

SÜPERKRİTİK ETANOL VE 2-PROPANOL ORTAMINDA Pt/Al₂O₃ KATALİZÖRÜ KULLANILARAK PORTAKAL KABUĞU YAĞINDAN p-SİMEN ÜRETİMİ

Emre Yılmazoğlu^{1,a}, Özge Selçuk², Mesut Akgün²

1. İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye
2. Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye
a. Sorumlu yazar e-posta: emre.yilmazoglu@istanbul.edu.tr

Özet: Türkiye, dünya narenciye üretiminde 10. sırada yer almaktadır. Ülkemizde en çok üretilen narenciye türü olan portakalın 2011 yılı verilerine göre 1,730,146 tonluk üretiminin ancak 356,892 tonu ihraç edilebilmiştir. Geri kalanı ülke içinde sofralık olarak ve meyve suyu fabrikalarında suyunun çıkarılması suretiyle meyve suyu olarak değerlendirilmektedir. Ancak çok değerli kimyasallar içeren portakal kabuğunun büyük bir kısmı değerlendirilmeyerek çöpe gitmektedir. Esansiyel yağ ve esans adlarıyla da bilinen uçucu yağlar bitkilerin belirli bölgelerindeki özel hücrelerde üretilebileceği gibi bazen bitkinin tüm dokularında da üretilebilir. Bitkisel kaynaklardan uçucu yağların eldesi konusunda çok eski zamanlardan beri çalışılmaktadır. Destilasyon, geleneksel ya da modern ekstraksiyon uygulamalarının yanı sıra soğuk veya sıcak pres uygulamalarıyla da uçucu yağ üretimi gerçekleştirilebilir. Diğer taraftan, ülkemiz parfümeri ve gıda katkı maddesi olarak yurt dışından soğuk pres yöntemiyle elde edilmiş portakal kabuğu uçucu yağı satın almaktadır. Portakal kabuğu uçucu yağı içerisinde katma değeri yüksek birçok bileşik bulunmaktadır. Bunlar, portakalın has tadını veren oksijenli bileşiklerdir. Ancak, portakal kabuğu uçucu yağının %90-95 kısmını bir terpen olan limonen oluşturmaktadır. Bu çalışmada, soğuk pres yöntemiyle elde edilmiş portakal kabuğu uçucu yağı içerisindeki limonenin, süperkritik etanol ve 2-propanol ortamlarında katalitik dönüşümüyle değerli bileşiklerin üretimi hedeflenmektedir. Pt/Al₂O₃ katalizörü eşliğinde boru tipi reaktörde yapılan denemelerde sıcaklığın, basıncın ve reaksiyon süresinin verime etkisi incelenmiştir.

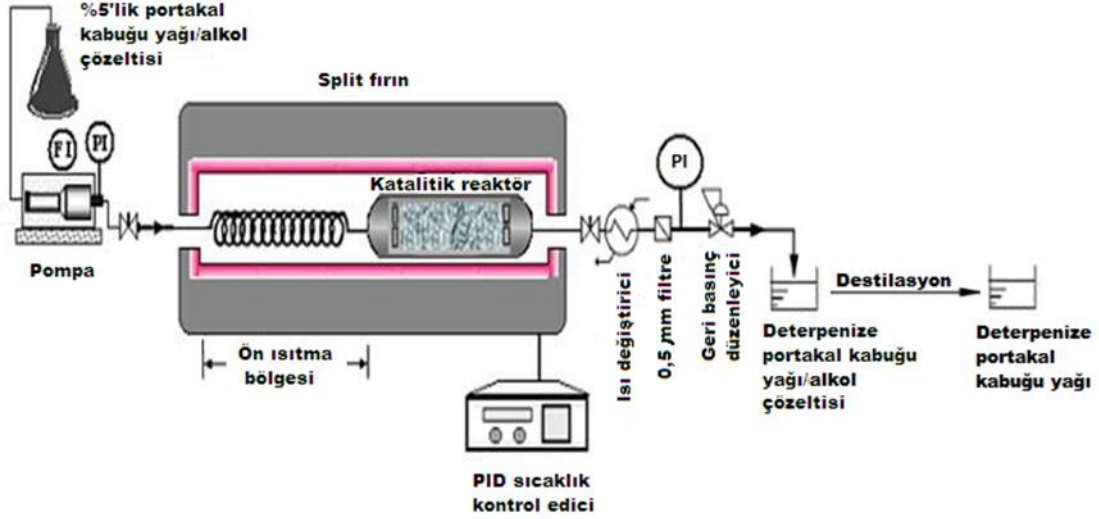
Anahtar Kelimeler: Portakal kabuğu uçucu yağı, Süperkritik etanol, Süperkritik 2-propanol, Pt/Al₂O₃

1. GİRİŞ

Uçucu yağların her biri bileşimindeki maddeler ve bunların oranlarıyla kendilerine özgüdür. Bazılarında bir veya birkaç bileşik ağırlıklı olarak bulunurken bazılarında 100'ün üzerinde madde görülebilir [Yeşilbağ, 2007; Kılıç, 2008; Haşimi ve ark., 2014]. Renkleri genellikle açık olup özgül ağırlıkları da birbirine yakındır. Yoğunlukları bakımından uçucu yağlar, yağdan çok suya benzer [Başer ve ark., 1996]. Kolayca kristalleşebilir, su ile sürüklenebilir, çoğunlukla serbest hâlde ama bazen de glikozitler şeklinde bulunurlar [Yeşilbağ, 2007]. Kırılma indisleri genellikle yüksektir [Kılıç, 2008]. Uçucu yağlar diğer özelliklerinin yanında bileşenleriyle bunların miktarına bağlı olarak antiseptik, antibiyotik, antispazmodik, analjezik, bakterisid, antiviral, antimikotik, antiparazitik, insektisit, herbisit, fungusit, nematosit, antidepresan ve tansiyon düzenleyici özellik gösterir [Önenç ve Açıkgöz, 2005; Koçak ve Boyraz, 2006; Yeşilbağ 2007; Karik ve Öztürk, 2010; Basmacıoğlu-Malayoğlu ve ark., 2011].

Uçucu yağlar hidrokarbonlar, oksijenli hidrokarbonlar ve kükürt veya azot içeren bileşikler olarak üç bileşen sınıfına ayrılır. Uçucu kısım tüm yağın (ağ.) %90-95'i olup genellikle monoterpen ve seskiterpenler ile bunların oksijenli türevleri, alifatik aldehytlar, alkoller ve esterlerdir. Uçucu olmayan kısım ise %1-10 kadar olup hidrokarbonları, yağ asitlerini, steroller, karotenleri, vaksları, flavonoidleri içerir [Rao ve Pandey, 2007]. Oksijenli bileşenleri koku, tat ve terapötik etki bakımından daha üstündür [Basmacıoğlu-Malayoğlu ve ark., 2011; Başer ve ark., 1996].

Uçucu yağlar bitkilerin belli kısımlarında veya tüm dokularında üretilebilir. Üretim miktarı bitkiye göre %0.01-10 arasında değişebilir [Rao ve Pandey, 2007]. Romalılardan beri çeşitli yöntemlerle uçucu yağ üretimi gerçekleştirilirken bu amaçla günümüzde destilasyon ve ekstraksiyon uygulamalarıyla birlikte presleme yöntemi sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca süperkritik akışkan, mikrodalga, sıkıştırılmış çözücü ekstraksiyonları, katı-faz mikroekstraksiyonu gibi modern yöntemlerle de üretim yapılabilmektedir [Kılıç, 2008].



Şekil 1: Deney sisteminin şematik diyagramı (PI: Basınç göstergesi, FI: Debi göstergesi)

Dünyada portakal üretimi 2010/11 sezonundan beri 70 milyon tonu aşmıştır [FAO, 2012]. Ülkemiz portakal üretim miktarı bakımından ilk on ülke arasında yer almakta olup 2013/14 sezonunda ülkemizde 1.8 milyon tonluk üretim yapılmıştır [TÜİK, 2015]. Tüm dünyada üretilen portakalın yaklaşık %70'i sofralık olarak tüketilir veya meyve suyu ve marmelat gibi gıda ürünlerine işlenir. İşlenen miktarın %50-60'ı kabuk, zar, yağ keseciği, tohum ve çekirdek içeriğinden oluşan atıktır. Çevresel kısıtlamalar nedeniyle bu atığın geri dönüşümü gerekmektedir [Martın ve ark., 2010]. Bu atığın özellikle portakal kabuğu kısmı içerdiği uçucu yağ bakımından çok değerlidir. Kabuğun en üst tabakası olan flavododa dış yüzeye yakın ve rastgele dağılmış hâlde bulunan yağ kesecikleri 0.4-0.6 mm çapındadır ve bünyesinde portakal kabuğu uçucu yağını barındırır. 1 ton portakaldan ortalama 5.436 kg kabuk uçucu yağı çıkar ve bunun %90-95'i limonendir [Braddock ve ark., 1986].

Ülkemizde kuru portakal kabuğu 4 TL/100 g, portakal kabuğu yağı 12 TL/20 mg iken bu yağdan elde edilebilecek bazı özel kimyasalların değeri oldukça yüksektir [Yaman, 2012]. Dolayısıyla portakal kabuğu atığından üretilen uçucu yağın kimyasal dönüşümü yoluyla bazı bileşiklerin üretilmesi önemli bir katma değer yaratmaktadır. Bu dönüşümü gerçekle-

tirmenin etkili bir yolu süperkritik akışkanlardan yararlanmaktır. Birçok dönüşüm sürecinin çok daha kısa zamanda ve çok daha yüksek verimle gerçekleşmesini sağlayan süperkritik akışkanlar reaksiyon ortamına eşsiz özellikler kazandırır. Yoğunlukları ve difüzyiveleri sıvılarınkine, viskoziteleri gazlarınkine benzeyen süperkritik akışkanların çözme gücü ve seçiciliği çok küçük sıcaklık ve basınç ayarlarıyla denetlenebilir [Saito, 1995; Baiker, 1999; Yener, 2000; Erkonak, 2007; Arslan, 2010].

Buradan hareketle, bu çalışmanın konusu limonen ana bileşenine sahip portakal kabuğu uçucu yağının katalitik dönüşümüyle birçok değerli bileşiğin üretiminde kullanıldığından yüksek öneme sahip p-simen bileşiğinin elde edilmesi olarak belirlenmiştir. Süperkritik akışkan olarak etanol ve 2-propanol kullanılarak Pt/Al₂O₃ katalizörü eşliğinde gerçekleşen dönüşüm reaksiyonuna sıcaklığın, basıncın ve reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Portakal kabuğu yağından p-simen üretimi, Şekil 1'de şematik olarak gösterilen dolgulu yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör düzeneği PID kontrollü bir fırın (Protherm) içine yerleştirilmiş, içinde Pt/Al₂O₃ katalizörünün olduğu paslanmaz çelik reaktör (10 cm x 2 cm Ø) ve ön ısıtma hattından

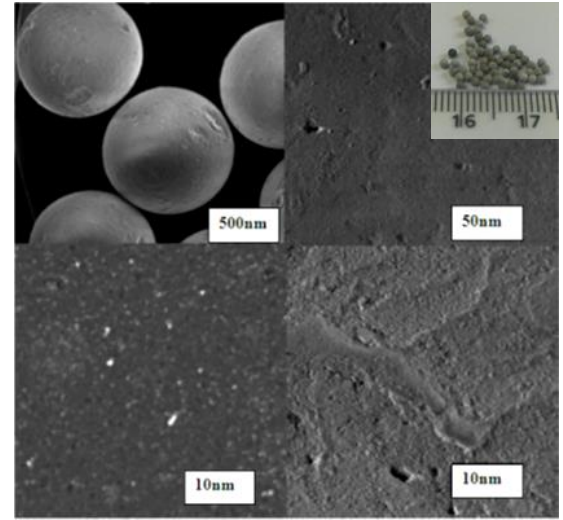
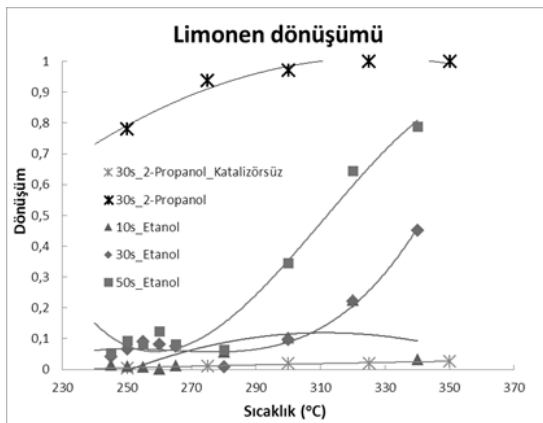
(50 cm x 4.35 mm Ø) oluşmaktadır. Süperkritik akışkan olarak etanol (Tc: 240.7°C; Pc: 6.137 MPa) ve 2-propanolün (Tc: 235.1°C; Pc: 4.762 MPa) kritik noktaları üzerindeki koşullarda çalışılmıştır. %5 portakal kabuğu uçucu yağı içeren alkol çözeltisi, bir yüksek basınç pompasıyla (Autoclave Engineers) fırın içindeki ön ısıtma kısmından geçerek reaktöre beslenmiş, reaktörden çıkan akım ise bir ısı değiştiricide hemen soğutulmuştur. Soğutulmuş akımın basıncı bir geri basınç regülatöründe (BPR) atmosfer basıncına düşürülerek ürün balon joje içinde biriktirilmiş, ardından vakumlu döner buharlaştırıcı ile alkolü uzaklaştırılarak reaksiyon sonucu elde edilen ürün çözeltisi konsantre hâle getirilmiştir. Sistem basıncı BPR yardımıyla istenen değerde tutulmuştur.

Elde edilen ürün çözeltisi, içeriğinin belirlenmesi amacıyla Gaz kromatografi-Kütle spektrometresi ile (GC-MS, Agilent 7890A-5975C XL) analiz edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneyler süperkritik etanol için 65 bar sabit basınçta, 10, 30, 50 s reaksiyon süresi ve 245-340°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilirken süperkritik 2-propanol için ise 53.3 bar sabit basınçta, 10, 20, 30, 40, 50 s reaksiyon süresi ve 250-350°C sıcaklık aralığında yürütülmüştür.

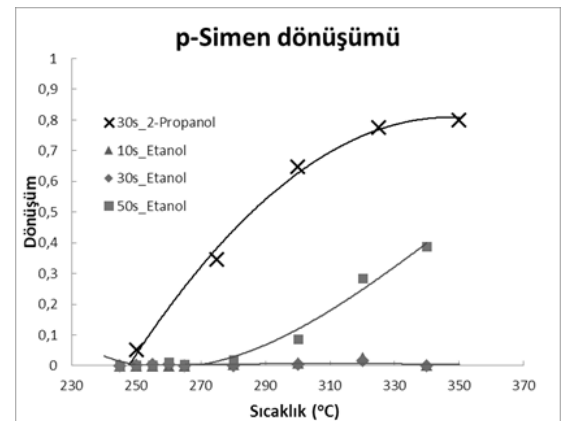
Katalitik etkisi incelenen Pt/Al₂O₃ bileşiğinin analizi sonucu bileşimi (ağ.)



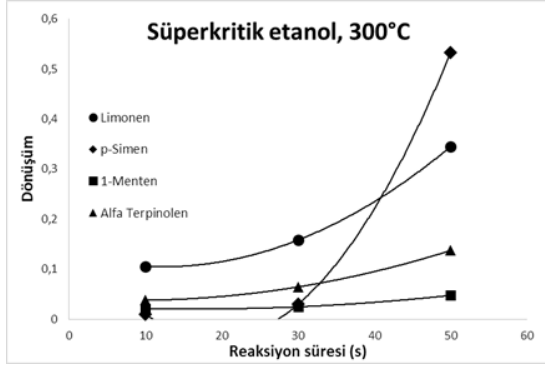
Şekil 2: Pt/Al₂O₃ katalizörünün yüzey SEM görüntüleri

%41.19 Pt, (ağ.) %55.86 Al ve (ağ.) %2.95 O olarak bulunmuştur. Katalizör yüzeyine ait SEM görüntüleri Şekil 2’de verilmiştir.

Şekil 3a, süperkritik çözücü olarak etanol ve 2-propanol kullanıldığında sıcaklığa bağlı olarak limonen dönüşümünü göstermektedir. Şekil 3b ise aynı durumda p-simen oluşumunu vermektedir. Buna göre, limonenin süperkritik etanolde dönüşümünün düşük reaksiyon sürelerinde pek gerçekleşmediği, buna karşılık artan sürenin dönüşümü önemli oranda arttırdığı ve 50 s süren reaksiyon boyunca özellikle reaksiyon sıcaklığı 250°C’den 340°C’ye doğru arttırıldığında dönüşüm oranının %10’dan %80 civarına yaklaştığı görülmektedir. Diğer yandan, çözücü



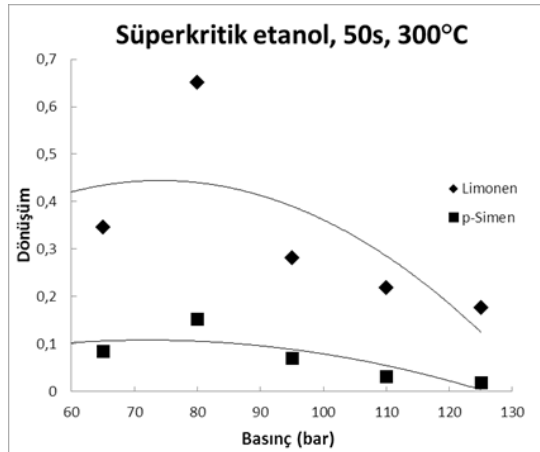
Şekil 3: Farklı süperkritik çözücüler ve reaksiyon sürelerinde a) limonen dönüşümünün ve b) p-simen üretiminin sıcaklığa bağlı değişimi



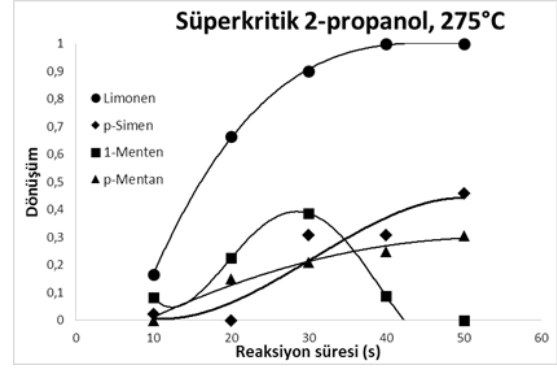
Şekil 4: Süperkritik etanolde gerçekleşen reaksiyona sürenin etkisi

olarak süperkritik 2-propanol kullanıldığında 30 s'lik reaksiyon 250°C'de gerçekleştirildiğinde bile dönüşüm oranının %78 olduğu görülmüştür. Sıcaklık 350°C'ye çıktığında dönüşüm oranı %100'e ulaşmıştır. Aynı grafik üzerinde katalizör kullanımının etkisi daha net görülmektedir. Katalizör kullanılmadığında uçucu yağın içeriğinde herhangi bir değişim gözlenmediği hâlde hangi sıcaklıkta olursa olsun Pt/Al₂O₃ katalizör limonenin parçalanmasını sağlamıştır. Yine süperkritik etanol ortamında p-simen oluşumu ancak yüksek süre ve sıcaklıklarda gerçekleşirken 2-propanol aynı dönüşümü daha düşük süre ve sıcaklıklarda sağlamıştır.

Şekil 4 ve 5'te reaksiyon süresinin dönüşüme etkisi daha net görülmektedir. Şekil 4'te süperkritik etanol ortamında reaksiyon süresinin dönüşüme etkisiyle birlikte oluşan başlıca bileşikler izlenebilmektedir. Buna göre, reaksiyon süresi dönüşümü artırırken p-



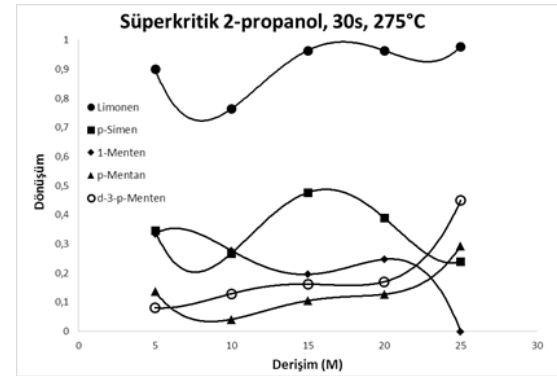
Şekil 6: Süperkritik etanolde gerçekleşen izotermal reaksiyona basıncın etkisi



Şekil 5: Süperkritik 2-propanolde gerçekleşen reaksiyona sürenin etkisi

simen oluşumu 300°C koşullarında ancak 50 s reaksiyon süresinde mümkündür. Oluşan yan ürünler ise 1-mentan ve alfa terpinolendir. Bu iki bileşik de organik kimyada hammadde olarak çok kullanılmaktadır. Ancak bu üretimin oldukça düşük kaldığı gözlenmektedir. Süperkritik 2-propanol ortamında ise Şekil 5'te görüldüğü gibi önemli miktarda yan ürün oluşmaktadır. Bu durumda limonenin daha kararsız davrandığı, 20 s'de bile dönüşümün yarıyı geçtiği ancak p-simen seçiciliğinin süperkritik etanolde olduğu gibi ancak yüksek sürelerde kendini gösterdiği anlaşılmıştır. Burada 1-mentenin bir ara bileşik olduğu, artan sürenin en azından 50 s'ye kadar p-mentan oluşumunu da baskıladığı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak büyük bir molekül olan limonen sıcaklık ve buna maruz kaldığı süre arttıkça daha fazla parçalanmaktadır.

Basıncı ise reaksiyon üzerinde bunun tam tersi bir etki yapmaktadır. Denemeler sonucunda hem portakal kabuğu uçucu yağının duyuşal özelliklerinin bozulmadığı hem de p-simen



Şekil 7: Süperkritik 2-propanolde gerçekleşen reaksiyona derişimin etkisi

üretimi açısından yüksek verim sağlayan süperkritik etanol ortamında 50 s-300°C koşullarında yapılan basınç taramasında çok yüksek basınçların dönüşümü azalttığı belirlenmiştir. Şekil 6'da bu durum görülmektedir. Basıncın artırılmasıyla çözücünün çözme gücü düşmüş ve çözücü hammaddenin içeriğine etki etmemeye başlamıştır. Hem p-simen oluşumu azalmış hem de diğer ara ürünler oluşmamıştır. Dolayısıyla limonenin süperkritik etanolde parçalanması ve dönüşümü konusunda çalışıldığında P_c 'in biraz üzerinde (~80 bar) çalışılması önerilmektedir.

Yine aynı ilkeyle süperkritik propanolde 30 s-275°C koşullarında incelenmek üzere hacimce %5-25 arasında değişik derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır. Denemeler farklı derişimlerde farklı baş ürünler vermiştir. Genellikle p-simenin baskın olduğu ancak d-3-p-menten bileşiminin giderek arttığı ve %25'lik çözeltinin işlenmesinin ardından yaklaşık %45 dönüşüm oranına ulaştığı, p-simen miktarında ise azalma eğilimi olduğu ve %25'lik çözelti işlendiğinde %20 p-simen verimi alındığı anlaşılmıştır. Birbirine benzer ara ürünler olan bu kararsız bileşiklerin daha farklı reaksiyon süresi ve sıcaklıklarda daha farklı davranacağı kesindir. Ancak bu koşullarda p-simen üretimi için %15'lik derişim en verimli sonucu vermiştir.

4. SONUÇ

Tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde Pt/Al₂O₃ katalizörün limonenden p-simen eldesi için işlevsel olduğu, bu katalizörün ayrıca mentenil bileşiklerin üretimi için de kullanılabileceği, süperkritik çözücü olarak önemi saklı tutulmak üzere 2-propanole göre etanolün daha zayıf bir süperkritik ortam oluşturduğu, dönüşümün sıcaklık ve reaksiyon süresiyle artmakla birlikte yüksek basınçlarda düşük kaldığı, hammadde çözeltisinin derişiminin ürün bileşimini ve üründeki p-simen miktarını değiştirdiği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

Arslan, T., 2010. Tekstil Atıksularının Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırılması, Yıldız

Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Baiker, A., 1999. Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis, Chemical Reviews, 99 (2), 453.

Basmacıoğlu-Malayoğlu, H., Aktaş, B. ve Yeşil-Çeliktas, Ö., 2011. Bazı Bitki Türlerinden Elde Edilen Uçucu Yağların Toplam Fenol İçerikleri ve Antioksidan Aktiviteleri, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 48 (3), 211.

Başer, K. H. C., Kırimer, N., Özek, T., Beis, S. H., Kürçüoğlu, M., Azcan, N. ve Boydağ, İ., 1996. Aromatik Bitkilerden Uçucu Yağ Üretim ve Fraksiyonlama Teknolojilerinin Geliştirilmesi *Origanum* Uçucu Yağının Fraksiyonlanması, TÜBİTAK Proje No: TBAG 1330.

Erkonak, H., 2007. Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun Artırımı, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

FAO, 2012. CitrusFruit: Fresh and Processed Annual Statistics 2012, Food and Agriculture Organisation of the United Nations.

Haşimi, N., Tolan, V., Kızıl, S. ve Kılınç, E., 2014. Anason (*Pimpinella anisum* L.) ve Kimyon (*Cuminum cyminum* L.) Tohumlarının Uçucu Yağ Kompozisyonu ile Antimikrobiyal ve Antioksidan Özelliklerinin Belirlenmesi, Tarım Bilimleri Dergisi, 20, 19.

Karik, Ü. ve Öztürk, M., 2010. Uçucu Yağ Sektörünün Ulusal Ekonomimizdeki Yeri, Sorunları ve Çözüm Önerileri, alatarım, 9 (2), 30.

Kılıç, A., 2008. Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri, Bartın Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 10 (13), 37.

Koçak, R. ve Boyraz, B., 2006. Bazı Bitki Uçucu Yağlarının Fungisidal ve Fungistatik Etkileri, Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 20 (38), 76.

Martin, M. A., Siles, J. A., Chica, A. F. ve Martin, A., 2010. Biomethanization of Orange Peel Waste, Bioresource Technology, 101, 8993.

Önenç, S. S. ve Açıkgöz, Z., 2005. Aromatik Bitkilerin Hayvansal Ürünlerde Antioksidan Etkileri, Hayvansal Üretim, 46 (1), 50.

Rao, V. P. S. ve Pandey, D., 2007. Extraction of Essential Oil and Its Applications, Project Report on Extraction of Essential Oil and Its Applications, Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, Orissa, Hindistan.

Saito, S., 1995. Research Activities on Supercritical Fluid Science and Technology in Japan - A Review, The Journal of Supercritical Fluids, 8, 177.

TÜİK, 2015. 2013-2014 Bitkisel Ürün Denge Tabloları, Türkiye İstatistik Kurumu.

Yaman, K., 2012. Bitkisel Atıkların Değerlendirilmesi ve Ekonomik Önemi, Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 12 (2), 339.

Yener, M. E., 2000. Gıdaların ve Biyolojik Maddelerin Süperkritik Akışkanlarla İşlenmesi: 1. Ekstraksiyon, Fraksiyonasyon, Reaksiyon, Gıda, 25 (3), 203.

Yeşilbağ, D., 2007. Fitobiyotikler, Uludağ Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 26 (1-2), 33.