
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİNDE İLERİ ARAŞTIRMALAR

Dr. Öğr. Üyesi Mahmut UYAR

Enerji Sistemleri Mühendisliğinde İleri Araştırmalar

Dr. Öğr. Üyesi Mahmut UYAR

yaz
yayınları

2024

Enerji Sistemleri Mühendisliğinde İleri Araştırmalar

Yazar: Dr. Öğr. Üyesi Mahmut UYAR

© YAZ Yayınları

Bu kitabın her türlü yayın hakkı Yaz Yayınları'na aittir, tüm hakları saklıdır. Kitabın tamamı ya da bir kısmı 5846 sayılı Kanun'un hükümlerine göre, kitabı yayınlayan firmanın önceden izni alınmaksızın elektronik, mekanik, fotokopi ya da herhangi bir kayıt sistemiyle çoğaltılamaz, yayınlanamaz, depolanamaz.

E_ISBN 978-625-6171-55-8

Aralık 2024 – Afyonkarahisar

Dizgi/Mizanpaj: YAZ Yayınları

Kapak Tasarım: YAZ Yayınları

YAZ Yayınları. Yayıncı Sertifika No: 73086

M.İhtisas OSB Mah. 4A Cad. No:3/3
İscehisar/AFYONKARAHİSAR

www.yazyayinlari.com

yazyayinlari@gmail.com

info@yazyayinlari.com

İÇİNDEKİLER

**Investigation Of The Most Practical And Cost-Effective
Ffa Measurement Methods In Biodiesel Production1**

Mahmut UYAR

**Biyodizel Üretiminde Kullanılması Planlanan Bitkisel
Yağın, Serbest Yağ Asit Oranının En Uygun Maliyetli
Olarak Tespitinin 4 Farklı Yöntem Eşliğinde DeneySEL
Olarak Araştırılması 16**

Mahmut UYAR

"Bu kitapta yer alan bölümlerde kullanılan kaynakların, görüşlerin, bulguların, sonuçların, tablo, şekil, resim ve her türlü içeriğin sorumluluğu yazar veya yazarlarına ait olup ulusal ve uluslararası telif haklarına konu olabilecek mali ve hukuki sorumluluk da yazarlara aittir."

INVESTIGATION OF THE MOST PRACTICAL AND COST-EFFECTIVE FFA MEASUREMENT METHODS IN BIODIESEL PRODUCTION

Mahmut UYAR*

1. INTRODUCTION

Approximately 85% of the world's energy needs are met from fossil-based sources [1]. The indispensable source of the world energy market is crude oil. Crude oil is subjected to distillation at various temperatures to produce jet fuel, gasoline, diesel fuel, motor oil and fuel oil. With the decrease in the amount of reserves in crude oil wells, production costs are increasing day by day. The fact that the limited reserves around the world will soon be exhausted negatively affects the sectors that need energy directly or indirectly [2]. Automotive companies, which are preparing their 50 or 100 year ahead operational plans, are preparing for possible scenarios in the absence of crude oil. In 1892, Rudolf Diesel, a German engineer, designed an internal combustion engine to reduce Germany's dependence on crude oil. Initially, coal dust was used as fuel in this engine. Since coal dust left excessive ash in the combustion chamber, peanut oil was used in the same engine in the 1900s. As a result of the use of peanut oil without any chemical treatment, adhesion problems were encountered in the piston-gear area of the engine. As a result of these two problems, there was a return to fossil fuels, which were

* Dr. Öğr. Üyesi, Siirt Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Makine Programı, mahmutuyar@siirt.edu.tr, ORCID: 0000-0002-4981-393X.

economical and attractive in the conditions of that time. From 1892 until today, the internal combustion engine designed by Rudolf Diesel has been used for 132 years without any change in its general working construction. Although various modifications have been made to the auxiliary equipment of the engine, it is still used with the main operating fundamentals of the day it was invented in terms of body and cycle systematics. However, anticipating the depletion of fossil reserves, automobile manufacturers around the world have taken a revolutionary decision to abandon internal combustion engine designs and turn to designs with fully electric motor drive. In other words, the automotive industry is experiencing the biggest and most radical change since its inception. Within the framework of the state policies of countries such as the European Union, India and China, especially the European Union countries, declarations and announcements are being made that internal combustion private cars will not be allowed to enter the traffic after 2035. While the main reason for the approval of this comprehensive transformation in automobiles by various countries around the world is the depletion of crude oil resources, it is also aimed to minimize carbon emissions within the scope of environmental policies and the Paris Agreement. While this radical change and transformation is taking place in private automobiles, diesel fuel will be needed in heavy tonnage construction machines that have to work in harsh terrain conditions, and diesel generators used as an alternative against energy cuts in public and hospitals [3]. The fuel most similar to the characteristics of diesel fuel is biodiesel fuel [4]. Biodiesel can be produced from all oils that have a chemical bond structure containing hydrogen and carbon. However, the fact that oils can be sold at higher costs in the food sector and their high per liter unit prices limit their usability in the fuel sector. Due to high oil prices, used waste frying oils or oils that

have expired their shelf life and have become rancid are preferred for oils planned to be converted into biodiesel fuel [5]. However, waste vegetable oils and shelf-aged oils contain free fatty acids (FFA) in their chemical content over time due to the time they are exposed. This situation constitutes an obstacle to biodiesel production [6]. During the frying and shelf storage processes, the Oleic and Linoleic fatty acids in the chemical bond structure of the oils are separated from the triglycerides and become free, causing the base catalyzed biodiesel reaction to be negative. Before the biodiesel production process is established, it is necessary to determine the free fatty acid (FFA) ratio of the oil to be used in production in order to determine whether it is suitable for the transesterification reaction. It is known that if the FFA ratio in an oil sample is above 5%, glycerin and fatty acids are not broken down and free fatty acids cause the reaction to be unfavorable [7-8]. It is known that the FFA content in oils with high FFA content obtained as waste from animal food frying (fish, meatballs, etc.) and oils that have been on the shelf for a long time, have become bitter and have lost their usability as food is quite high. It is necessary to determine the FFA ratio in such oils and neutralize the FFA in the oil content [9]. The percentage determination of the FFA ratio of the oil to be used in biodiesel production is carried out by 4 different methods. After this determination, the detected FFA must be neutralized and the oil must be prepared for the transesterification reaction. The main purpose of this experimental study is to determine which method is more practical and economical in biodiesel production by determining the FFA ratios of waste vegetable oil used in fish frying process and oil samples that have expired their shelf life with 4 different methods.

2. FFA DETECTION METHODS

In the fields of food engineering, oil refinery facilities and biodiesel production factories, FFA measurements are performed periodically to determine the quality and usability of the oil sample. Spectroscopy, gas chromatography, spectrophotometric and titration methods are used for FFA measurements. It is useful to examine the analysis processes in these methods in detail.

2.1. Spectrophotometric Method

The amount of free fatty acids in the oil sample to be used in the determination of FFA is measured under UV light emitted by the following device. The device visualized in Figure 1 is considered to be in the category of high-cost devices.



Figure 1. Spectrophotometer used for FFA measurement

2.2. Gas Chromatography (GC)

In this method, it was found that it is a process used not only for the measurement of FFA but also for the detailed determination of the type and amount of other fatty acids. Gas chromatography is preferred for analysis requiring high accuracy. A schematic visualization of the reaction analysis by 3-step gas chromatography method is presented in Figure 2.

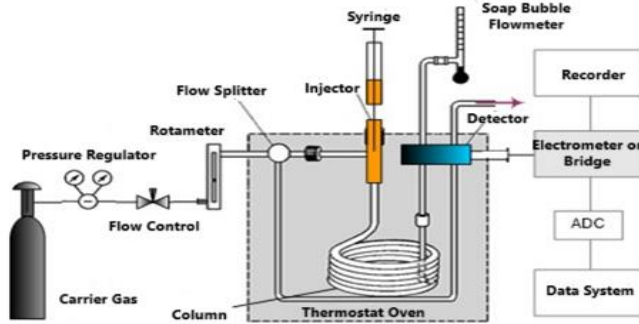


Figure 2. Gas Chromatography reaction scheme

2.3. Near-Infrared (NIR) Spectroscopy

The NIR Spectroscopy instrument is used for the determination of BSA of oil samples in large warehouses. The NIR instrument, visualized in Figure 3, is used not only for the measurement of FFA but also for the determination of fatty acid composition.



Figure 3. Near-Infrared (NIR) Spectroscopy Device

2.4. Titration Method

In this method, there is no need to use any device for the determination of the FFA ratio. The oil sample is determined by gradually adding 1/3 of phenol phthalein solution to the oil sample until the oil is saturated to pink. The determination of FFA by titration of NaOH salt and ethyl alcohol, the two most

inexpensive chemicals in the chemistry laboratory, with the oil sample is shown in Figure 4.



Figure 4. Titration process

3. EXPERIMENTAL STUDY

In this experimental study, it is aimed to determine which method is more practical and economical in biodiesel production by determining the FFA ratios of waste vegetable oil used in fish frying process and oil samples that have expired their shelf life with 4 different methods. For this purpose, firstly, the possible moisture in the oil was removed under pressure and at 72 °C without affecting the chemical structure of the oil with the evaporation device in Figure 5.



Figure 5. Removal of Moisture from Oils

FFA ratios of both oil samples were determined using spectrophotometric device, Gas Chromatography (GC) process, Near-Infrared (NIR) Spectroscopy device and titration methods. FFA ratios were determined in terms of oleic acid and the analysis results are presented in Table 1.

Table 1. FFA determinations before neutralization using 4 different methods

FFA RATIOS OF OLEIC ACID BEFORE NEUTRALIZATION				
Oil type	Spectrophotometric instrument (%)	Gas Chromatography (GC) process (%)	Near-Infrared Spectroscopy instrument (%)	Titration (%)
Waste Oil Sample	12,36	12,38	12,44	12,39

The FFA ratios of oils suitable for biodiesel production were determined using 4 different methods in the table above. In these 4 different methods, similar percentages of FFA ratios were determined.

In all analysis methods, the FFA ratio of waste vegetable oil was determined to be between 12.36% and 12.44%. When these values are evaluated as a whole, it is determined that 4 different methods can be used for biodiesel production. If the FFA ratio of an oil is above 5%, biodiesel cannot be produced without neutralizing the FFA in the chemical content of that oil. In our experimental study, it was determined that the average FFA ratio of the waste oil sample analyzed was 12.4%. It is necessary to neutralize the FFA in the oil and measure the FFA ratios again after this process.

3.1. Neutralization of Oil Samples

In the first FFA measurements, it was determined that the oils were not suitable for one-step biodiesel production. For this reason, the FFA in the oils was neutralized with the acidic reaction shown in Figure 6.



Figure 6. Neutralization reaction

When the images in Figure 7 are examined, it is observed that there is a partial darkening in the colors of the oils after neutralization. After neutralization, the physical and chemical properties of the oils purified from FFA were analyzed. In these analyses, it was understood that the color pigments in the oil content darkened to some extent due to the acid reaction. However, it was understood that it did not cause any negative effect on the chemical bond structure of the oil [10].

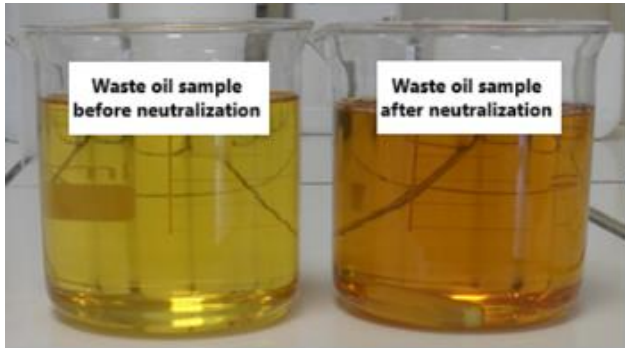


Figure 7. Physical condition of oils before and after neutralization

3.2. FFA measurements after neutralization

After the neutralization process of both oils was completed, FFA measurements were performed again with all 4 methods. The FFA analyses for each method were evaluated under headings.

3.2.1. Second measurement procedures by spectrophotometric method

The results of the measurements made with the Spectrophotometer Device before the neutralization reaction are given in Table.2. While the FFA ratio of the waste oil sample was determined as 12.36% before neutralization, this ratio decreased to 1.101% after neutralization.

Table 2. FFA measurement results by Spectrophotometric Method

MEASUREMENT VALUES BEFORE AND AFTER NEUTRALIZATION BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD (Oleic Acid)		
Oil type	Before Neutralization (%)	After Neutralization (%)
Waste Oil Sample	12,36	1,101

3.2.2. Second measurement results by Gas Chromatography (GC)

The results of 3-stage gas chromatography method are given in Table.3. While the FFA ratio of the waste oil sample was 12.38% before neutralization, this ratio decreased to 1.06% after neutralization.

Table 3. FFA measurement results by Gas Chromatography Method

MEASUREMENT VALUES BEFORE AND AFTER NEUTRALIZATION BY GAS CHROMATOGRAPHY (Oleic Acid)		
Oil type	Before Neutralization (%)	After Neutralization (%)
Waste Oil Sample	12,38	1.06

3.2.3. Second measurement results by Near-Infrared (NIR) Spectroscopy

The results of the measurements made with the NIR Device before the neutralization reaction are given in Table.4. While the FFA ratio of the waste oil sample was determined as 12.44% before neutralization, this ratio decreased to 1.02% after neutralization.

Table 4. FFA measurement results using NIR device

NEAR-INFRARED (NIR) SPECTROSCOPY MEASUREMENT VALUES BEFORE AND AFTER NEUTRALIZATION (Oleic Acid)		
Oil type	Before Neutralization (%)	After Neutralization (%)
Waste Oil Sample	12,44	1.02

3.2.4. Second measurement results by titration method

The oil sample should be proportionally determined by gradually adding 1/3 of the phenol phthalein solution to the oil sample until the oil is saturated with the added solution until the oil is saturated with pink[11]. The two most inexpensive chemicals of the chemistry laboratory, NaOH salt and ethyl alcohol, are used for the determination of FFA. When the image in Figure 8 taken during the experimental study is examined, FFA determination was calculated numerically over the proportional amount of solution at the moment when the oil was saturated pink.

While the FFA ratio of the waste oil sample was determined as 12.39% before neutralization by titration method, it was determined that this ratio was 1.01% after neutralization.



Figure 8. Detections in the titration process

Table 5. FFA measurement results by titration method

MEASUREMENT VALUES BEFORE AND AFTER NEUTRALIZATION BY TRITRATION METHOD (Oleic Acid)		
Oil type	Before Neutralization (%)	After Neutralization (%)
Waste Oil Sample	12,39	1,01

4. RESULTS

Free fatty acids (FFA-free fatty acids) refer to fatty acids that are not bound to the triglyceride structure in the structure of the oil and are free. While a high FFA content in oil is defined as an indicator of oil spoilage in the food sector, it indicates that a two-stage reaction should be applied in the biodiesel production sector. During the frying and shelf storage processes, the Oleic and Linoleic fatty acids in the chemical bond structure of the oils are separated from the triglycerides and become free, causing the base catalyzed biodiesel reaction to be negative. Due to the high per liter unit price of the oils that can be used as food in our kitchen, waste or shelf-expired oils are used in biodiesel production. These types of oils contain fatty acids that have been separated from their triglycerides and become free. Fatty acids that are separated from their triglycerides and become free are called FFA. Biodiesel production from oil samples with a FFA ratio above 5% requires a two-step reaction. In the design of the biodiesel production process, the determination of the FFA ratio is important in determining the amount of catalyst for the first step, the acidic reaction [12-13]. In the fields of food engineering, oil refinery plants and biodiesel production factories, FFA is measured at certain periods in order to determine the quality and usability of the oil sample. There are 4 different FFA measurement methods: Spectroscopy, Gas chromatography, Spectrophotometric and Titration. In the experimental study conducted in Siirt University Chemistry laboratory, the FFA ratio of 2 different oils was determined by 4 different methods. It was determined that high cost devices should be used in Spectroscopy and Spectrophotometer methods. In the gas chromatography method, it was determined that a 3-stage process setup was required. In the titration method, it was determined that the percentage determination of

FFA can be made by titrating NaOH salt and ethyl alcohol, the two most inexpensive chemicals in the chemistry laboratory, with the oil sample. The fact that the titration method does not require electrical energy and high-cost devices were considered as factors that make this method attractive. The similarity of the results obtained from the titration method with other FFA determination methods adds applicability to the method[14]. As a result, it was determined that the most economical and applicable method for biodiesel production enterprises is the titration method of FFA determination.

5. REFERENCES

- [1] <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook/emerging-trends.html>
- [2] Demirpolat, A. B., Uyar, M. M., & Arslanoğlu, H. (2024). Heat transfer with MgO nanofluid in laminar flow: experimental study and ANSYS modeling. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-8.
- [3] Uyar, M. M., Demirpolat, A. B., & Arslanoğlu, H. (2023). Investigation of performance and emission values of biodiesel fuels produced by adding ZnO nanoparticles as additives to waste sunflower and Köhnü grape seed oil. *Colloid and Polymer Science*, 301(6), 557-567.
- [4] Demirpolat, A. B., Uyar, M. M., & Arslanoğlu, H. (2022). Biodiesel Fuels Produced from Poppy and Canola Oils, Experimental Investigation of the Performance and Emission Values of the Samples Obtained by Adding New Types of Nanoparticles. *Petroleum Chemistry*, 62(4), 433-443.
- [5] Uyar, M. M., Çıtlak, A., & Demirpolat, A. B. (2024). Investigation of performance and emission values of new type of fuels obtained by adding MgO nanoparticles to biodiesel fuels produced from waste sunflower and cotton oil. *Industrial Crops and Products*, 222, 119712.
- [6] Keskin, A., 2005. Tall oil based biodiesel and fuel additive production and their effects on diesel engine performance, PhD Thesis, Gazi University Institute of Science and Technology, Ankara.
- [7] Gürü, M., Karakaya, U., Altıparmak, D. ve Alıcılar, A., 2002. Improvment of diesel fuel properties by using additives, *Energy Conversion & Management*, 43, 1021-1025.

- [8] Haas, M. J., Scott, K. M., Marmer, W. N., Foglia, T. A., “In situ Alkaline Transesterification: An Effective Method for the Production of Fatty Acid Esters from Vegetable Oils” *Journal of American Oil Chemists Society*, 81:1, 83-89, 2004.
- [9] J.M. Marchetti, A.F. Errazu, Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides, *Biomass and Bioenergy* 32, (2008), 892-895.
- [10] Varma, P., Otageri, J., & Kandasubramanian, B. (2024). Biodiesel from fats: Fatty acid feedstock as a circular economy solution. *International Journal of Green Energy*, 1-21.
- [11] Oyekunle, D. T., Gendy, E. A., Barasa, M., Oyekunle, D. O., Oni, B., & Tiong, S. K. (2024). Review on utilization of rubber seed oil for biodiesel production: Oil extraction, biodiesel conversion, merits, and challenges. *Cleaner Engineering and Technology*, 100773.
- [12] Altıparmak D., Keskin A., Koca A. And Gürü M., 2007. Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends, *Bioresource Technology*, 98, 241-246.
- [13] Naik, M., Meher, L.C., Naik, S.N. and Das, L.M., 2008. production of biodiesel from high free fatty acid karanja (*pongamia pinnata*) oil, *Biomass and Bioenergy*, 32, 354-357.
- [14] Rusdi, H. O., Kusumaningrum, I. K., Nareswari, T. J., Fauziah, P. N., Maharani, R. N., & Natasya, S. (2024). Separation and Determination of Free Fatty Acids in Corn Oil and Palm Oil by Liquid-Liquid Extraction and Acidi-Alkalimetric Titration. *Walisongo Journal of Chemistry*, 7(1), 98-106.

BİYODİZEL ÜRETİMİNDE KULLANILMASI PLANLANAN BİTKİSEL YAĞIN, SERBEST YAĞ ASİT ORANININ EN UYGUN MALİYETLİ OLARAK TESPİTİNİN 4 FARKLI YÖNTEM EŞLİĞİNDE DENEYSEL OLARAK ARAŞTIRILMASI

Mahmut UYAR*

1. GİRİŞ

Dünya genelindeki enerji gereksiniminin yaklaşık %85'i fosil bazlı kaynaklardan karşılanmaktadır [1]. Dünya enerji piyasasının vazgeçilmez kaynağı ham petroldür. Ham petrol çeşitli sıcaklık değerlerindeki damıtma işlemine tabi tutularak; jet yakıtı, benzin, dizel yakıt, motor yağı ve fueloil isimli yakıt türleri elde edilmektedir. Ham petrol kuyularındaki rezerv miktarının azalması ile beraber, üretim maliyetleri her geçen gün artmaktadır. Dünya genelindeki sınırlı rezervlerin yakın zamanda tükenecek olması, enerjiye dolaylı veya doğrudan ihtiyaç duyan sektörleri olumsuz etkilemektedir [2]. 50 veya 100 yıl sonraki faaliyet planı çalışmalarını hazırlayan otomotiv firmaları, ham petrolün yokluğundaki olası senaryolara karşı hazırlık yapmaktadır. 1892 yılında, Alman bir mühendis olan Rudolf Diesel tarafından, Almanya'nın ham petrole bağımlılığını azaltabilmek amacıyla içten yanmalı bir motor tasarlanmıştır. İlk zamanlarda bu motorda yakıt olarak kömür tozu kullanılmıştır. Kömür tozunun yanma odasında aşırı kül bırakması sebebiyle

* Dr. Öğr. Üyesi, Siirt Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Makine Programı, mahmutuyar@siirt.edu.tr, ORCID: 0000-0002-4981-393X.

aynı motorda 1900'lü yıllarda yer fıstığı yağı kullanılmıştır. Yer fıstığı yağının herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmadan kullanılmış olması neticesinde motorun piston-segman bölgesindeki yapışma sorunları ile karşılaşmıştır. Bu iki sorun neticesinde, o zamanın şartlarında ekonomik ve cazip olan fosil kaynaklı yakıtlara tekrar geri dönüş yapılmıştır. 1892 yılından, günümüze kadar ki periyotta, Rudolf Diesel tarafından tasarlanan içten yanmalı motor, 132 yıl boyunca genel çalışma konstrüksiyonunda herhangi bir değişiklik yapılmadan kullanılmıştır. Motorun yan yardımcı ekipmanlarında çeşitli modifikasyon işlemleri yapılmış olsa da gövde ve çevrim sistemi itibarıyla halen icat edildiği günkü ana çalışma temelleri ile kullanılmaktadır. Ancak fosil kaynaklı rezervlerin tükeneceğini ön gören dünya genelindeki otomobil üreticileri, devrim niteliğinde bir karar alarak içten yanmalı motor tasarımlarından vazgeçip tamamen elektrikli motor tahrikine sahip tasarımlara yönelmektedir. Daha farklı bir ifade ile otomotiv sektörü kurulduğu günden beri en büyük ve en köklü değişimi yaşamaktadır. Avrupa Birliği ülkeleri başta olmak üzere, Hindistan ve Çin gibi ülkelerinin devlet politikaları çerçevesinde, 2035 yılından sonra içten yanmalı hususi otomobillerin trafiğe çıkmasına izin verilmeyeceği yönünde bildiri ve duyuru yayınlamaktadır. Dünya genelindeki çeşitli ülkelerin, otomobillerdeki bu kapsamlı dönüşüme onay vermesinin ana sebebi, ham petrol kaynaklarının tükenmesi olarak gösterilirken, beraberinde çevreci politikalar ve Paris Anlaşması kapsamında karbon salınımının minimize edilmesi de amaçlanmaktadır. Hususi otomobillerde bu köklü değişim ve dönüşüm yaşanırken, zorlu arazi şartlarında çalışmak zorunda olan ağır tonajlı iş makineleri, kamu ve hastanelerdeki enerji kesintilerine karşı alternatif olarak kullanılan dizel jeneratörlerde, dizel yakıtı ihtiyaç duyulacaktır [3]. Dizel yakıtın karakteristik özelliklerine en benzer nitelikteki yakıt

biyodizel yakıtıdır [4]. Hidrojen ve karbon içerikli kimyasal bağ yapısına sahip olan tüm yağlardan biyodizel üretilebilmektedir. Ancak, yağların, gıda sektöründe daha yüksek maliyetlerde satılabilmesi ve litre birim fiyatlarının yüksek olması yakıt sektöründeki kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır. Yağ fiyatlarının yüksek olması sebebiyle, biyodizel yakıtına dönüştürülmesi planlanan yağlarda, kullanılmış atık kızarma yağları veya raf ömrünü doldurmuş ve acılaşmış yağlar tercih edilmektedir [5]. Ancak atık bitkisel yağlar ve raf ömrünü dolduran yağlar, maruz kaldıkları süre itibarıyla, zaman içerisinde kimyasal içeriğinde serbest yağ asidi (SYA) barındırmaktadır. Bu durum biyodizel üretimine engel teşkil etmektedir [6]. Kızartma ve rafta bekleme süreçlerinde, yağların kimyasal bağ yapısındaki Oleik ve Linoleik yağ asitlerinin trigliseritlerden ayrılarak serbest hale gelmesi, baz katalizörlü biyodizel reaksiyonunun olumsuz sonuçlanmasına neden olmaktadır. Biyodizel üretim prosesi oluşturulmadan önce, üretimde kullanılacak olan yağın, transesterifikasyon reaksiyonuna uygun olup olmadığının tespit edilebilmesi amacıyla serbest yağ asit (SYA) oranının belirlenmesi gerekmektedir. Bir yağ numunesindeki SYA oranı %5'in üzerinde olması durumunda gliserin ve yağ asitlerinin parçalanmadığı ve serbest halde bulunan yağ asitlerinin reaksiyonun olumsuz sonuçlanmasına sebebiyet verdiği bilinmektedir [7-8]. Hayvansal gıda kızartması yapan (balık, köfte vb) işletmelerden atık olarak temin edilen yüksek SYA içerikli yağlar ve uzunca bir süre rafta beklemiş, acılaşmış ve gıda olarak kullanılabilirliğini yitirmiş olan yağlardaki SYA oranının oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Bu tip yağlardaki SYA oranının tespit edilerek, yağ içeriğindeki SYA'nın nötrleştirilmesi gerekmektedir [9]. Biyodizel üretiminde kullanılacak olan yağın, SYA oranının yüzdesel tespiti 4 farklı yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Bu tespitin ardından tespit edilen SYA'nın nötrleştirilmesi ve yağın transesterifikasyon

reaksiyonuna hazırlanması gerekmektedir. Bu deneysel çalışmanın temel amacı, balık kızartma işleminde kullanılan atık bitkisel yağ ve raf ömrünü doldurmuş olan yağ numunelerinin SYA oranlarının 4 farklı yöntem ile tespit edilmesi ile beraber biyodizel üretiminde hangi yöntemin daha pratik ve ekonomik olduğunun tespit edilmesi amaçlanmaktadır.

2. SYA TESPİT YÖNTEMLERİ

Gıda mühendisliği alanlarında, yağ rafineri tesislerinde ve biyodizel üretim fabrikalarında yağ numunesinin kalitesinin ve kullanılabilirliğinin tespiti amacıyla belirli periyotlarda SYA ölçümü yapılmaktadır. SYA ölçümlerinde Spektroskopi, gaz kromatografisi, spektrofotometrik ve titrasyon olmak üzere 4 farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerdeki analiz işlemlerinin ayrıntılı olarak incelemekte fayda olmaktadır.

2.1. Spektrofotometrik Yöntem

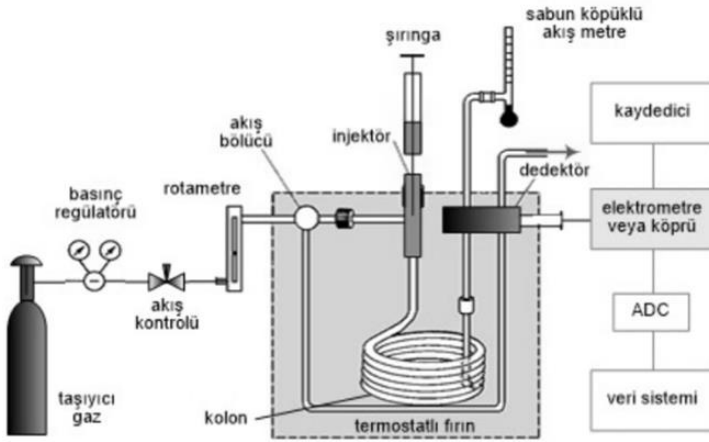
SYA tespitinde kullanılacak olan yağ numunesi örneğinde, serbest yağ asitlerinin miktarı aşağıdaki cihazın yaydığı UV ışığı altında ölçülmektedir. Şekil 1'de görseli sunulan cihaz yüksek maliyetli cihazlar kategorisinde değerlendirilmektedir.



Şekil 1. SYA Ölçümünde Kullanılan Spektrofotometre cihazı

2.2. Gaz Kromatografisi (GC)

Bu yöntemde sadece SYA ölçümü değil, aynı zamanda diğer yağ asitlerinin tür ve miktarının detaylı olarak belirlenmesi amacıyla kullanılan bir proses olduğu tespit edilmiştir. Gaz kromatografisi, yüksek doğruluk gerektiren analizlerde tercih edilmektedir. Şekil 2’deki 3 aşamalı gaz kromatografisi yöntemi ile yapılan reaksiyon analizinin şematik görseli sunulmuştur.



Şekil 2. Gaz Kromatografisi reaksiyon şeması

2.3. Near-Infrared (NIR) Spektroskopi

NIR Spektroskopi cihazı, büyük depolardaki yağ numunelerinin SYA tespitinde kullanılmaktadır. Şekil 3’de görseli sunulan NIR cihazı, sadece SYA ölçümü değil, aynı zamanda yağ asit kompozisyonunun tespitinde de kullanılmaktadır.



Şekil 3. Near-Infrared (NIR) Spektroskopi Cihazı

2.4. Titrasyon Yöntemi

Bu yöntemde, SYA oranının tespitinde, herhangi bir cihaz kullanılmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Yağ numunesinin, 1/3 oranındaki fenol ftalein çözeltisinin kademeli olarak yağ numunesine ilave edilmesiyle yağın pembeleşmeye doyana kadar ilave edilen çözelti ile tespiti yapılmaktadır. Kimya laboratuvarındaki en maliyetsiz iki kimyasal olan NaOH tuzu ve etil alkolün yağ numunesi ile titrasyonu şeklinde SYA tespiti şekil 4 ‘de görülmektedir.



Şekil 4. Titrasyon işlemi

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu deneysel çalışmada, balık kızartma işleminde kullanılan atık bitkisel yağ ve raf ömrünü doldurmuş olan yağ numunelerinin SYA oranlarının 4 farklı yöntem ile tespit edilmesi ile beraber biyodizel üretiminde hangi yöntemin daha pratik ve ekonomik olduğunun tespit edilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak Şekil.5'deki evaporasyon cihazı ile yağın kimyasal yapısını etkilemeden basınç altında ve 72 °C'de yağ içerisindeki olası nem uzaklaştırılmıştır.



Şekil 5. Yağlardaki Nemin Uzaklaştırılması

Spektrofotometrik cihazı, Gaz Kromatografisi (GC) prosesi, Near-Infrared (NIR) Spektroskopi cihazı ve titrasyon yöntemleri kullanılarak her iki yağ numunesinin SYA oranları tespit edilmiştir. SYA oranları oleik asit cinsinden tespit edilmiş olup analiz sonuçları Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. 4 farklı yöntem kullanılarak nötralleştirme öncesi SYA tespitleri

OLEİK ASİT CİNSİNDEN NÖTRALLEŞTİRME ÖNCESİ SYA ORANLARI				
Yağ türü	Spektrofotometrik cihazı (%)	Gaz Kromatografisi (GC) prosesi (%)	Near-Infrared Spektroskopi cihazı (%)	Titrasyon (%)
Atık bitkisel Yağ	12,47	12,49	12,55	12,5
Raf ömrünü doldurmuş yağ	9,43	9,51	9,57	9,5

Biyodizel üretimi için kullanılmaya uygun olan yağların SYA oranları yukarıdaki tabloda 4 farklı yöntem kullanılarak tespit edilmiştir. Bu 4 farklı yöntemde yüzdesel olarak benzer nitelikte SYA oranları tespiti yapılmıştır.

Tüm analiz yöntemlerinde, atık bitkisel yağın SYA oranı %12,47 ile %12,55 aralığında tespit edilirken, raf ömrünü dolduran yağın SYA oranı ise %9,43 ile %9,57 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Tespit edilen bu değerler bir bütün halinde değerlendirildiğinde, biyodizel üretimi için 4 farklı yönteminde kullanılabilir nitelikte olduğu tespit edilmiştir. Bir yağın SYA oranı %5'in üzerinde olması durumunda, o yağın kimyasal içeriğindeki SYA'nın nötralleştirilmesi yapılmadan biyodizel üretilmemektedir. Deneysel çalışmamızda analizi yapılan yağlardan; atık bitkisel yağın SYA oranının ortalama %12,5 oranında olduğu, raf ömrünü tamamlamış olan yağın ise %9,5 oranında olduğu tespit edilmiştir. Yağdaki SYA'nın nötralleştirilmesi ve bu işlemin ardından tekrar SYA oranlarının ölçülmesi gerekmektedir.

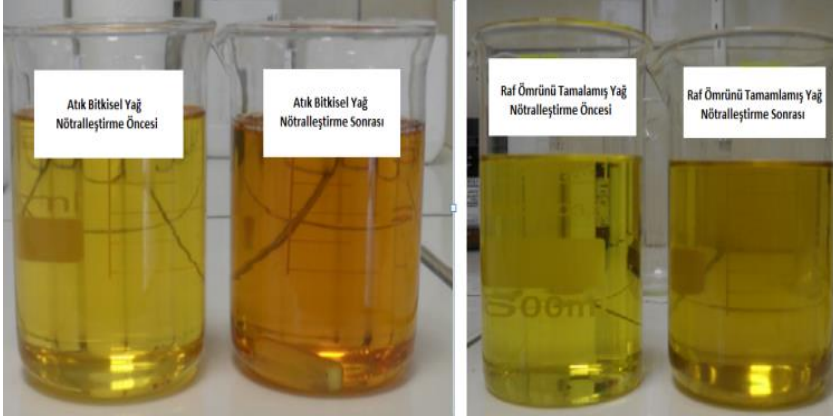
3.1. Yağ Numunelerinin Nötralleştirilmesi

İlk SYA ölçümlerinde, yağların tek aşamalı biyodizel üretimine uygun olmadığı tespit edilmiştir. Bu sebeple Şekil.6'da verilen görseldeki asidik reaksiyon ile yağlardaki SYA nötralleştirilmesi yapılmıştır.



Şekil 6. Nötralleştirme reaksiyonu

Şekil 7'deki görseller incelendiğinde nötralleştirilme sonrasında yağların renklerinde kısmi bir koyulaşma olduğu gözlemlenmiştir. Nötralleştirme sonrasında SYA'dan arındırılan yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri analiz edilmiştir. Yapılan bu analizlerde, yağ içeriğinde bulunan renk pigmentlerinin asit reaksiyonuna bağlı olarak bir miktar koyulaşmış olduğu anlaşılmıştır. Ancak, yağın kimyasal bağ yapısında herhangi bir olumsuz etkiye sebebiyet vermediği anlaşılmıştır[10].



Şekil 7. Nötrleştirme öncesi ve sonrası yağların fiziksel durumu

3.2. Nötrleştirme sonrsında SYA ölçümleri

Her iki yağın nötrleştirme işlemi tamamlandıktan sonra, her 4 yöntem ile tekrar SYA ölçümleri yapılmıştır. Her bir yöntemle ilişkin yapılan SYA analizleri başlıklar halinde değerlendirilmiştir.

3.2.1. Spektrofotometrik Yöntem ile ikinci ölçüm işlemleri

Nötrleştirme reaksiyonu öncesinde, Spektrofotometre Cihazı ile yapılan ölçüm sonuçları Tablo.2'de verilmiştir. Nötrleştirme öncesinde atık bitkisel yağın SYA oranı %12,47 olarak tespit edilirken, nötrleştirme sonrasında bu oranın %1.104'e kadar düştüğü tespit edilmiştir. Raf ömrünü doldurmuş olan yağın ise nötrleştirme öncesi %9,43 olan SYA oranının, yapılan nötrleştirme sonrasında % 0,934'e kadar düştüğü tespit edilmiştir.

Tablo 2. Spektrofotometrik Yöntem ile yapılan SYA ölçüm sonuçları

SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM İLE NÖTRALLEŞTİRME ÖNCESİ VE SONRASI ÖLÇÜM DEĞERLERİ (Oleik Asit Cinsinden)		
Yağ türü	Nötrleştirme Öncesi (%)	Nötrleştirme Sonrası (%)
Atık bitkisel Yağ	12,47	1,104
Raf ömrünü doldurmuş yağ	9,43	0,934

3.2.2. Gaz Kromatografisi (GC) ile ikinci ölçüm sonuçları

3 aşamalı gaz kromatografisi yöntemi ile yapılan ölçüm sonuçları Tablo.3'de verilmiştir. Nötrleştirme öncesinde atık bitkisel yağın SYA oranı %12,49 olarak tespit edilirken, nötrleştirme sonrasında bu oranın %1.10'e kadar düştüğü tespit edilmiştir. Raf ömrünü doldurmuş olan yağın ise nötrleştirme öncesi %9,51 olan SYA oranının, yapılan nötrleştirme sonrasında %0,92'e kadar düştüğü tespit edilmiştir.

Tablo 3. Gaz Kromatografisi Yöntemi ile yapılan SYA ölçüm sonuçları

GAZ KROMATOĞRAFİSİ YÖNTEM İLE NÖTRALLEŞTİRME ÖNCESİ VE SONRASI ÖLÇÜM DEĞERLERİ (Oleik Asit Cinsinden)		
Yağ türü	Nötrleştirme Öncesi (%)	Nötrleştirme Sonrası (%)
Atık bitkisel Yağ	12,49	1.10
Raf ömrünü doldurmuş yağ	9,51	0,92

3.2.3. Near-Infrared (NIR) Spektroskopi ile ikinci ölçüm sonuçları

Nötralleştirme reaksiyonu öncesinde, NIR Cihazı ile yapılan ölçüm sonuçları Tablo.2'de verilmiştir. Nötralleştirme öncesinde atık bitkisel yağın SYA oranı %12,55 olarak tespit edilirken, nötralleştirme sonrasında bu oranın %1.08'e kadar düştüğü tespit edilmiştir. Raf ömrünü doldurmuş olan yağın ise nötralleştirme öncesi %9,57 olan SYA oranının, yapılan nötralleştirme sonrasında % 0,915'e kadar düştüğü tespit edilmiştir.

Tablo 4. NIR cihazı kullanılarak yapılan SYA ölçüm sonuçları

NEAR-INFRARED (NIR) SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE NÖTRALLEŞTİRME ÖNCESİ VE SONRASI ÖLÇÜM DEĞERLERİ (Oleik Asit Cinsinden)		
Yağ türü	Nötralleştirme Öncesi (%)	Nötralleştirme Sonrası (%)
Atık bitkisel Yağ	12,55	1.08
Raf ömrünü doldurmuş yağ	9,57	0,915

3.2.4. Titrasyon Yöntemi ile ikinci ölçüm sonuçları

Yağ numunesinin, 1/3 oranındaki fenol ftalein çözeltisinin kademeli olarak yağ numunesine ilave edilmesiyle yağın pembeleşmeye doyana kadar ilave edilen çözelti ile oransal tespitinin yapılması gerekmektedir[11]. Kimya laboratuvarının en maliyetsiz iki kimyasalı olan NaOH tuzu ve etil alkol kullanılarak SYA tespiti yapılmaktadır. Deneysel çalışma esnasında çekilen Şekil.8'deki görsel incelendiğinde yağın pembeleşme duyduğu andaki oransal çözelti miktarı üzerinden SYA tespiti sayısal olarak hesaplanmıştır.

Titrasyon yöntemi ile nötralleştirme öncesinde atık bitkisel yağın SYA oranı %12,50 olarak tespit edilirken, nötralleştirme sonrasında bu oranın %1'e kadar düştüğü tespit edilmiştir. Raf ömrünü doldurmuş olan yağın ise nötralleştirme öncesi %9,50 olan SYA oranının, yapılan nötralleştirme sonrasında % 1,05'e kadar düştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 8. Titrasyon işlemindeki tespitler

Tablo 5. Titrasyon yöntemi ile yapılan SYA ölçüm sonuçları

TİTRASYON YÖNTEMİ İLE NÖTRALLEŞTİRME ÖNCESİ VE SONRASI ÖLÇÜM DEĞERLERİ (Oleik Asit Cinsinden)		
Yağ türü	Nötralleştirme Öncesi (%)	Nötralleştirme Sonrası (%)
Atık bitkisel Yağ	12,50	1,00
Raf ömrünü doldurmuş yağ	9,50	1,05

4. SONUÇ

Serbest yağ asitleri (FFA-free fatty acids), yağın yapısında trigliserit yapıya bağlı olmayan ve serbest halde bulunan yağ asitlerini ifade etmektedir. Yağın içeriğindeki SYA oranının yüksek olması, gıda sektöründe yağın bozulmasının bir göstergesi olarak tanımlanırken, biyodizel üretim sektöründe ise

iki aşamalı bir reaksiyonun uygulanması gerektiğine işaret etmektedir. Kızartma ve rafta bekleme süreçlerinde, yağların kimyasal bağ yapısındaki Oleik ve Linoleik yağ asitlerinin trigliseritlerden ayrılarak serbest hale gelmesi, baz katalizörlü biyodizel reaksiyonunun olumsuz sonuçlanmasına neden olmaktadır. Mutfağımızda gıda olarak kullanılma kabiliyeti olan yağların litre birim fiyatının yüksek olması sebebiyle biyodizel üretiminde atık veya raf ömrü tükenmiş yağlar kullanılmaktadır. Bu tip yağlar içeriğinde, trigliseritlerinden ayrılarak serbest hale gelmiş yağ asitleri barındırmaktadır. Trigliseritlerinden ayrılarak serbest hale gelen yağ asitlerine SYA denilmektedir. SYA oranı %5'in üzerinde olan yağ numuneleri ile biyodizel üretimi iki basamaklı bir reaksiyon gerektirmektedir. Biyodizel üretim prosesinin dizayn edilmesinde SYA oranının tespiti, birinci aşama olan asidik reaksiyonun katalizör miktarının tespitinde önemlidir[12-13]. Gıda mühendisliği alanlarında, yağ rafineri tesislerinde ve biyodizel üretim fabrikalarında yağ numunesinin kalitesinin ve kullanılabilirliğinin tespiti amacıyla belirli periyotlarda SYA ölçümü yapılmaktadır. Spektroskopi, Gaz kromatografisi, Spektrofotometrik ve Titrasyon olmak üzere 4 farklı SYA ölçüm yöntemi bulunmaktadır. Siirt Üniversitesi Kimya laboratuvarında yapılan deneysel çalışmada, 2 farklı yağın SYA oranı 4 farklı yöntem ile tespit edilmiştir. Spektroskopi ve Spektrofotometre yöntemlerinde yüksek maliyetli cihazların kullanılması gerektiği tespit edilmiştir. Gaz kromatografisi yönteminde, 3 aşamalı proses kurulumu gerektiği tespit edilmiştir. Titrasyon yönteminde ise kimya laboratuvarındaki en maliyetsiz iki kimyasal olan NaOH tuzu ve etil alkolün yağ numunesi ile titrasyonu şeklinde SYA'nın yüzdesel tayininin yapılabilirdiği tespit edilmiştir. Titrasyon yönteminde; elektrik enerjisine ve yüksek maliyetli cihazlara ihtiyaç duyulmaması bu yöntemi cazip kılan faktörler olarak değerlendirilmiştir. Diğer SYA tespit yöntemleri ile titrasyon

yönteminden elde edilen sonuçların benzerlik taşıması yönteme uygulanabilirlik özelliği katmaktadır[14]. Sonuç olarak, biyodizel üretimi yapan işletmeler için en ekonomik ve en uygulanabilir yöntemin SYA tespit yönteminin titrasyon yöntemi olduğu tespit edilmiştir.

5. KAYNAKÇA

- [1] <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook/emerging-trends.html>
- [2] Demirpolat, A. B., Uyar, M. M., & Arslanoğlu, H. (2024). Heat transfer with MgO nanofluid in laminar flow: experimental study and ANSYS modeling. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-8.
- [3] Uyar, M. M., Demirpolat, A. B., & Arslanoğlu, H. (2023). Investigation of performance and emission values of biodiesel fuels produced by adding ZnO nanoparticles as additives to waste sunflower and Köhnü grape seed oil. *Colloid and Polymer Science*, 301(6), 557-567.
- [4] Demirpolat, A. B., Uyar, M. M., & Arslanoğlu, H. (2022). Biodiesel Fuels Produced from Poppy and Canola Oils, Experimental Investigation of the Performance and Emission Values of the Samples Obtained by Adding New Types of Nanoparticles. *Petroleum Chemistry*, 62(4), 433-443.
- [5] Uyar, M. M., Çıtlak, A., & Demirpolat, A. B. (2024). Investigation of performance and emission values of new type of fuels obtained by adding MgO nanoparticles to biodiesel fuels produced from waste sunflower and cotton oil. *Industrial Crops and Products*, 222, 119712.
- [6] Keskin, A., 2005. Tall yağı esaslı biyodizel ve yakıt katkı maddesi üretimi ve bunların dizel motor performansı üzerindeki etkileri, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [7] Gürü, M., Karakaya, U., Altıparmak, D. ve Alıcılar, A., 2002. Improvment of diesel fuel properties by using additives, *Energy Conversion & Management*, 43, 1021-1025.

- [8] Haas, M. J., Scott, K. M., Marmer, W. N., Foglia, T. A., “In situ Alkaline Transesterification: An Effective Method for the Production of Fatty Acid Esters from Vegetable Oils” *Journal of American Oil Chemists Society*, 81:1, 83-89, 2004.
- [9] J.M. Marchetti, A.F. Errazu, Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides, *Biomass and Bioenergy* 32, (2008), 892-895.
- [10] Varma, P., Otageri, J., & Kandasubramanian, B. (2024). Biodiesel from fats: Fatty acid feedstock as a circular economy solution. *International Journal of Green Energy*, 1-21.
- [11] Oyekunle, D. T., Gendy, E. A., Barasa, M., Oyekunle, D. O., Oni, B., & Tiong, S. K. (2024). Review on utilization of rubber seed oil for biodiesel production: Oil extraction, biodiesel conversion, merits, and challenges. *Cleaner Engineering and Technology*, 100773.
- [12] Altıparmak D., Keskin A., Koca A. And Gürü M., 2007. Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends, *Bioresource Technology*, 98, 241-246.
- [13] Naik, M., Meher, L.C., Naik, S.N. and Das, L.M., 2008. production of biodiesel from high free fatty acid karanja (*pongamia pinnata*) oil, *Biomass and Bioenergy*, 32, 354-357.
- [14] Rusdi, H. O., Kusumaningrum, I. K., Nareswari, T. J., Fauziah, P. N., Maharani, R. N., & Natasya, S. (2024). Separation and Determination of Free Fatty Acids in Corn Oil and Palm Oil by Liquid-Liquid Extraction and Acid- Alkalimetric Titration. *Walisongo Journal of Chemistry*, 7(1), 98-106.

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİNDE İLERİ ARAŞTIRMALAR

yaz
yayınları

YAZ Yayınları
M.İhtisas OSB Mah. 4A Cad. No:3/3
İscehisar / AFYONKARAHİSAR
Tel : (0 531) 880 92 99
yazyayinlari@gmail.com • www.yazyayinlari.com