leq 1.68$$

$$f1(x1, x2, x3) := 71.64 - 9.16x1 + 12.02x2 + 22.35x1 \cdot x2 - 15.8x1 \cdot x1 - 14.82x2 \cdot x2$$

$$\text{Maximize}(f1, x1, x2, x3) = \begin{pmatrix} -0.01 \\ 0.4 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Given

$$x1 := -0.01 \quad x2 := 0.4 \quad x3 := 0$$

$$a := 71.64 - 9.16x1 + 12.02x2 + 22.35x1 \cdot x2 - 15.8x1 \cdot x1 - 14.82x2 \cdot x2$$

$$a = 74.08 \quad \text{olası SQ}$$

EK-6 Rafinatta FAME Miktarı İçin Optimum Nokta Hesabı

$$x_1 := 0 \quad x_2 := 0 \quad x_3 := 0$$

Given

$$-1.68 \leq x_1 \leq 1.68$$

$$-1.68 \leq x_2 \leq 1.68$$

$$-1.68 \leq x_3 \leq 1.68$$

$$f(x_1, x_2, x_3) := 76.5 - 10.66x_1 + 6.62x_2 + 4.76x_1 \cdot x_2$$

$$\text{Maximize } f(x_1, x_2, x_3) = \begin{pmatrix} -1.68 \\ -1.68 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Given

$$x_1 := -1.68$$

$$x_2 := -1.68$$

$$x_3 := 0$$

$$a := 76.5 - 10.66x_1 + 6.62x_2 + 4.76x_1 \cdot x_2$$

$$a = 96.722 \quad \text{olası FAME}$$

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 21.02.1983

Doğum yeri Ankara

Lise 1997-2001 Ayrancı Süper Lisesi

Lisans 2001-2007 Gazi Üniversitesi
Mühendislik-Mimarlık Fakültesi.
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2008- 2010 Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

2007-2008 Temiz Enerji Araştırma
ve Uygulama Merkezi
Gazi Üniversitesi