



**T.C.**  
**BATMAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YOSUN YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ**  
**VE BİR DİZEL MOTORUNDA ALTERNATİF**  
**YAKIT OLARAK KULLANILMASI**

**Fevzi YAŞAR**  
**DOKTORA TEZİ**  
**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Haziran-2016**  
**BATMAN**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Fevzi YAŞAR tarafından hazırlanan “Yosun yağından biyodizel üretimi ve bir dizel motorunda alternatif yakıt olarak kullanılması” adlı tez çalışması 18/05/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy-çokluğu ile Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği** Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Unvanı Adı SOYADI: Doç.Dr. Rasim BEHÇET .....

#### Danışman

Unvanı Adı SOYADI : Doç.Dr. Şehmus ALTUN .....

#### Üye

Unvanı Adı SOYADI :Doç.Dr.Zeki ARGUNHAN .....

#### Üye

Unvanı Adı SOYADI: Doç.Dr. Hüseyin AYDIN .....

#### Üye

Unvanı Adı SOYADI : Doç.Dr. Asım BALBAY .....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. M. Tahir NALBANTÇILAR  
Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Batman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Koordinatörlüğü tarafından **BTÜBAP-2015-Doktora-2** nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Fevzi YAŞAR

Tarih: 03.06.2016

## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

## YOSUN YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ VE BİR DİZEL MOTORUNDA ALTERNATİF YAKIT OLARAK KULLANILMASI

Fevzi YAŞAR

**Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç.Dr. Şehmus ALTUN**

**2016, 149 Sayfa**

#### **Jüri**

Doç.Dr. Şehmus ALTUN

Doç.Dr. Rasim BEHÇET

Doç.Dr. Asım BALBAY

Doç.Dr. Zeki ARGUNHAN

Doç.Dr. Hüseyin AYDIN

Bu çalışmada, yosun yağından transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel üretimi ve dizel motorlarda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Biyodizel üretimi için %5 termal su eklenmiş tatlı suda ve tam otomatik closed-loop sistem yüksek teknolojili piramit fotobiyoreaktörlerde yetiştirilen tek hücreli ve yağ üretimi için adapte edilmiş *Chlorella protothecoides* türü yosunlardan elde edilen yağ kullanılmış ve bu yağın düşük asit değerinden (0.22 mgKOH/gr) dolayı baz katalizörlü transesterifikasyon uygulanmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu için alkol olarak %99.7 saflıkta metil alkol ve katalizör olarak %99.9 saflıkta potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. Yosun yağından biyodizel üretiminde en uygun şartların belirlenmesi için laboratuvar ölçekli bir dizi ön deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde metil alkol/yağ molar oranı 6:1 olarak sabit tutulup katalizör miktarının (kütleli olarak yağın %0.5, %0.75 ve %1'i kadar KOH), reaksiyon sıcaklığının (60-70 °C) ve reaksiyon süresinin (60-100 dakika) metil ester verimi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda 6:1 metil alkol/yağ molar oranı, kütleli olarak yağın %0.75'i kadar KOH kullanımı, 68 °C reaksiyon sıcaklığı ve 80 dakikalık reaksiyon süreleri biyodizel üretimi için en uygun şartlar olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda %98.67 metil ester verimi elde edilmiş ve nihai biyodizel ürününün kinematik viskozite ile yoğunluk değerleri 4.491 mm<sup>2</sup>/s ve 881 kg/m<sup>3</sup> olarak ölçülmüştür. Üretilen biyodizelin fiziksel ve kimyasal analizleri sonucunda %96'nın üzerinde bir ester içeriğine sahip olduğu ve metanol, mono-, di- ve tri-gliserit ile serbest ve toplam gliserol içeriğinin EN 14214 ve ASTM 6751 biyodizel standartlarında

belirtilen maksimum değerlerin çok altında olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber viskozite, yoğunluk, parlama noktası, setan sayısı, asit değeri, kükürt ve su içeriği gibi özelliklerin belirtilen standartlar ile uyumlu olduğu grlmştir. Ayrıca üretilen biyodizelin standart yakıt özelliklerine sahip olmasının yanında yüksek setan sayısı (57.3) ve iyi soğuk filtre tıkanma noktası (-10 0C) gibi özellikleri onu önemli bir alternatif dizel motor yakıtı yapmaktadır. Biyodizel ve onun petrol kökenli dizel yakıtı ile hacimsel olarak %20 oranındaki karışımı dört zamanlı ve direkt püskürtmeli dizel motorunda sabit motor devir sayısında ve değişik motor yüklerinde alternatif yakıt olarak kullanılarak, yanma, performans ve egzoz emisyonları petrol kökenli dizel yakıtı ile karışılaştırılmal olarak incelenmiştir. Deneyler sonucunda, biyodizel ve karışım yakıtın özgül yakıt tkretiminde artış; efektif verimde ise dizel yakıtına göre hafif bir düşme olduğu gözlemlenmiştir. Biyodizel ve karışım yakıtın kullanılması ile dizel yakıtına göre biraz daha yüksek silindir gaz basıncı ve maksimum ısı salınımı elde edilmiştir. Emisyon testleri sonucunda, biyodizelin yanmamış hidrokarbon emisyonları ve duman koyuluğu değerlerinde önemli azalmalar sağladığı belirlenmiştir. Buna karşın NO<sub>x</sub> emisyonlarında artış grlmştir.

**Anahtar Kelimeler:** Yosun yağı, Transesterifikasyon, Biyodizel, Dizel motor, Egzoz emisyonları

## **ABSTRACT**

### **Ph.D THESIS**

## **BIODIESEL PRODUCTION FROM ALGAE OIL AND ITS USE IN A DIESEL ENGINE AS ALTERNATIVE FUEL**

**Fevzi YAŞAR**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
BATMAN UNIVERSITY**

**THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY  
IN MECHANICAL ENGINEERING**

**Advisor: Assoc. Prof.Dr. Şehmus ALTUN**

**2016, 149 Pages**

### **Jury**

Assoc.Prof.Dr. Şehmus ALTUN

Assoc.Prof.Dr. Rasim BEHÇET

Assoc. Prof.Dr. Asım BALBAY

Assoc. Prof.Dr. Zeki ARGUNHAN

Assoc. Prof.Dr. Hüseyin AYDIN

In this study, biodiesel production from algae oil via transesterification reaction and its use in diesel engines were investigated. To produce biodiesel, oil, obtained from single-cell and heterotrophic *Chlorella protothecoides* algae species adapted for oil production and grown in fresh water in which 5% thermal water is added and in which there is closed-loop full-automatic pyramid photo bioreactors, was used; and base-catalyzed transesterification was applied due to its low acid value. Methyl alcohol and potassium hydroxide (KOH) with purities of 98% and 99.9%, respectively, were used for transesterification of algae oil. A series of lab-scale preliminary experiments were carried out to determine the optimal transesterification conditions. In these experiments, molar ratio of methanol to oil was kept as 6:1 and the effects of the amount of catalyst (%0.5, %0.75 and %1 KOH of the oil by wt.), reaction temperature (60-70 °C) and time (60-100 minutes) on the methyl ester yield, kinematic viscosity and density values were studied. Consequently, the molar ratio of methanol to oil of 6:1, in the presence of 0.75 wt.% KOH of the oil as catalyst at 68 °C for 80 minutes, was agreed as the optimal transesterification conditions for producing algae oil methyl ester (biodiesel). Under these conditions, a 98.6% conversion rate of algae oil to fatty acid methyl esters efficiency was achieved, and kinematic viscosity and density of final biodiesel product were measured as 4.491 mm<sup>2</sup>/s and 881 kg/m<sup>3</sup>,

respectively. According to physico-chemical analyses of biodiesel produced, it was determined that it had an ester content higher than 96%, and the contents of methanol, mono-, di-, tri-glyceride and free and total glycerin were found to be below the limits specified by ASTM D6751 and EN 14214 standards. It was also found that fuel properties such as kinematic viscosity, density, flash point, cetane number, acid value, sulphur and water content agreed well with the standards. Furthermore, the fact that the biodiesel had a high cetane number (57.3) and low CFPP ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) besides standard fuel properties makes it a suitable alternative diesel fuel. The biodiesel and its blend with petroleum based diesel fuel in percentage of 20% (v/v) were tested in four-cylinder and direct injection diesel engine at constant engine speed and variable load conditions to assess the combustion, performance and exhaust emissions in comparison with petroleum based diesel fuel. From the experimental test results, it was observed that using biodiesel and blended fuel as fuel instead of petroleum diesel resulted in an increase in specific fuel consumption and in a slight reduction in efficiency. Also, a slightly higher peak cylinder pressure and heat release rate were obtained by using biodiesel and blended fuel in comparison with petroleum diesel. The results of exhaust emission tests showed the sharp reductions in total hydrocarbon emissions and smoke opacity, despite increasing in NO<sub>x</sub> emissions.

**Keywords:** Algae oil, Transesterification, Biodiesel, Diesel engine, Exhaust emissions

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde kullanımı giderek yaygınlaşan biyoyakıtlar, ülkelerin enerji arzına katkılar sağlamakta ve özellikle kırsal alanlarda biyoyakıt hammaddesi üretimini gerçekleştiren üreticilere alternatif gelir ve istihdam olanakları sağlamaktadır. Biyoyakıtlar arasında dizel motorlar için dikkate alınan en önemli alternatif yakıt biyodizeldir. Dünya genelinde kullanımı gün geçtikçe artan biyodizel, özellikle gıda fiyatlarındaki artış karşısında var olan kaynaklara dokunmadan ve tarım arazilerini kullanmadan, çevre dostu enerji kaynaklarından biri olan bazı yosun türlerinden üretimi ile ilgili çok kapsamlı çalışmalar yürütülmektedir. Yosun yağlarının biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılmaları ile hem biyodizel birim fiyatı petrol kökenli dizel yakıtı ile rekabet edebilir seviyelere çekilebilecek hem de ülkelerin enerji kaynakları çeşitlendirme ve enerjide dışa bağımlılıktan kurtulabilme olanağı sağlanmış olacaktır. Bununla birlikte; bu yağların potansiyeli, fiziksel-kimyasal özellikleri, biyodizel üretiminde kullanımları, motor performans, yanma ve egzoz emisyonlarına etkileri ile ilgili araştırmalar devam etmektedir.

Bu tez çalışmasının her aşamasında desteğini ve katkılarını eksik etmiyen başta tez danışmanım sayın Doç. Dr. Şehmus ALTUN'a, çalışma arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk ERTUĞRUL'a ve Arş. Gör. Mehmet Zerraki IŞIK'a çok teşekkür ederim. Ayrıca sayın Tez İzleme Komitesi üyelerine değerli görüşlerinden dolayı teşekkür ederim. Beni bugünlere getiren ve hayatım boyunca yanımda olan aileme, sevgisini, sabrını ve hoşgörüsünü benden esirgemeyen değerli eşim Yasemin BEZEK YAŞAR'a, çalışmalarım nedeniyle kendilerine yeteri kadar vakit ayıramadığım halde bunu yaşlarından beklenmeyen bir olgunlukla karşılayan kızım Elanur ve oğlum Mirza Alper'e çok teşekkür ederim.

Fevzi YAŞAR  
BATMAN-2016



# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiv
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Dünyada ve Ülkemizde Petrolün Durumu .....	4
1.2. Dünyada Biyodizel Üretimi ve Uygulamaları.....	8
1.3. Türkiye’de Biyodizel .....	10
1.4. Biyodizel Üretimi ve Özellikleri.....	11
1.4.1. Transesterifikasyon ile biyodizel üretiminde reaksiyon mekanizması .....	12
1.4.2. Transesterifikasyon reaksiyonu adımları .....	13
1.5. Biyodizel Üretimini Etkileyen Temel Faktörler .....	15
1.5.1. Serbest yağ asidi ve nemin etkisi.....	15
1.5.2. Katalizör türü ve derişiminin etkisi .....	15
1.5.3. Alkol türünün etkisi .....	17
1.5.4. Alkol/yağ molar oranının etkisi .....	17
1.5.5. Reaksiyon sıcaklığının etkisi .....	18
1.5.6. Reaksiyon süresinin etkisi .....	19
1.6. Biyodizelin Özellikleri .....	20
1.6.1. Biyodizelin soğukta akış özellikleri.....	23
1.6.2. Depolama .....	23
1.6.3. Toksin etki .....	23
1.6.4. Biyolojik olarak bozunabilirlik.....	24
1.7. Biyodizel Kullanımının Avantaj ve Dezavantajları .....	24
1.7.1. Biyodizelin avantajları .....	24
1.7.2. Biyodizelin dezavantajları .....	26
1.8. Yosun (Mikroalg) ve Üretimi.....	27
1.8.1. Yosun türleri .....	29
1.8.2. Chlorella türü yosunlar .....	30
1.8.3. Yosun üretim sistemleri .....	32
1.8.3.1. Açık havuz sistemleri .....	33
1.8.3.2. Kapalı sistemler .....	34
1.8.3.3. Fermantasyon sistemleri .....	37
1.8.3.4. Hibrit sistemler .....	37
1.8.3.5. Entegre sistemler .....	38
1.8.3.6. Salgılama prosesleri.....	38
1.8.4. Yosun üretiminde çevresel faktörlerin etkisi .....	40
1.8.4.1. Sıcaklık .....	40
1.8.4.2. Işık .....	40
1.8.4.3. pH .....	41

1.8.4.4.	Tuzluluk.....	41
1.8.4.5.	Besinler.....	42
1.8.5.	Yosunların kullanım alanları .....	43
1.8.6.	Yosunun yakıt hammaddesi olarak değerlendirilmesi.....	46
1.8.7.	Yosun yağı ve özellikleri .....	51
1.8.7.1.	Yosun yağının enerji kaynağı olarak kullanılması ve avantajları.....	51
1.9.	Dizel Motorlarda Yanma ve Egzoz Emisyonları .....	56
1.9.1.	Egzoz emisyonları.....	57
1.9.1.1.	Azot oksit (NO <sub>x</sub> ) emisyonları.....	58
1.9.1.2.	İs (Duman) emisyonları.....	58
1.9.1.3.	Kükürt oksitler (SO <sub>x</sub> ).....	59
1.9.1.4.	Karbon monoksit (CO) emisyonları .....	59
1.9.1.5.	Yanmamış hidrokarbon (HC) emisyonları .....	60
1.10.	Dizel Motorlar İçin Egzoz Emisyonu Standartları.....	60
1.11.	Biyodizel Emisyonları.....	62
<b>2.</b>	<b>KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>65</b>
<b>3.</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>78</b>
3.1.	Yosun Yağı Karakterizasyonu .....	78
3.2.	Yosun Yağından Biyodizel Üretimi.....	80
3.3.	Yosun Yağı Biyodizelinin Yakıt Özelliklerinin Analizi.....	85
3.4.	Motor Test Yakıtları.....	87
3.5.	Motor Deney Seti .....	87
3.6.	Ölçülen ve Hesaplanan Motor Performans Parametreleri.....	91
3.6.1.	Özgül yakıt tüketimi .....	91
3.6.2.	Efektif verim .....	92
3.6.3.	Net ısı salımı .....	92
<b>4.</b>	<b>ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>94</b>
4.1.	Reaksiyon Parametrelerinin Verim ve Yakıt Özelliklerine Etkisi .....	94
4.2.	Yakıt Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	101
4.3.	Motor Test Sonuçları ve Tartışma.....	104
4.4.	Özgül Yakıt Tüketimi ve Efektif Verim .....	104
4.5.	Silindir Gaz Basıncı .....	107
4.6.	Isı Salınımı .....	108
4.7.	Egzoz Emisyonlarının Değerlendirilmesi .....	110
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>115</b>
5.1.	Sonuçlar.....	115
5.2.	Öneriler .....	120
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>121</b>	
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>134</b>	

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1. 2013–2015 yılları arası dünya petrol fiyatlarındaki ortalama değişimi .....	7
Şekil 1.2. Stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonu .....	13
Şekil 1.3. Biyodizel üretim şeması .....	14
Şekil 1.4. Farklı metanol: yağ oranları için NaOH katalizörünün biyodizel verimine etkisi .....	16
Şekil 1.5. Farklı metanol: yağ oranları için CaO katalizörünün biyodizel verimine etkisi .....	16
Şekil 1.6. Farklı tip alkol kullanımının reaksiyon zamanına bağlı olarak ester dönüşümü üzerindeki etkisi .....	17
Şekil 1.7. 50°C ve farklı zamanlarda alkol/yağ molar oranının biyodizel verimi üzerine etkisi .....	18
Şekil 1.8. Biyodizel verimine sıcaklığın etkisi .....	19
Şekil 1.9. Biyodizel verimine zamanın etkisi .....	19
Şekil 1.10. Chlorella protothecoides yosunun ıslak ve kurutulmuş halleri .....	30
Şekil 1.11. Havuz ve göletlerde yosun üretimi .....	33
Şekil 1.12. Fotobiyoreaktörler .....	34
Şekil 1.13. Sarmal tübüler fotobiyoreaktör .....	35
Şekil 1.14. Fermantasyon sistemleri .....	37
Şekil 1.15. Hibrit sistemleri .....	37
Şekil 1.16. Entegre sistemler .....	38
Şekil 1.17. Salgılama prosesleri .....	39
Şekil 1.18. Yosun biyokütlesinden elde edilen biyoyakıtların üretim süreçleri .....	46
Şekil 1.19. Atık sulardan yetiştirilen yosun biyokütlesinden biyodizelin üretimi .....	47
Şekil 1.20. Yosun biyodizel, hayvan yemi ve süksinik asit üretim modeli .....	50
Şekil 1.21. Dizel motorlarda yanma safhaları .....	56
Şekil 3.1. Biyodizel üretimi yapılan yosun yağı .....	78
Şekil 3.2. Deneylerde kullanılan malzeme ve araç-gereçler .....	80
Şekil 3.3. Metanol- KOH çözeltisinin reaksiyon kabına aktarılması ve reaksiyonun tamamlanması .....	81
Şekil 3.4. Ayırma hunisinden gliserinin alınması (a), esterin yıkanması (b) .....	82
Şekil 3.5. Esterde kalan su ve alkolün uzaklaştırılması .....	82
Şekil 3.6. Transesterifikasyon sonucu elde edilen ester .....	83
Şekil 3.7. Yosun yağının biyodizele dönüştürülmesi akım şeması .....	83
Şekil 3.8. Motor testlerinde kullanılan yakıtlar .....	87
Şekil 3.9. Deney düzeneğinin genel görünümü .....	89
Şekil 3.10. Deney düzeneğinin şematik görünümü .....	89
Şekil 3.11. Gaz analiz ve duman ölçüm cihazı .....	90
Şekil 4.1. Ürün eldesinin KOH miktarı ile değişimi .....	95
Şekil 4.2. Viskozitenin KOH miktarı ile değişimi .....	95
Şekil 4.3. Yoğunluğun KOH miktarı ile değişimi .....	96
Şekil 4.4. Ürün eldesinin metanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi .....	97
Şekil 4.5. Viskozitenin metanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi .....	98
Şekil 4.6. Yoğunluğun metanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi .....	98
Şekil 4.7. Ürün eldesinin metanoliz reaksiyon süresi ile değişimi .....	99
Şekil 4.8. Viskozitenin metanoliz reaksiyon süresi ile değişimi .....	100
Şekil 4.9. Yoğunluğun metanoliz reaksiyon süresi ile değişimi .....	100
Şekil 4.10. Biyodizel/dizel yakıt karışımlarının biyodizel oranına bağlı olarak özelliklerinin değişimi .....	103
Şekil 4.11. Özgül yakıt tüketiminin değişimi .....	105

<b>Şekil 4.12.</b> Efektif verimin değişimi.....	106
<b>Şekil 4.13.</b> 3,6 kW yükte test yakıtları için silindir gaz basıncının krank mili açısı ile değişimi.....	107
<b>Şekil 4.14.</b> 7 kW yükte test yakıtları için silindir gaz basıncının krank mili açısı ile değişimi.....	108
<b>Şekil 4.15.</b> 10,2 kW yükte test yakıtları için silindir gaz basıncının krank mili açısı ile değişimi.....	108
<b>Şekil 4.16.</b> 3,6 kW yükte test yakıtları için ısı salınımının krank mili açısı ile değişimi .....	109
<b>Şekil 4.17.</b> 7 kW yükte test yakıtları için ısı salınımının krank mili açısı ile değişimi	110
<b>Şekil 4.18.</b> 10,2 kW yükte test yakıtları için ısı salınımının krank mili açısı ile değişimi .....	110
<b>Şekil 4.19.</b> Farklı yüklerde test yakıtları için NO <sub>x</sub> emisyonlarının değişimi .....	112
<b>Şekil 4.20.</b> Farklı yüklerde test yakıtları için yanmamış HC emisyonlarının değişimi	113
<b>Şekil 4.21.</b> Farklı yüklerde test yakıtları için duman emisyonunun değişimi .....	114



## TABLULARIN LİSTESİ

<b>Tablo 1.1.</b> Bölgelere göre görünür petrol rezervleri .....	5
<b>Tablo 1.2.</b> Bazı ülkelerin görünür petrol rezervleri.....	5
<b>Tablo 1.3.</b> Bölgelerin ortalama petrol rezerv ömürleri .....	6
<b>Tablo 1.4.</b> 2000-2014 Dönemi bölgelere göre dünya petrol üretimi.....	6
<b>Tablo 1.5.</b> 2005- 2013 yılları arası bölgelere göre dünya petrol tüketimi.....	7
<b>Tablo 1.6.</b> Türkiye’de 2012–2014 yıllarında toplam ham petrol ithalatı.....	8
<b>Tablo 1.7.</b> Avrupa birliği ülkelerinde biyodizel üretimi (1000 ton) .....	9
<b>Tablo 1.8.</b> İllere göre biyodizel üretim lisansı alan firma sayısı.....	11
<b>Tablo 1.9.</b> AB (EN 14124:2013) biyodizel standardı .....	21
<b>Tablo 1.10.</b> ABD (ASTM D6751-12) biyodizel standardı .....	22
<b>Tablo 1.11.</b> Yosunların sınıflandırılması .....	28
<b>Tablo 1.12.</b> Farklı yosun türlerinin lipit içeriği ve verimlilikleri.....	31
<b>Tablo 1.13.</b> Küçük veya büyük ölçekli açık ve kapalı kültür sistemlerinin karşılaştırılması .....	36
<b>Tablo 1.14.</b> Yosun yetiştirme teknikleri.....	39
<b>Tablo 1.15.</b> Yosun yağı ve diğer bitkisel kaynaklı yağların karşılaştırılması.....	53
<b>Tablo 1.16.</b> Yosun Yağı, pirina yağı ve bazı bitkisel yağların bazı kritik yakıt özellikleri .....	54
<b>Tablo 1.17.</b> Bazı bitkisel yağların yağ asidi dağılımları .....	55
<b>Tablo 1.18.</b> Hafif ticari araçlar (1305-1760 kg), için Avrupa Birliği emisyon standartları (g/km).....	61
<b>Tablo 1.19.</b> Ağır hizmet dizel motorları için Avrupa Birliği emisyon standartları (g/km).....	61
<b>Tablo 1.20.</b> Dizel yolcu arabaları için Avrupa Birliği emisyon standartları (g/km).....	62
<b>Tablo 1.21.</b> Çevre Koruma Ajansına (EPA) göre dizel yakıtı ile karşılaştırıldığında ortalama biyodizel emisyon değerleri.....	63
<b>Tablo 3.1.</b> Yosun yağına ait bazı özellikler.....	79
<b>Tablo 3.2.</b> Küçük ölçekli transesterifikasyon reaksiyon girdiler .....	84
<b>Tablo 3.3.</b> Küçük ölçekli transesterifikasyon reaksiyon çıktıları.....	84
<b>Tablo 3.4.</b> Yağ karakterizasyonu ve yakıt özelliklerinin tespitinde kullanılan metot ve cihazlar .....	85
<b>Tablo 3.5.</b> Biyodizelin yağ asidi bileşimi.....	86
<b>Tablo 3.6.</b> Tek silindirli deney motorunun teknik özellikler .....	88
<b>Tablo 3.7.</b> Gaz analiz cihazının teknik özellikleri.....	90
<b>Tablo 4.1.</b> Baz katalizör miktarının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri .....	94
<b>Tablo 4.2.</b> Reaksiyon sıcaklığının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri .....	96
<b>Tablo 4.3.</b> Reaksiyon süresinin ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri .....	99
<b>Tablo 4.4.</b> Pilot ölçekli biyodizel üretiminde kullanılan yosun yağının fiziksel-kimyasal özellikleri .....	101
<b>Tablo 4.5</b> Yakıt özelliklerinin atık kızartma yağı biyodizelleri ile karşılaştırılması....	104

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

CO	:Karbon Monoksit
CO <sub>2</sub>	:Karbon Dioksit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	:Sülfürik Asit
HC	:Hidrokarbon
KOH	:Potasyum Hidroksit
NaMeO	:Sodyum Metoksit
NaOH	:Sodyum Hidroksit
NO <sub>x</sub>	:Azot Oksit
°C	:Santigrat Derece (Sıcaklık)
ÖYT	:Özgül Yakıt Tüketimi (gr/kWh)
SO <sub>2</sub>	:Kükürt Dioksit
SO <sub>x</sub>	:Kükürt Oksitler

## Kısaltmalar

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ASTM D6751	: American Standarts for Testing of Materials
BP	: British Petroleum
CNG	: Compressed Natural Gas
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
EIA	: Energy Information Administration
EN 14214	: Avrupa Birliği Biyodizel Standardı
EPA	: Environmental Protection Agency
EPDK	: Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu
HFK	: Hava Fazlalık Katsayısı
HTL	: Hidrotermal Sıvılaştırma
IATA	: International Air Transport Association
LPG	: Liquid Petroleum Gas
nPAH	: Nitrik Polisislik Aaromatik Hidrokarbon
OAPEC	: Organization of Arap Petroleum Exporting Countries
OPEC	: Organization of Petroleum Exporting Countries
ÖTV	: Özel Tüketim Vergisi
PAH	: Polisislik Aromatik Hidrokarbonlar
PBRs	: Fotobiyoreaktörler
PM	: Partikül Maddeler
PTDY	: Petrol Türevi Dizel Yakıtı
RNA	: Ribo Nükleik Asit
SFTN	: Soğukta Filtre Tıkanma Noktası
TPM	: Toplam Polar Madde
TS 11365	: Dizel Araçlarda Egzoz Gazı Ölçüm Metodu ve Sınır Değerleri
TS 11366	: Benzinli ve Dizel Araçlarda Egzoz Emisyon Ölçüm Muayenesi
TSE	: Türk Standardları Enstitüsü
TÜPRAŞ	: Türkiye Petrol Rafinerisi Anonim Şirketi
VPE	: Varil Petrol Eşdeğer

## 1. GİRİŞ

Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmı petrolden karşılamakta ve birçok ülke petrol ihtiyacının büyük bir kısmını ithal etmektedir. Bu durum enerji bağımlılığı gibi çok kritik bir probleme neden olmaktadır. 1973'te Petrol İhraç Eden Arap Ülkeleri Birliğinin (OAPEC) ilan ettiği petrol ambargosu ve sonrasında yaşanan petrol krizi ile günümüzde Ortadoğu da devam eden istikrarsızlık nedeniyle fiyatlarda çok ciddi artışlar olmuştur. Bunun yanında dünya nüfusunun büyük çoğunluğunu oluşturan Çin, Hindistan, Rusya ve Brezilya gibi hızla büyüyen ekonomileri de petrol fiyatlarının artmasında etkili olmaktadır.

Dünya'da, özellikle ulaştırma, iş makinaları, otomotiv, denizcilik, elektrik üretimi madencilik, inşaat ve kimya endüstrisinin hammaddesi olan petrol, enerji tüketimi içinde en büyük paya sahip olmaktadır. Bu sektörler için petrol dışında alternatif yakıtların geliştirilmesi olası bir petrol krizi için hayati önem taşımaktadır. Öte yandan, petrol ürünlerinin tüketiminin artması sonucu çevreye yaydıkları önemli miktardaki CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> gibi zararlı ve zehirleyici gazlar nedeniyle çevreye, insan sağlığına ve küresel olarak tehlikeli gelişmelere neden olabilecek küresel iklim değişikliklerine neden olmaktadır (Kumbur ve ark., 2005).

Yüksek verimleri ve dayanıklılıkları nedeni ile çok geniş kullanım alanına sahip olan dizel motorlarda (Kumar ve ark., 2006; Reif, 2014) petrol türevli yakıtların yanması sonucu oluşan karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO<sub>2</sub>), kükürt oksitler (SO<sub>x</sub>), azot oksitler (NO<sub>x</sub>) ve partikül maddeler (PM) çevre kirliliğini artıran önemli ürünler olup özellikle NO<sub>x</sub> ve PM'ler dizel motorların başlıca kirleticileridir (Lin ve Lin, 2006). Dizel motorlu taşıtlardan kaynaklanan emisyonlar, sadece küresel ısınmayı tetiklediği için değil, aynı zamanda ozon tabakasını deforme ettiği ve birçok canlı organizmaya zarar verdiği için, çevrecilerin ve toksikologların dikkatini çekmektedir.

Dünya genelinde kullanımda olan taşıt sayısı arttığından, motorlu taşıt emisyonlarının çevre ve ekosistem üzerindeki etkilerini azaltmak için motorların yeniden dizaynı dâhil birçok düzenleme yapılmaktadır (Öktem ve Gümüşay, 2009).Yapılan kapsamlı çalışmalarından biri de dizel motorlarında bir değişikliğe gidilmeden alternatif yakıtların araştırılması ve geliştirilmesidir.

Alternatif yakıt kaynaklarının sürdürülebilir bir ekonomik kalkınma ve daha temiz bir çevre için yerli kaynaklarla elde edilebilen, insan odaklı, yenilenebilir, uygulanabilir olması ve kolay elde edilebilir olması gerekmektedir. Ülkeler kendi



ekonomik, çevresel, doğal ve sosyal özelliklerine bağlı olarak çeşitli yenilenebilir enerji kaynakları (biyokütle, güneş, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal, dalga vb. enerjiler) üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu bağlamda bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyodizel yakıtı petrol dizeline alternatif olarak araştırılmaktadır.

Yapılan çalışmalarda (Altun ve Öner, 2009; Işıklı ve ark., 2011; Nikzadfar ve Shamekhi, 2015; Chen ve ark., 2015) bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyodizel yakıtının petrol dizeline alternatif olarak kullanılabilmesi ve dolayısıyla petrol bağımlılığının azaltılabileceği ile egzoz emisyonlarından kaynaklanan kirliliğin azaltılması için umut verici bir alternatif yakıt olarak dikkate alındığını belirtmişlerdir.

Biyodizel gibi oksijenli alternatif yakıtların kullanımı, enerji güvenliği, bölgesel hava kalitesi ve sera gazı emisyonlarının azaltılması adına, dizel motorlarında zararlı egzoz emisyonların azaltılmasına aday olduğu belirtilmiştir (Kumar ve ark., 2006). Yapılan çalışmalarda biyodizelin CO (karbon monoksit), CO<sub>2</sub> (karbon dioksit), SO<sub>x</sub> (kükürt oksitler), PM (partikül madde), PAH (polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve nPAH (nitrik polisiklik aromatik hidrokarbon) emisyonlarının geleneksel petrol kökenli dizele göre daha düşük olduğu ancak NO<sub>x</sub> emisyonlarının kısmen daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Altun, 2009; Altun, 2010; Lee ve ark., 2005). Petrol kökenli dizel ile her oranda karıştırılabilmesi veya saf olarak kullanılabilmesi, dizele göre daha düşük emisyonlara ve daha iyi yağlayıcılık özelliğine sahip olması, kükürt oranının yok denecek kadar az olması, yenilenebilir olması, toksik etkisinin olmaması, kolay bozunabilir ve daha yüksek parlama noktasına sahip olması biyodizelin önemli avantajlarıdır (Alptekin ve Çanakçı, 2006; Çanakçı, 2007; Altun ve Yaşar, 2013). Bunların yanı sıra biyodizel NO<sub>x</sub> emisyonlarının kısmen yüksek olması, düşük ısı değeri ve düşük sıcaklıklardaki yüksek hassasiyeti hala geliştirilmesi gereken özellikleridir (No, 2011; Menga ve ark., 2008; Kegl, 2008).

İlk olarak Rudolf Diesel geliştirdiği dizel motorda yerfıstığı yağını kullanarak bitkisel yağları yakıt olarak kullanabileceğini göstermiştir. Özellikle II. Dünya savaşında bazı ülkeler bitkisel yağları dizel motorlarında yakıt olarak yoğun bir şekilde kullanmışlardır. Ancak kısa süreli çalışmalarda başarılı olursa da test süreleri uzatıldığında ciddi motor problemleriyle karşılaşıldığı görülmüştür (Sidibe ve ark., 2010; Knothe, 2001). Ayrıca o dönemde daha yüksek enerjiye sahip olan petrolün bol ve ucuz ve rafinaj teknolojilerinin de gelişmesi gibi nedenlerle bitkisel yağların dizel

motor yakıtı olarak kullanımı yaygınlaşmamıştır. Ancak 1970'li yıllarda yaşanan büyük petrol krizi, petrol fiyatlarındaki artış ve çevresel etkileri nedeniyle araştırmacılar alternatif yakıt arayışlarına yönelmişlerdir. Bu aşamada bitkisel yağlar tekrar gündeme gelmiş ve bir takım motor testleri yapılmaya başlanmıştır. O dönemde bitkisel yağların kullanıldığı dizel motorların direkt püskürtmeli yanma odalarına sahip olması nedeniyle ciddi problemlerle karşılaşmıştır. Bu problemlerin azaltılması veya ortadan kaldırılması için kullanılan bitkisel yağlar bazı kimyasal işlemlere tabi tutularak biyodizel üretilmiştir. Bitkisel yağların dizel motorlarında kullanımının geliştirilmesi için piroliz, seyreltme, mikroemülsiyon ve transesterifikasyon gibi yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında transesterifikasyon en çok tercih edilen yöntem olmaktadır.

Transesterifikasyon, bitkisel ve hayvansal yağları oluşturan trigliseritlerin bir katalizör (asidik, bazik veya enzim katalizörler) varlığında kısa zincirli bir alkol (etil veya metil alkol) ile reaksiyona girerek yağ asidi esteri ve gliserine dönüşümüdür. Transesterifikasyon ile trigliseritler alkil monoesterlere dönüştürüldüğünde moleküler ağırlık üçte bir oranında azalırken, biyodizel için büyük bir problem olan yüksek viskozite ise geleneksel dizelin viskozite değerine yaklaşmakta ve uçuculuk kısmen iyileşmektedir. Stokiyometrik bir transesterifikasyon reaksiyonunda bir mol yağ için üç mol alkol kullanılmaktadır. Reaksiyon sonunda üç mol ester ve bir mol gliserin elde edilir. Reaksiyonda aynı zamanda dönüşümü hızlandırmak ve ester verimini artırmak için bir katalizör kullanılır. Reaksiyon işlemi sonucunda ester ve gliserinin yanında bir miktar atık alkol, katalizör ile mono-di-trigliserid gibi yan ürünlerde elde edilir (Şanlı, 2014).

Yemeklik yağ kalitesi yüksek olan bitkisel ve hayvansal yağların biyodizel üretiminde kullanılması, yağ ihtiyacının büyük bir kısmını ithal eden ülkeler için ilave maliyet demektir. Özellikle gıda fiyatlarındaki artış karşısında var olan kaynaklara dokunmadan ve tarım arazilerini kullanmadan, çevre dostu enerji kaynağı arayışlarına hız verilmiştir. Bu bağlamda son zamanlarda farklı yosun türlerinden biyodizel üretimi ile ilgili çok kapsamlı çalışmalar yürütülmektedir (Afify ve ark., 2010). Bazı yosun türlerinin tarla bitkilerine göre daha fazla yağ içermeleri, gelişim süreçlerinin daha kolay olması, değişen mevsim ve iklim şartlarından etkilenmemeleri ve kısa sürede yüksek miktarda üretilabilmeleridir (Mata ve ark., 2010). Yosunların diğer bir önemli özelliği çok küçük alanlarda bile büyük bir hızla çoğalabilmesidir. Bununla birlikte yosunların yetiştirilmeleri için verimli tarımsal alanlara ihtiyacın olmaması, küçük

göletlerde yetişebilmesi, çöl koşullarına uyum sağlaması, çevreye karbon dioksit saçan enerji santrallerinin çevrelerinde, naylon torbalarda veya tanklarda yetişebilir olması gibi nedenlerle son zamanlarda farklı yosun türlerinden biyodizel üretimi ile ilgili çok kapsamlı çalışmalar yürütülmektedir.

Bu çalışmada, yosun yağından transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel üretimi ve bir dizel motorunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Biyodizel üretimi için ticari bir firmadan sağlanan, %5 termal su eklenmiş tatlı suda ve tam otomatik closed-loop sistem yüksek teknolojili piramit fotobiyoreaktörlerde yetiştirilen tek hücreli ve yağ üretimi için adapte edilmiş *Chlorella protothecoides* türü yosun yağı kullanılmıştır. Elde edilen biyodizel ve petrol kökenli dizel yakıtı ile hacimsel olarak %20 oranındaki karışımı daha sonra dört zamanlı ve direkt püskürtmeli dizel motorunda sabit motor devir sayısında ve değişik motor yüklerinde alternatif yakıt olarak kullanılarak yanma, performans ve egzoz emisyonları petrol kökenli dizel yakıtı ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

### **1.1. Dünyada ve Ülkemizde Petrolün Durumu**

Dünya genelinde kullanılmakta olan enerjinin çoğu birincil enerji kaynakları denilen kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil kaynaklardan elde edildiği bilinmektedir ve dünyada artan gelir ve nüfus artışına paralel olarak birincil enerji talebindeki yükseliş hız kazanmaktadır. Petrol, özellikle ulaştırma sektörünün temel enerji kaynağı olarak, dünya birincil enerji tüketimi içinde en büyük paya sahip olup; 2013 yılı sonu itibari ile dünya enerji talebinin % 33'ünü karşılamaktadır (Anonim, 27 Kasım 2015). 2014 yılının ilk verileri ışığında Dünya petrol rezerv miktarı 1,65 trilyon varil olarak kaydedilmiştir (Anonim, 27 Kasım 2015). Petrol rezervlerinin coğrafi dağılımı değerlendirildiğinde, bütün dünyanın petrol kaynakları için Orta Doğu'ya bağımlı durumda olduğu görülmektedir. Orta Doğu'da sıkça gündeme gelen istikrarsızlıklar, modern dünyanın önemli ihtiyacı olan petrolün kesintisiz bir şekilde temininde sıkıntılara yol açmaktadır. Küresel petrol rezervlerinin coğrafi dağılımı değerlendirildiğinde, Orta Doğu bölgesi dünya petrol rezervlerinin % 47.54'lük bölümüne sahip olarak dikkat çekmektedir. Orta Doğu'yu, % 19.05'lik rezerv miktarı ile Orta ve Güney Amerika, % 13.66'lük rezerv ile Kuzey Amerika takip etmektedir. Buna ek olarak küresel petrol rezervlerinde Afrika % 7.62, Avrupa ve Avrasya % 9.26

Asya ve Okyanusya % 2.87'lik pay sahibidir (Anonim, 27 Mart 2016). Dünya petrol rezervlerinin bölgelere göre dağılımı Tablo 1.1'de verilmiştir.

**Tablo 1.1.** Bölgelere göre görünür petrol rezervleri

<b>Bölge</b>	<b>Miktar (Milyar varil)</b>	<b>Dünyadaki Payı (%)</b>
Orta Doğu	811	47.54
Güney ve Orta Amerika	325	19.05
Kuzey Amerika	233	13.66
Avrupa ve Avrasya	158	9.26
Afrika	130	7.62
Asya ve Okyanus	49	2.87
<b>Dünya Toplamı</b>	<b>1,706</b>	<b>100</b>

Dünyadaki toplam petrol rezervlerinin % 65'i Türkiye'ye yakın coğrafyalarda bulunmakta ve toplam üretimin % 41'i bu ülkelerden gerçekleşmektedir. Tablo 1.2'de ülkelere göre dünya görünür petrol rezervleri verilmiştir (Anonim, 27 Mart 2016).

**Tablo 1.2.** Bazı ülkelerin görünür petrol rezervleri

<b>ÜLKE</b>	<b>Miktar (Milyar varil)</b>	<b>Dünyadaki Payı (%)</b>
Venezuela	298.35	17.5
Suudi Arabistan	267.00	15.7
Kanada	172.92	10.2
İran	157.80	9.3
Irak	150.00	8.8
Rusya	103.16	6.1
Kuveyt	101.50	6.0
Birleşik Arap Emirlikleri	97.80	5.8
ABD	48.46	2.9
Libya	48.36	2.8
Nijerya	37.07	2.2
Kazakistan	30.00	1.8
<b>Dünya Toplamı</b>	<b>1,706</b>	<b>100</b>

Petrol Rezerv Ömrü mevcut teknolojilerle, ekonomik olarak üretilebilen ispatlanmış rezervlerin, mevcut üretime bölünmesiyle (R/Ü) elde edilen bir değerdir. 2012 yılında 52.9 yıl olan rezerv ömrü 2013 yılında yeni rezervlerin keşfiyle 53.3 yıla

çıkıştır. Söz konusu rezerv ömürlerinin bölgelere göre dağılımı Tablo 1.3'te verilmektedir (Anonim, 27 Kasım 2015).

**Tablo 1.3.** Bölgelerin ortalama petrol rezerv ömürleri

Bölgeler	Ortalama Rezerv Ömrü (Yıl)
Kuzey Amerika	37
Orta ve Güney Amerika	124
Avrupa ve Avrasya	23
Ortadoğu	78
Afrika	40
Asya Pasifik	14

2013 yılının sonunda 90.08 milyon varil/gün olarak kaydedilen petrol üretimi % 2.3 artarak 2014 yılında 92,15 milyon varil/gün'e yükselmiştir. Dünya petrol üretiminin yaklaşık % 40'ı OPEC ülkeleri tarafından sağlanmaktadır. Tablo 1.4'te bölgelere göre dünya petrol üretimi verilmiştir (Anonim, 27 Kasım 2015).

**Tablo 1.4.** 2000-2014 Dönemi bölgelere göre dünya petrol üretimi

Bölgeler	Ortalama Üretim (milyon varil/gün)			
	2000	2005	2010	2014
Kuzey Amerika	15	15.2	16.1	21.2
Orta ve Güney Amerika	7.3	7.2	7.9	8.4
Avrupa	7.2	6.2	4.7	3.0
Avrasya	8.2	11.8	13.4	13.9
Ortadoğu	23.5	26.1	26.2	27.9
Afrika	8.0	10.1	10.7	8.7
Asya Pasifik	8.3	8.5	9.2	9.1
<b>Toplam</b>	<b>77.7</b>	<b>85.1</b>	<b>88.1</b>	<b>92.2</b>

2012 yılında 89.9 milyon varil/gün olan dünya petrol tüketimi % 1.5'lik artış ile 2013 yılında 91.3 milyon varil/gün olarak kaydedilmiştir. Bu dönem içinde ABD'de petrol tüketiminde % 2 ve Çin petrol tüketiminde % 3.7'lik artışlar gerçekleştirmiştir. 2014 yılı petrol tüketimi değerlendirildiğinde dünya ekonomisinde büyüme beklentisinin altında kalan ekonomik performans büyük ölçüde dikkati çekmiştir. 2005- 2013 yılları arasında bölgelere göre dünya petrol tüketimi Tablo 1.5'te verilmiştir (Anonim, 27 Kasım 2015).

**Tablo 1.5.** 2005- 2013 yılları arası bölgelere göre dünya petrol tüketimi

Ülkeler	Ortalama Tüketim (milyon varil/gün)								
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Kuzey Amerika	25	25	25	24	23	24	23	23	23
Orta ve Güney Amerika	5	5	6	6	6	6	6	6	7
Avrupa ve Avrasya	20	20	20	20	19	19	19	19	19
Ortadoğu	6	6	7	7	8	8	8	8	9
Afrika	3	3	3	3	3	3	3	4	4
Asya Pasifik	25	25	26	26	26	28	29	30	30
<b>Toplam</b>	<b>84</b>	<b>85</b>	<b>87</b>	<b>86</b>	<b>85</b>	<b>88</b>	<b>89</b>	<b>90</b>	<b>91</b>

Şekil 1.1'den anlaşılacağı gibi petrol fiyatları ve dolayısıyla petrolün temini sürekli olarak değişmektedir. Bu nedenle petrolden bağımsız alternatif enerji kaynaklarının olması günümüzde bir zorunluluk haline gelmiştir. 2012 yılında 54.7 milyon varil/gün olarak gerçekleşen dünya ham petrol ticareti 2013 yılında % 1.7 artarak 55.7 milyon varil/gün olarak kaydedilmiştir.



**Şekil 1.1.** 2013–2015 yılları arası dünya petrol fiyatlarındaki ortalama değişimi (Anonim, 27 Kasım 2015).

Petrol ticaretindeki artışta, ABD ve Japonya'nın, petrol ithalatındaki azalmaya rağmen Avrupa ve diğer ithalatçı ülkelerdeki talep artışı etkili olmuştur. Ülkemizde 2012–2014 yıllarına ilişkin olarak Enerji Piyasası Düzenleme Kurulundan edinilen ve

mevcut ham petrol ithalat verilerinin derlenmesinden oluşan bilgiler Tablo 1.6'da sunulmuştur (Anonim, 5 Aralık 2015).

**Tablo 1.6.** Türkiye’de 2012–2014 yıllarında toplam ham petrol ithalatı

Ham petrol ithalatı (ton)	Yıllar		
	2012	2013	2014
Ocak	1,387,633	1,231,884	1,251,758
Şubat	1,318,516	1,376,188	1,318,912
Mart	1,715,156	1,091,171	1,274,554
Nisan	1,539,185	1,664,780	1,435,385
Mayıs	1,359,581	1,985,549	1,239,052
Haziran	1,837,117	1,536,936	1,269,656
Temmuz	1,454,383	1,772,829	1,544,695
Ağustos	2,095,312	1,697,415	1,437,842
Eylül	1,746,817	1,666,617	1,688,055
Ekim	1,746,433	1,347,390	1,891,587
Kasım	1,705,879	1,620,312	1,644,464
Aralık	1,524,863	1,563,085	1,482,026

Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK), Mart 2015'e ilişkin petrol piyasası sektör raporuna göre ham petrol ithalatı, martta geçen yılın aynı ayına göre %42.77 artarak 1 milyon 819 bin 664 tona ulaşmıştır.

## 1.2. Dünyada Biyodizel Üretimi ve Uygulamaları

Günümüzde özellikle gelişmiş ülkeler enerji politikaları gereği alternatif enerji kaynaklarının kullanım paylarını artırma çabasındadırlar. Alternatif enerji olarak son yıllarda en fazla gelecek vaat eden yakıt türlerinden biri biyodizeldir. İlk ticari biyodizel Avusturya’da 1988’de üretilmiş, ilk sanayi tesisi ise 1991’de kurulmuştur. 2009 yılında 14.8 milyar litre olan dünya biyodizel üretiminin 9.1 milyar litresi Avrupa Birliğinde gerçekleşmiştir. 2010 yılında ise AB’nin üretim kapasitesinin 21.4 milyar litre olmasına karşı ilk dünya biyodizel üretimi yaklaşık 20 milyar litre olarak kaydedilmiştir ([worldenergy.org](http://worldenergy.org) Aralık 2011). Dünya biyodizel üretimi incelendiğinde; AB’nin toplam üretimin yaklaşık % 60’ı ile biyodizel üretiminde lider konumda olduğu görülmektedir.

AB'yi % 16.5 pay ile ABD izlemektedir. AB ülkeleri içerisinde ise en önemli üretici ülke ise Almanya olup, bu ülkeyi Fransa izlemektedir. Temmuz 2010 tarihi itibarıyla AB'de faaliyette olan 245 adet biyodizel tesisi vardır. Dünyanın en büyük biyodizel üreticisi olan AB, 2003/30/EC sayılı biyoyakıt direktifi ile 2010 yılında birlik genelinde ulaştırma sektöründe kullanılan yakıtın %5.75'ini biyoyakıtlardan karşılamayı hedeflemiştir. 2009 yılında yeni bir direktifle bu hedef 2020 yılı için %10 olarak revize edilmiştir (Hatunçolu, 2010). Bu hedeflere ulaşabilmek için AB ülkelerinde, hem enerji tarımı ekonomik olarak desteklenmekte hem de biyodizel yakıtına vergi indirimi uygulanmaktadır. Avusturya, Fransa, Almanya, İtalya, İrlanda, Norveç, İsveç, Polonya, Slovakya ve Çek Cumhuriyeti'nde, biyodizel yasal olarak vergiden muafır. Ayrıca biyoyakıtlar için hammadde olarak kullanılacak tarımsal ürünleri üretecek çiftçilere dönüm başına 45 Euro ödenmektedir. Bununla birlikte 2003/96/EC sayılı direktifle biyoyakıtlardan; petrol türevi benzin ve motorine göre yaklaşık %50 daha az vergi alınmaktadır. Tablo 1.7' de 2013-2014 yıllarında AB ülkelerindeki biyodizel üretimi verilmiştir (Anonymous, 10 Aralık 2015).

**Tablo 1.7.** Avrupa birliği ülkelerinde biyodizel üretimi (1000 ton)

Ülkeler	Yıllar		Ülkeler	Yıllar	
	2013	2014		2013	2014
Avusturya	239	495	İtalya	387	1,837
Belçika	565	741	Letonya	61	156
Bulgaristan	13	378	Litvanya	118	147
Hırvatistan	33	55	Lüksemburg	0	20
Kıbrıs	1	20	Malta	1	5
Çek Cumhuriyeti	210	502	Hollanda	1,248	2,505
Danimarka / İsveç	334	250	Polonya	648	1,269
Estonya	0	35	Portekiz	314	590
Finlandiya	320	400	Romanya	137	407
Fransa	1,885	2445	Slovakya	105	158
Almanya	2,516	4655	Slovenya	2	108
Yunanistan	220	702	İspanya	618	4,194
Macaristan	150	158	İngiltere	277	505
İrlanda	24	74	<b>Toplam</b>	<b>10,426</b>	<b>22,811</b>

Tablodan da görüldüğü gibi AB ülkelerinde en büyük biyodizel üretimi Almanya da yapılmaktadır. Almanya' yı ise sırasıyla İspanya, Hollanda ve Fransa takip etmektedir.



### 1.3. Türkiye’de Biyodizel

Türkiye’de biyodizel dünyadaki gelişmelerin etkisinde 2000’li yılların başında gündeme gelmiş ve özellikle özel sektör tarafından büyük ilgi ile karşılanarak 2005-2008 yılları arasında biyoyakıt üretim tesisi sayısı hızla artmıştır. Biyodizel için gerekli üretim tesislerinin yatırım maliyetinin biyoetanole göre daha düşük olması nedeniyle, Türkiye’de kurulan biyoyakıt tesislerinin %95’i biyodizel tesisleridir (Hatunçolu, 2010). İlk kez 2003 tarihinde “5015 Sayılı Petrol Piyasası Kanunu” nda harmanlanan ürünler arasında yer almıştır. Kanunda biyodizelin Özel Tüketim Vergisi (ÖTV) dışında tutulması nedeniyle yatırımlar dünyaya paralel olarak artmıştır. 17.06.2004 tarihli “Petrol Piyasası Lisans Yönetmeliği” ile biyodizel, akaryakıt olarak kabul edilmiş ve ithalatı, dağıtımı, taşınması ve son kullanıcıya satışı lisans kapsamına alınmıştır. 2005 yılında biyodizel standartları AB standartları ile aynı olarak Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından yayınlanmıştır. 05.01.2006 tarihinde Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu (EPDK) kararı ile biyodizel üreticileri biyodizel işleme lisansı kapsamına alınmıştır. Ancak, petrol piyasasında haksız rekabet oluşturduğu gerekçesiyle 30.03.2006 tarihinde 5479 sayılı Gelir Vergisi Kanunu’nda değişiklik yapılarak biyodizele ÖTV getirilmiştir. Daha sonra ise 08.12.2006 tarihli Resmi gazetede yayınlanan 2006/11202 sayılı Bakanlar Kurulu Kararı ile yerli tarım ürünlerinden üretilen biyodizelin en fazla %2 oranında motorinle harmanlanması durumunda ÖTV’den muaf tutulması kararlaştırılmıştır. Bu düzenleme ile sadece yerli tarım ürünlerinden elde edilen biyodizele ÖTV muafiyeti sağlanırken, bitkisel atık yağlardan üretilen biyodizel için herhangi bir vergi muafiyeti öngörülmemiştir ve ÖTV uygulaması artarak devam etmiştir. Türkiye’de üretim için gerekli altyapı tesisleri hızlı bir şekilde tamamlanmış olmasına rağmen tüketim açısından istenilen başarı sağlanamamıştır. Türkiye’de bilinçsizce kurulan biyodizel tesisleri mevcut durumda yağlı tohumlu bitkiler üretiminde arz açığını oluşturmaktadır. Aynı zamanda tüketimin büyük kısmının ithalatla karşılanması nedenleriyle tesislerin hammadde temininde yaşadıkları sorunlar, ÖTV zorunluluğu, akaryakıt dağıtım şirketlerinin konuya olan ilgisizlikleri gibi yaşanan pazarlama sorunları ve belirli bir biyoyakıt politikasının olmayışı nedeniyle sektörün yönlendirilememesi gibi sebepler Türkiye’de biyoyakıt sektörünün başarısız olmasına yol açmıştır. 2005-2008 yılları arasında geçici bir üretim olsa da, üreticilerin yerli hammadde temini çabaları sonucunda kanola ve aspir üretimi

artmış, 2005 yılında üretilen 1200 ton kanolanın tamamı biyodizele işlenmiş ve 90 bin ton üretim gerçekleşmiştir. 2006 yılında çoğu deneme amaçlı sözleşmeli tarım uygulaması başlatılmıştır ve biyodizel sektörünün tıkanmasıyla birlikte üreticiler biyodizel amaçlı üretimlerini gıda sektörüne arz etmeye başlamışlardır (Tunalıoğlu ve ark., 2006). Türkiye’de biyodizel ile ilgili son yasal düzenleme, artan petrol fiyatları ve cari açık nedeniyle EPDK’nın düzenlediği Tebliğ’de, Türkiye’de üretilen motorine, 2014 itibariyle %1, 2015 itibariyle %2 ve 2016 itibariyle %3 oranında yerli tarım ürünlerinden üretilen biyodizel karıştırma zorunluluğu getirilmesidir. Bu düzenleme ile yerli tarım ürünlerinden biyoyakıt üretiminin teşvik edilmesiyle, yeterli hammadde sorununun çözülmesi durumunda, belirli tarım ürünlerine olan talebin artacağı ve tarım sektörü için ek gelir ve istihdam imkânı oluşacağı düşünülmektedir. Ayrıca bu durum atıl durumdaki biyodizel tesislerinin tekrar ülkeye kazandırılmasına katkı sağlamış olacaktır (Taşkaya Top, 2011). Ülkemizdeki biyodizel durumu incelendiğinde; 2015 verilerine göre EPDK’ya kayıtlı 24 firmanın biyodizel üretim lisansına sahip olduğu görülmüştür. Tablo 1.8’de Türkiye’de illere göre biyodizel üretim lisansı alan firma sayısı verilmiştir.

**Tablo 1.8.** İllere göre biyodizel üretim lisansı alan firma sayısı

İL	Firma Sayısı	İL	Firma Sayısı
Adana	2	İstanbul	2
Adıyaman	1	İzmir	2
Afyon	1	Kilis	1
Ankara	1	Kocaeli	4
Bursa	1	Mersin	2
Gaziantep	4	Şanlıurfa	1
Hatay	1	Tekirdağ	1

#### 1.4. Biyodizel Üretimi ve Özellikleri

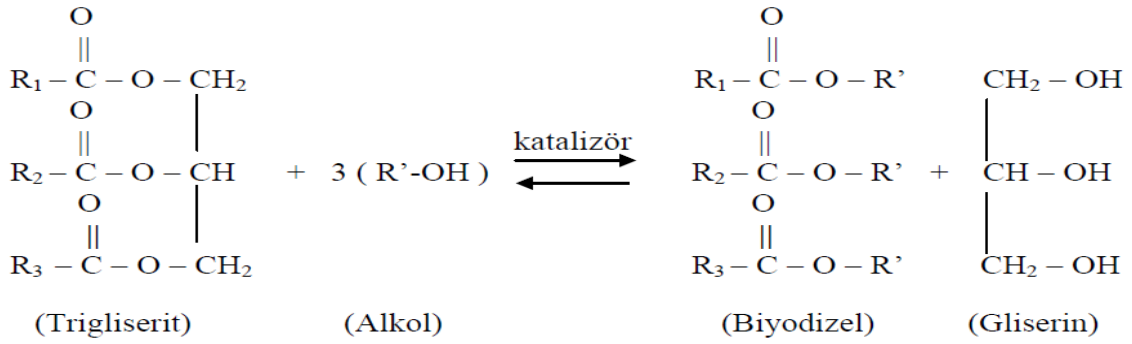
Bitkisel ve hayvansal yağların dizel motorlarında alternatif yakıt olarak kullanılabilmesi için petrol kökenli dizel yakıtına (motorin) göre çok yüksek olan viskozitelerinin düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla seyreltme, mikroemülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır. *Seyreltme yönteminde* yağ, belirli oranda dizel yakıtı ile karıştırılarak seyreltilir. Karışım dizel

yakıt oranına bağlı olarak yakıtın viskozite, buharlaşma, püskürtme özellikleri iyileştirir. *Mikroemülsiyon oluşturma*, bu yöntemde yağın metanol, etanol veya 1-bütanol gibi kısa zincirli alkoller ile mikroemülsiyon oluşturması amaçlanmaktadır. Mikroemülsiyon, boyutları 1-150 nm arasında olan optikçe izotropik sıvı mikro yapılarının denge dağılımı olup, normalde karışmayan iki sıvı ve bir ya da daha fazla aktif maddenin bir araya gelmesi ile oluşur. *Piroliz yönteminde ise*, yağ molekülleri yüksek sıcaklıkta oksijensiz bir ortamda daha küçük moleküllere parçalanır. Piroliz işlemi; hidrokraking, katalitik kraking ve termal kraking olmak üzere üç kısma ayrılır. Üretilen ürünün miktarı kullanılan metoda ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Bu yöntemle yağların yakıt özellikleri, dizel yakıtı özelliklerine yaklaşmasına rağmen enerji tüketiminin yüksek olması en önemli olumsuzluğudur. *Transesterifikasyon ise* yağ asitlerinin (bitkisel yağlar, evsel atık yağlar, hayvansal yağlar) bazik bir katalizör eşliğinde alkol (metanol, etanol vb.) ile yeniden esterleşme tepkimesidir. Bu yöntemde yağ molekülleri bir katalizör yardımı ile belirli bir sıcaklıkta alkol ile kimyasal tepkimeye girer. Bu kimyasal tepkime ile yağ asitleri bağlı buldukları trigliseritlerden ayrılıp alkoller ile yeni esterler oluştururlar.

#### **1.4.1. Transesterifikasyon ile biyodizel üretiminde reaksiyon mekanizması**

Transesterifikasyon, bitkisel ve hayvansal yağları oluşturan trigliseritleri parçalayarak, bir başka deyişle, içindeki gliserolü alarak, kullanılan alkoldeki alkil radikali ile yer değiştiren bir ester dönüşüm işlemidir. Kısacası, gliserol esaslı triesterler alkil esaslı monoesterlere dönüşür. Transesterifikasyon ile trigliseritler monoesterlere dönüştüğünde moleküler ağırlık üçte bir oranında ve büyük bir sorun olan yüksek viskozite ise büyük ölçüde azalır. Ayrıca, uçuculuk özelliği de iyileşir (Sabancı ve ark., 2010). Stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonu için alkol: hammadde molar oranı 3:1 olmakla birlikte, transesterifikasyon tersinir bir denge reaksiyonu olduğundan reaksiyonu ürünler tarafına ilerletebilmek için teoride olandan daha fazla alkol kullanmak gerekir. Bu nedenle, pratikte 3:1'den daha büyük molar oranda alkol kullanılır. Genellikle %100 fazla alkol (6:1) kullanıldığında reaksiyon oranı ve ester dönüşümü en üst seviyede elde edilmektedir. Bununla birlikte, alkol oranını belirli bir değerden daha fazla artırmak ester dönüşümünü geliştirmediği gibi gliserolün ayrışmasını engellemektedir. Ayrıca, reaksiyon sonunda artık alkolü reaksiyon

ortamından uzaklaştırmak gerektiğinden sisteme ekstra maliyet yüklemektedir (Şanlı, 2014). Kullanılan alkol, hem transesterifikasyon reaksiyonunu ve hem de elde edilen biyodizel yakıtının özelliklerini etkilediğinden dolayı oldukça önemlidir. Biyodizel, üretimi sırasında kullanılan alkolün alkil kısmı ile isimlendirilen bir ester yakıttır. Reaksiyonda metanol kullanıldıysa metil ester, etanol kullanıldıysa etil ester yakıtı olarak tanımlanır. Üretilen biyodizel yapısında kullanılan alkolün bağlarını da içerir ve yakıt özellikleri bundan etkilenmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan alkoller arasında düşük maliyeti ve fiziksel-kimyasal üstünlüklerinden dolayı (polar ve en kısa zincirli alkol) en çok metanol tercih edilmektedir. Metanol trigliseritlerle hızlı bir şekilde reaksiyona girmekte ve katalizör metanol içinde kolayca çözünebilmektedir.



Şekil 1.2. Stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonu

Transesterifikasyon reaksiyonunu hızlandırmak için katalizör olarak baz, asit ya da enzim (biyolojik) katalizör kullanılmaktadır. Asit ve enzim katalizörler, baz katalizörlere oranla daha yavaşlardır (Şanlı, 2014).

#### 1.4.2. Transesterifikasyon reaksiyonu adımları

**Alkol ve katalizörün karıştırılması:** Katalizör tipik olarak sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksittir (KOH). Katı katalizör metanol içerisinde eritilerek metoksit çözeltisi hazırlanır.

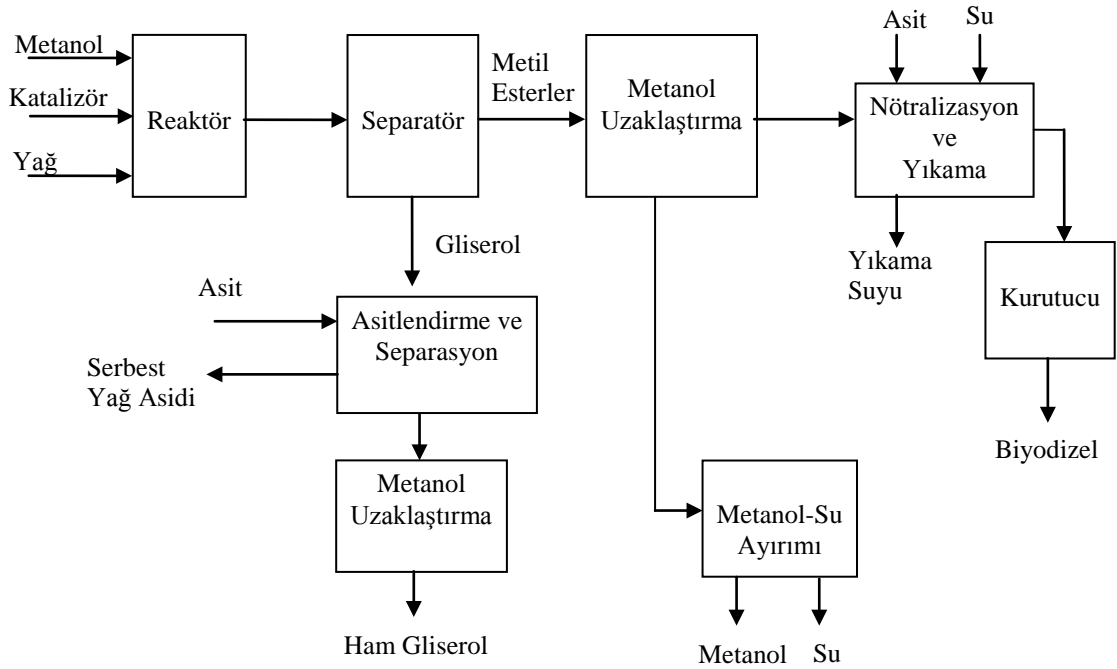
**Reaksiyon:** Alkol/katalizör karışımı kapalı reaksiyon kabı içerisine doldurulur ve bitkisel veya hayvansal yağ ilave edilir. Daha sonra alkol kaybını önlemek amacıyla sistem tamamen atmosfere kapatılır. Reaksiyon karışımı, reaksiyonu hızlandırmak amacıyla belli bir sıcaklıkta tutulur ve reaksiyon gerçekleşir. Kullanılan sistemlere göre değişmekle birlikte reaksiyon 55-65 °C sıcaklıkta, 1-8 saat arasında gerçekleşmektedir.

Modern sistemlerde reaktörde kullanılan turbo mikserler ve sonik aygıtlar sayesinde reaksiyon süresi daha da kısaltılabilmektedir. Eğer optimum reaksiyon koşulları sağlanamaz ve katalizör gerekli etkinliği gösteremezse oluşan gliserin ortamdaki serbest yağ asitleri ile reaksiyona girip mono- digliserid oluşturabilir.

**Dinlendirme ile Biyodizel-Ham Gliserin Ayrışması:** Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan iki ana ürün gliserin ve biyodizeldir. Her biri reaksiyonda kullanılan miktardan arta kalan önemli miktarda metanol içerir. Gerek görülürse bazen reaksiyon karışımı bu basamakta nötralize edilir. Gliserin fazının yoğunluğu, biyodizel fazınıninkinden çok daha fazla olduğundan bu iki faz gravite ile ayırt edilebilir ve gliserin fazı çöktürme kabının dibinden kolayca çekilebilir. Bazı durumlarda bu iki fazı daha hızlı ayırmak amacıyla santrifüj kullanılır.

**Alkol Bertarafı ve Nötralizasyon:** Gliserin ve biyodizel fazları ayrıldıktan sonra, her iki ürün içerisinde de metanol kalmıştır. Biyodizel içerisindeki alkolün uzaklaştırılması için vakum evaporasyon işlemi uygulanmalıdır.

**Yıkama ve Kurutma işlemi:** Gliserinden ayrıldıktan sonra biyodizel kalıntı katalizör ve sabunların uzaklaştırılması amacıyla ılık suyla yavaşça yıkanır ve suyu uzaklaştırılır. Bazı sistemlerde de biyodizel distillenerek safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanır (Anonim, 25 Aralık 2015). Şekil 1.3'te biyodizel üretim şeması görülmektedir.



Şekil 1.3. Biyodizel üretim şeması

## **1.5. Biyodizel Üretimini Etkileyen Temel Faktörler**

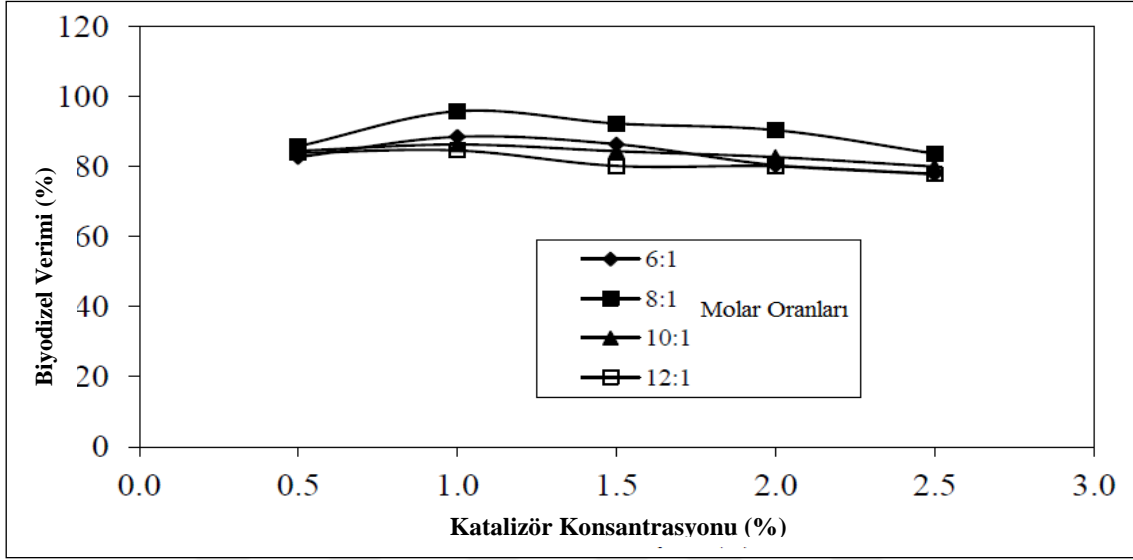
### **1.5.1. Serbest yağ asidi ve nemin etkisi**

Serbest yağ asidi ve suyun varlığı sabunlaşmaya, katalizörün tükenmesi ve katalizör etkinliğinin azalmasına sebep olur. Bununla birlikte su içeriği bitkisel yağların klasik katalizörlü transesterifikasyonun da önemli bir faktör olup, su içeriği süper kritik metanol metodunda metil ester oluşumunu olumlu yönde etkilemektedir. Riberio ve ark., (2011) serbest yağ asidi içeriği alkali transesterifikasyon reaksiyonu üzerinde önemli etkisi olduğunu ve yağ asidi konsantrasyonunun artmasına paralel olarak biyodizel dönüşüm oranının azaldığını ve sabunlaşmanın başladığını belirtmişlerdir (Tan ve ark.,2010). Yağdaki su oranının %0'dan %15'e çıkmasıyla biyodizel veriminin %80'den %13'e düştüğünü dile getirmişlerdir Serbest yağ asitleri de alkali katalizör ile reaksiyona girerek sabun ve su oluşumuna sebep olmaktadır. Bu nedenle alkali katalizör eşliğinde gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonunun başarılı sonuçlanabilmesi ve ticari anlamda geçerli bir yöntem olabilmesi için bitkisel yağın serbest yağ asitleri miktarının ağırlıkça % 0.5'in altında olması ve kullanılan alkolün de mutlaka su içermiyor olması gerekir.

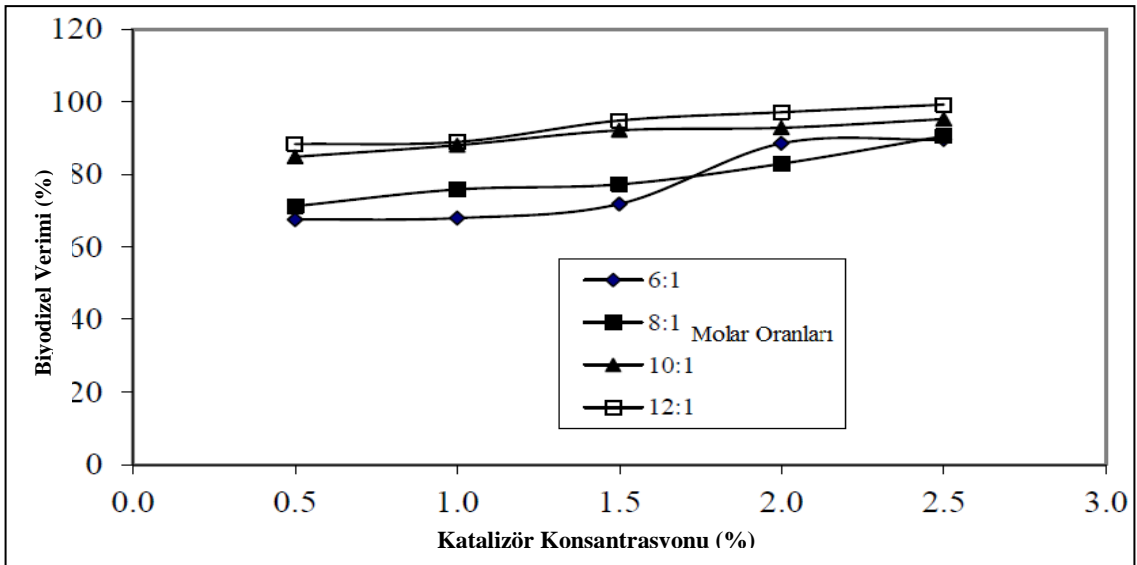
### **1.5.2. Katalizör türü ve derişiminin etkisi**

Transesterifikasyon reaksiyonlarında alkali katalizörler, asit katalizörler ve enzimler kullanılmaktadır. Alkali katalizör olarak sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, sodyum metoksit, potasyum metoksit, sodyum hidrit, potasyum amid ve potasyum hidrit kullanılmaktadır. Asit katalizörler ise sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit, sülfonik asit kullanılır. Alkali katalizörler asit katalizörlerden çok daha hızlıdır. Orta katalitik etkiye sahip olan NaOH diğerlerine göre daha ucuzdur ve daha düşük molar kütleyle sahip olmasıyla birlikte daha iyi özelliklere sahip olmasından dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple Hossain ve Mazen (2010) transesterifikasyon reaksiyonunda NaOH ve KOH katalizörlerini 1:1 yağ:metanol oranında 2 saat oda sıcaklığında karıştırılarak biyodizel verimini tespit etmeye çalışmışlardır. Çalışma sonunda NaOH katalizörünün kullanılmasıyla biyodizel veriminin %71.2 ile daha yüksek olduğunu tespit etmişler ve %0.5, %1 ve %1.5

konsantrasyonlarında NaOH kullanıldığında maksimum verimin %1 NaOH kullanılmasıyla elde edildiğini göstermişlerdir. Genelde rafine edilmiş ve ham yağlarda alkali katalizör kullanılırken, atık mutfak yağlarının transesterifikasyon reaksiyonunda asidik katalizörlü bir ön iyileştirme yapıldıktan sonra alkali katalizör kullanımı daha uygun görülmüştür.



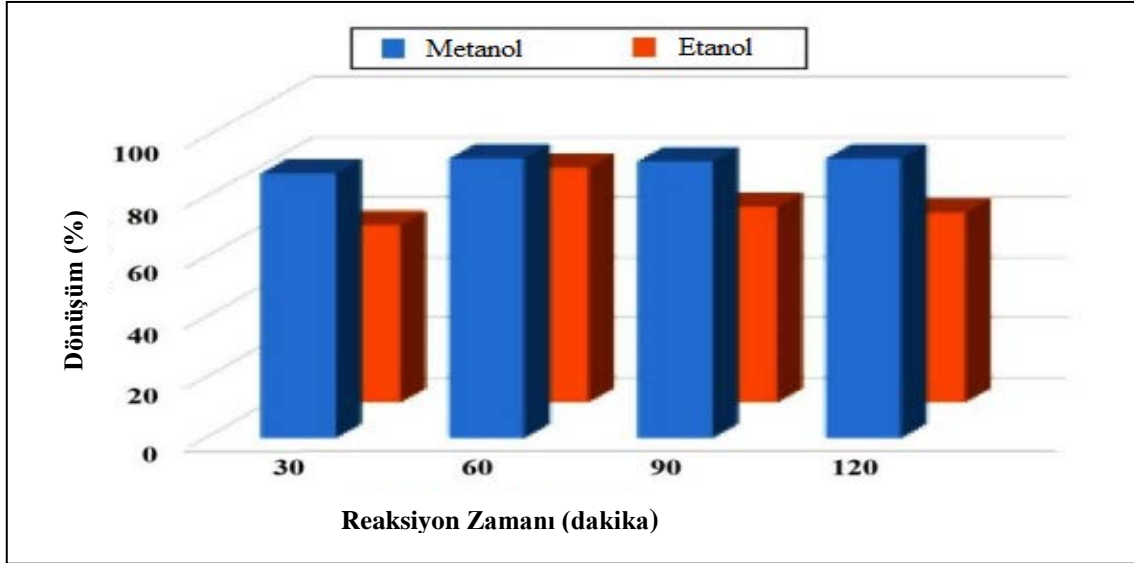
Şekil 1.4. Farklı metanol: yağ oranları için NaOH katalizörünün biyodizel verimine etkisi



Şekil 1.5. Farklı metanol: yağ oranları için CaO katalizörünün biyodizel verimine etkisi (Akhiero ve ark., 2008).

### 1.5.3. Alkol türünün etkisi

Biyodizel üretiminde genellikle 1–8 C atomuna sahip monohidrik alifatik alkoller kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılanlar ise etanol ve metanoldür. Düşük fiyatı, fiziksel ve kimyasal avantajları (kısa zincirli ve polar olması) nedeni ile genellikle metanol kullanılmaktadır.



Şekil 1.6. Farklı tip alkol kullanımının reaksiyon zamanına bağlı olarak ester dönüşümü üzerindeki etkisi (Ahmia ve ark., 2014).

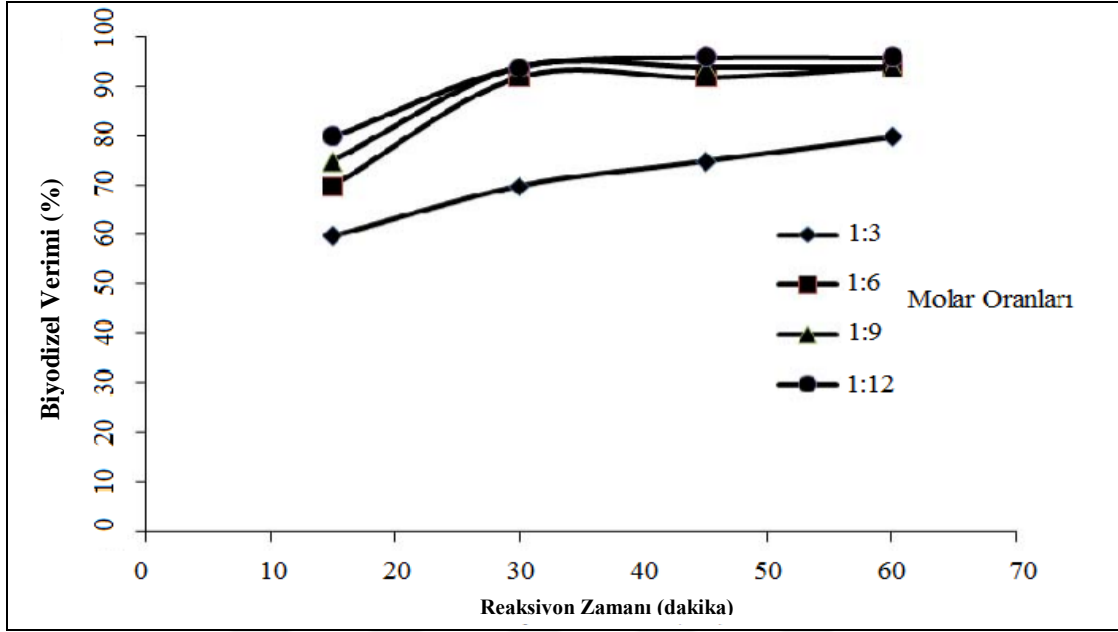
Ahmia ve ark. (2014) ayçiçek yağı transesterifikasyon reaksiyonunda farklı sürelerde metanol ve etanol kullanılarak biyodizeel verimine etkilerini inceledikleri çalışmalarında 60 dk sürede metanolün kullanılmasıyla elde edilen biyodizel veriminin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca kısa zincirli bu alkoller trigliseritlerle çok çabuk reaksiyon verir ve NaOH bu alkoller içinde kolayca çözünür.

### 1.5.4. Alkol/yağ molar oranının etkisi

Ester ürünlerini etkileyen en önemli parametrelerden birisi de alkol–trigliserid (yağ) molar oranıdır. Stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonu 1 mol gliserid ile 3 mol alkol reaksiyona girerek 3 mol yağ asidi ile 1 mol gliserol oluşturur. Yüksek molar oranlı reaksiyonlarda çok daha kısa sürede daha yüksek oranda ester dönüşümü gerçekleşmektedir. Amish ve ark. (2011) Jatropa yağının farklı reaksiyon sürelerinde 30



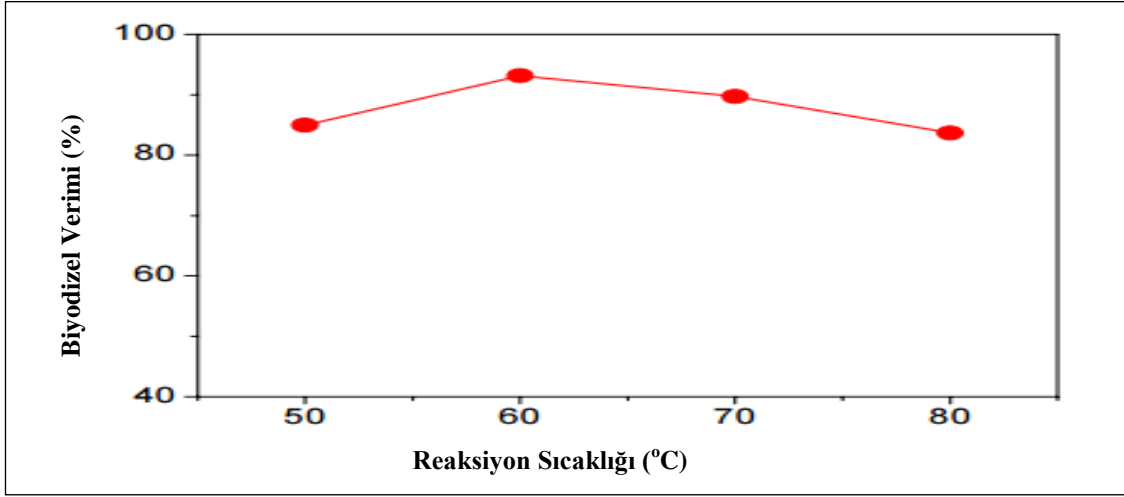
ve 50 °C sıcaklıklarda 1:3, 1:6, 1:9 ve 1:12 alkol/yağ molar oranlarında biyodizel verimini inceledikleri çalışmalarında 50 °C sıcaklık ve 1:9 alkol/yağ molar oranlarında biyodizel veriminin maksimum olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 1.7. 50°C ve farklı zamanlarda alkol/yağ molar oranının biyodizel verimi üzerine etkisi

### 1.5.5. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

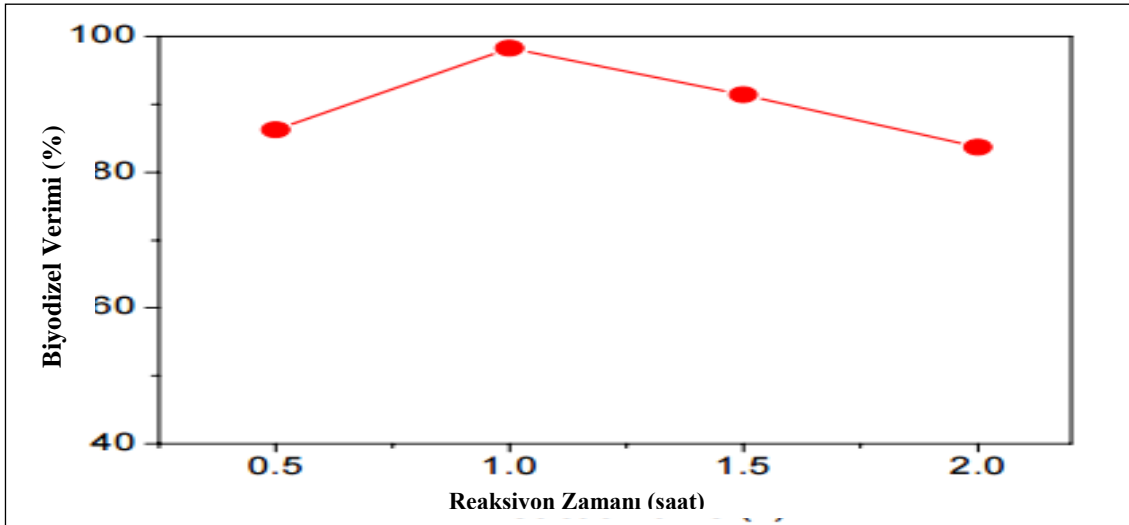
Transesterifikasyon reaksiyonu kullanılan alkol ve yağa bağlı olarak farklı sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Reaksiyon sıcaklığının artması, özellikle süper kritik şartlar için ester dönüşüm verimi üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir (Demirbaş ve Karşlıoğlu, 2007). Yüksek sıcaklık, reaksiyon zamanını kısaltır, reaksiyonu hızlandırır ve dönüşümü artırır. Genelde reaksiyon alkolün kaynama noktasına yakın bir sıcaklığa getirilir. Oda sıcaklığında da reaksiyon gerçekleşebilmektedir. Atık kızartma yağları, kızartma işlemi boyunca polimerize olarak yüksek moleküler ağırlığa sahip olurlar ve viskoziteyi arttırmaları. Aynı zamanda içerisindeki serbest yağ asidi miktarı artar. Bu nedenle atık kızartma yağları kullanımında reaksiyon sıcaklığının yüksek olması reaksiyon sisteminde pozitif etki yaparak viskoziteyi düşürür ve reaksiyon zamanını kısaltır.



Şekil 1.8. Biyodizel verimine sıcaklığın etkisi (Liu ve Wang, 2013).

### 1.5.6. Reaksiyon süresinin etkisi

Ester dönüşümü reaksiyon süresinin uzamasıyla artmaktadır. Trigliseritlerin transesterifikasyonu yağ asidi alkil esterleri ve gliserol üretir. Gliserol tabakası reaksiyon kabının altına yerleşir. Digliseritler ve monogliseritler bu işlemde ara üründür. Basamaklı reaksiyonlar geri dönüşlüdür ve dengeyi ester oluşumuna doğru kaydırmak için alkolün aşırısı alınır. Aşırı alkol varlığında ileri doğru olan reaksiyon yalancı birinci derecedendir ve geri reaksiyonun ikinci dereceden olduğu bulunmuştur. Alkali ile katalizlendiğinde transesterifikasyonun daha hızlı olduğu gözlenmiştir (Kafadar, 2010).



Şekil 1.9. Biyodizel verimine zamanın etkisi (Liu ve Wang, 2013).

## 1.6. Biyodizelin Özellikleri

Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, oksijen içeren ve özellikle kirletici egzoz emisyonlarının azaltılması açısından umut verici bir alternatif dizel yakıtıdır (Sugözü ve ark., 2010). Biyodizel orta uzunlukta C16-C18 yağ asidi zincirlerini içeren metil veya etil ester tipi bir yakıttır. Zehirli atıklar içermez, şeker gibi doğada hızlı çözünür ve nitrojen tutma özelliği sayesinde fertilize ihtiyacını azaltır. Ozon tabakasına olan olumsuz etkiler dizel yakıtı göre %50 azdır. Biyodizel çevre dostu, yenilenebilir hammaddelerden elde edilebilen, anti-toksik etkili biyolojik olarak hızlı ve kolay bozunabilen bir yakıttır. Aynı zamanda düşük miktarda kükürt içeriği, yüksek alevlenme noktası ile kolay depolanabilir, taşınabilir ve kullanılabilir bir yakıttır. Ayrıca mükemmel bir yağlayıcılık özelliğine sahiptir.

Biyodizel ve dizel yakıtı ile karışımları, dizel motorlarında herhangi bir teknik değişiklik yapılmadan veya küçük değişiklikler yapılarak kullanılabilir. (Altun ve Yasar, 2013). Bu özellik petrol kaynaklı dizelin kalitesini yükseltir. Örneğin yanma sonucu oluşan çevreye zararlı gazların emisyon değerlerini düşürür, motordaki yağlanma derecesini artırır ve motor gücünü azaltan birikintileri çözer.

Biyodizel, genelde tarımsal bitkilerden elde edilmesi nedeniyle, biyolojik karbon döngüsü içinde, fotosentez ile CO<sub>2</sub>'i dönüştürüp karbon döngüsünü hızlandırdığı için sera etkisini artırıcı yönde etki göstermez. Diğer bir deyişle, biyodizel CO<sub>2</sub> emisyonu için doğal bir yutak olarak düşünülebilir.

Biyodizel için EN 14214 Avrupa Birliği ve ASTM D 6751 Amerikan Standardı yürürlüktedir. Türkiye'de EN 14214 Standardı temel alınarak TSE Standardı hazırlanmıştır. Tablo 1.9 ve Tablo 1.10 'da Türkiye'de üretilen biyodizelin sırasıyla TS EN 14214 ve ASTM D6751-12 standartlarına göre sağlaması gereken özellikleri verilmiştir.

**Tablo 1.9.** AB (EN 14124:2013) biyodizel standardı (Knothe, 2006; Anonim, 8 Nisan 2016; Anonim, 9 Nisan 2016 )

Özellik	Birim	Sınır Değerler	Test Metodu
Ester içeriği	% (m/m)	96.5	EN 14103
Yoğunluk (15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	860-900	EN ISO 12185
Kinematik viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> /s	3.50-5.00	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	101 min	EN ISO 3679
Kükürt içeriği	mg/kg	10 maks	EN ISO 20846
Karbon kalıntı	% (m/m)	0.30	EN ISO 10370
Setan sayısı		51min	EN ISO 5165
Sülfat kül içeriği	% (m/m)	0.02 maks	ISO 3987
Su içeriği	mg/kg	500 maks	EN ISO 12937
Toplam kirlilik	mg/kg	24 maks	EN 12662
Bakır şerit korozyonu	Korozyon Derecesi	No 1 maks	EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı (110 °C)	Saat	8.0 min	EN 14112
Asit değeri	mg KOH/g	0.5 maks	EN 14104
İyot değeri	g I <sub>2</sub> /100 g	120 maks	EN 14111
Linolenik asit metil esteri	% (m/m)	12 maks	EN 14103
Yüksek doymamış (≥4 çift bağ)	% (m/m)	1 maks	EN 15779
Metanol içeriği	% (m/m)	0.20 maks	EN 14110
Monoglisericid içeriği	% (m/m)	0.80 maks	EN 14105
Diglisericid içeriği	% (m/m)	0.20 maks	EN 14105
Triglisericid içeriği	% (m/m)	0.20 maks	EN 14105
Serbest gliserol	% (m/m)	0.02 maks	EN 14105
Toplam gliserol	% (m/m)	0.25 maks	EN 14105
Grup I Metalleri (Na+K) Grup II Metalleri (Ca+Mg)	mg/kg	5.0 maks 5.0 maks	EN 14108 EN 14109
Fosfor içeriği	mg/kg	4.0 maks	EN 14107

**Tablo 1.10.** ABD (ASTM D6751-12) biyodizel standardı (Knothe, 2006; Anonim, 9 Nisan 2016 )

Özellik	Birim	Sınır Değerler	Test Metodu
Kinematik viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> /s	3,5 – 6,0	D445
Parlama Noktası	°C	101 min	D93
Monogliserit İçeriği	% (kütlesele)	0.40 maks	D6584
Kükürt içeriği S15 S500	mg/kg	15 maks 500 maks	D5453
Setan sayısı		47 min	D613
Sülfat kül içeriği	% (m/m)	0.02 maks	D874
Su ve Tortu	%(v/v)	0.05 maks	D2709
Soğuk Halde Filtrelenebilme (-12 C ve altındaki yakıt Sıcaklıklarında)	Saniye	200 maks	D7501
Bakır şerit korozyonu (3 saat, 50 °C)	Korozyon Derecesi	No 3 maks	D130
Karbon kalıntı	% (m/m)	0.5 maks	D4530
Oksidasyon kararlılığı	Saat	3.0 min	EN 15751
Asit değeri	mg KOH/g	0.5 maks	D664
Fosfor içeriği	%(m/m)	0.001 maks	D4951
Serbest gliserol	% (m/m)	0.02 maks	D6584
Toplam gliserol	% (m/m)	0.24 maks	D6584
Grup I Metalleri (Na+K)	µg/g	5.0 maks	EN 14538
Grup II Metalleri (Ca+Mg)	µg/g	5.0 maks	EN 14538
Alkol Kontrolü (Bir tanesi karşılanmalıdır) 1. Metanol İçeriği 2. Parlama Noktası	% (kütlesele) °C	0.2 130	EN 14110 D93
Distilasyon Sıcaklığı %90 Geri Kazanım	°C	360	D1160
Bulutlanma Noktası	°C	Bölgesel	D2500

### **1.6.1. Biyodizelin soğukta akış özellikleri**

Biyodizel ve biyodizel-dizel karışımları, dizelden daha yüksek akma ve bulutlanma noktasına sahiptir; bu durum yakıtların soğukta kullanımında sorun çıkarır. Akma ve bulutlanma noktaları uygun katkı maddeleri (anti-jel maddeleri) kullanımı ile düşürülebilmektedir. Biyodizelin soğuk akış özellikleri dizel yakıtlarına oranla daha kötüdür ve soğuk havalarda ilk çalıştırma esnasında sorunlara neden olabilmektedir.

### **1.6.2. Depolama**

Biyodizelin depolanmasında herhangi bir sorunla karşılaşmaz. Soğuk iklim şartlarında depolama kurallarına uymak şartı ile en az altı ay süreyle depolanabilir. Motorin için gerekli depolama yöntem ve kuralları biyodizel için de geçerlidir. Biyodizel temiz, kuru ve karanlık bir ortamda depolanmalı ayrıca aşırı sıcaktan kaçınılmalıdır. Depo tankı malzemesi olarak yumuşak çelik, paslanmaz çelik, florlanmış polietilen ve florlanmış polipropilen seçilebilir (Öğüt ve Oğuz, 2006).

### **1.6.3. Toksin etki**

Biyodizelin olumsuz bir toksin etkisi bulunmamaktadır ve yanması sonucu bitki örtüsü için gerekli olan tabii karbondioksit açığa çıkmaktadır. Yanma sonucu oluşan gazın çevreye zarar veren gaz emisyon değerleri oldukça düşüktür. Ayrıca araştırmalar, biyodizelin sudaki canlılara karşı toksin etkisi olmayan bir yakıt olduğunu ortaya çıkarmıştır. Oysa 1 litre petrol 1 milyon litre içme suyunun kirlenmesine neden olmaktadır. Biyodizel için ağızdan alınmada öldürücü doz 17.4 g biyomotorin/kg vücut ağırlığı şeklindedir. Sofra tuzu için bu değer 1.75 g tuz/kg vücut ağırlığı olup, tuz biyodizelden 10 kat daha yüksek öldürücü etkiye sahiptir. İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testleri biyodizelin ciltte %4'lük sabun çözeltisinden daha az toksin etkisi olduğunu göstermiştir. Biyodizel toksin olmamasına karşın, biyodizel ve biyodizel-motorin karışımlarının kullanımında; motorin için zorunlu olan standart koşulların (göz koruyucular, havalandırma sistemi v.b.) kullanılması önerilmektedir (Öğüt ve Oğuz, 2006).

#### 1.6.4. Biyolojik olarak bozunabilirlik

Biyodizeli oluşturan C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur, 10000 mg/l'ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler. Suya bırakıldığında biyodizelin 28 günde %95'i, motorinin ise %40'ı bozunabilmektedir. Yapılan biyolojik bozunabilirlik testlerinde petrol esaslı dizel yakıtının 28 günde %30'unun ayrışmasına karşın biyodizelin % 95-98'inin biyolojik olarak ayrışabildiği tespit edilmiştir (Taşkaya Top, 2011). Biyodizelin % 100 biyolojik ayrışımı şekere benzer, tuzdan ise daha az toksin etkiye sahiptir. Araştırmalar biyodizelin biyolojik bozunabilirliğinin, petrodizelden 4 kat daha fazla olduğunu göstermektedir.

#### 1.7. Biyodizel Kullanımının Avantaj ve Dezavantajları

Biyodizelin alternatif motor yakıtı olarak kullanılmasında en önemli avantaj mevcut dizel motorlu araçlarda kullanılabilmesidir. Yani biyodizeli yakıt olarak kullanmak için motor konstrüksiyonunda herhangi bir değişiklik veya ekleme yapılmasına gerek yoktur. Bilindiği gibi dizel motor teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak dizel motorlu araç sayısı da artmakta, otomobillerde kullanımı yaygınlaşmaktadır. Diğer alternatifler gibi (hidrojen, LPG, CNG gibi) ek bir sistem gerektirmemesi onu alternatif yakıt olarak cazip kılmaktadır. Biyodizelin doğrudan, dolaylı ve olası olmak üzere pek çok olumlu özelliği ve potansiyeli bulunmaktadır.

##### 1.7.1. Biyodizelin avantajları

- Biyodizeli oluşturan C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> metil esterleri kolayca ve hızla parçalanarak çözülür. Biyolojik olarak ayrışabilir ve zehirli değildir. Yapılan testlere göre, kanoladan elde edilmiş biyodizelin 21 günde %99,6'sının ayrıştığı görülmüştür. Çevre dostudur, alternatif bir enerji kaynağıdır, yenilebilir karakterlidir, yerel imkânlarla üretilebilir. Dizelle mukayese edildiğinde CO<sub>2</sub>'nin atmosferde birikimine ve bunun sonucunda da sera etkisine neden olmaz. Çünkü biyodizelin yanması sonucu oluşan CO<sub>2</sub>, biyodizelin elde edildiği bitkiler tarafından kullanılır (Öğüt ve Oğuz, 2006).

- Evsel ve endüstriyel bazı kullanılmış yağların değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Atık bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilebilir. Atık maddelerin değerlendirilmesi yeryüzündeki atık miktarını azaltır. Tarımsal ürünlere ikinci bir artı değer kazandırır (Akın, 2005).
- Biyodizel, yağ asitleri ve bunları içeren yağlar biyolojik maddeler içinde en yüksek ısıl değere sahiptir. Bu özellik iki hidrojen atomu taşıyan tek bir karboksil grubuna bağlanmış nispeten uzun hidrokarbon zincirine sahiptir. Bu nedenle bitkisel yağlar sıvı yakıtlara en yakın biyolojik maddelerdir ve yağsız biyolojik maddelere nazaran daha yüksek ısı enerjisine sahip olan yağlı biyolojik maddeler, biyodizel üretimi için sürekli bir potansiyel oluştururlar (Öztürk, 2007).
- Biyodizel, petrol kökenli dizel yakıtına göre daha yüksek tutuşma derecesine ( $>110^{\circ}\text{C}$ ) sahiptir. Bu yanmaya doğrudan etki etmemesine rağmen, biyodizel depolanması ve taşınabilirliği açısından daha güvenli hale getirmektedir (Mutlu ve ark., 2007).
- Emisyonlarında karbon monoksit, partikül madde, yanmamış hidrokarbon daha azdır ve aromatik bileşikler ile kükürt hemen hemen hiç yoktur. Bundan başka kansere sebebiyet veren bileşimler (Aromatlar) bakımından da fakirdir. Biyodizel kükürt içermemesinden dolayı, biyodizel işletmelerinde oksidasyon katalizatörü olarak kullanılabilir. Böylece zararlı emisyon değerleri daha da düşük seviyelere indirilebilir.
- Biyodizel, motorine göre daha iyi bir yağlayıcı olduğundan motor ömrünü uzatır. Çünkü yağlama derecesi yüksektir (Altun ve Öner, 2103).
- Biyodizel ağırlıkça % 11 oksijen içerir. Oksijen içeriği fazla olduğu için yanma verimi daha yüksektir (Öğüt ve Oğuz, 2006).
- Biyodizelin iyot sayısı oldukça düşüktür, kurum oluşturmaz (Nişancı, 2007).
- Setan sayısının dizele göre yüksek olması, motorun daha gürültüsüz ve vuruntusuz çalışmasını sağlar. Biyodizel, değişiklik yapılmamış herhangi bir dizel motorunda dizel yakıtı ile değişik oranlarda karıştırılarak kullanıldığı gibi, %100 oranında da kullanılabilir (Türkay, 2005).
- Yan ürün olarak ticari amaçlı gliserin ve potasyum gübresi elde edilir.
- Tarım ürünlerinin sanayiye entegrasyonunu sağlayarak ülkelerin tarımsal kalkınmasını çarpan etkisiyle hızlandırmasının yanı sıra, biyodizel kullanımı ile yeni istihdam olanakları yaratılmakta ve ülke ekonomisine küçümsenmeyecek katkılar gerçekleştirilmektedir (Nişancı, 2007).



- Küçük (evsel) ve sanayi tipi üretiminin ekonomik uygulanabilirliği, dizele yakın özgül yakıt tüketimi, güç ve moment değerlerine sahip olması, ulaşım dışında ısıtma sistemleri ve jeneratörlerde kullanıma uygun olması, biyodizelin üstünlükleridir.
- Biyodizelin motor yağlayıcılık özelliği çok iyidir.
- Biyodizelin alevlenme noktası petrol dizelden daha yüksektir ve bu özellik biyodizelin kullanımı, taşınımı ve depolanması sırasında daha güvenli bir yakıt olmasını sağlar.
- Biyodizel petrol kökenli dizel yakıtı ile her oranda karıştırılabilmektedir. Bu özellik petrol kaynaklı dizelin kalitesini yükseltir. Örneğin yanma sonucu oluşan ve çevreye atılan zararlı gazların emisyon değerlerini düşürür, motordaki yağlanma derecesini artırır ve motor gücünü azaltan birikintileri çözer.
- Bunların yanında biyodizel kullanımı tüketici tasarrufuna, petrol ithalatının azalmasına, sürdürülebilir enerjiye destek, enerji tarımının (yağlı tohum tarımının) gelişmesine, kırsal kesimin sosyo-ekonomik yapısının iyileşmesi, yerel iş imkânlarına, imalat sanayisinin gelişmesine, doğal enerji kaynakları ve çevrenin korunmasına katkı sağlamaktadır.

### 1.7.2. Biyodizelin dezavantajları

- Dizelden daha yüksek akma noktasına sahiptir. Bitkisel yağların doğrudan dizel yakıtı olarak kullanımlarını olumsuz yönde etkileyen başlıca faktör yüksek viskoziteleridir. Modern dizel motorlarının enjeksiyon sistemleri viskozite değişimlerine karşı hassasiyet gösterirler. Yüksek viskozite, yakıtın yanma odasındaki atomizasyonunu bozmakta, damlacık boyutundaki büyümeyle tam yanmayı önlemektedir. Tamamlanmayan yanma ise yanma odasında birikmelere, enjektörlerde koklaşma ve tıkanmalara ayrıca yağlama yağına bulaşmaya neden olmakla ve yağlama yağında kalınlaşma ile jelleşme görülmektedir. Bitkisel yağların yakıt olarak kullanımında bir diğer sorun içerdikleri doymamış bağlardan kaynaklanır. Doymamış yapıların yağlama yağına karışması ve bu ortamda polimerezasyonu, motoru tahrip edecek viskozite artışlarına neden olmaktadır (Öztürk, 2007).
- Biyodizel soğuk hava şartlarından dizele göre daha çabuk etkilenir. Soğuk havalarda dizelden daha yüksek bulutlanma noktasına sahiptir. Yüksek miktarda doymuş yağ

asidi içeren biyodizeller, kış aylarında yakıt filtresinin ve yakıt hattı borularının tıkanmasına sebep olabilir. Bu durum biyodizelin soğuk iklim bölgelerinde kullanımını sınırlandırıcı bir faktördür. Bunu aşabilmek için karışım halinde kullanım formu tercih edilmektedir ve ön ısıtma ile giderilebilir. Biyodizelin ısı değeri dizele göre düşüktür. Bu durum motordaki yanma sonucunda bir miktar güç düşmesine yol açar (Öğüt ve Oğuz, 2006).

- Yüksek jelleşme noktasına sahiptir. B100 (% 100 biyodizel) için 0 °C (32°F) iken B20 (%20 biyodizel + %80 motorin) için -26°C (-15 °F)'dır (Koç, 2011).
- Biyodizelin diğer bir dezavantajı da oksitlenmeye karşı olan eğilimidir. Havayla temas eden biyodizel, özellikle yüksek sıcaklıklarda hızla oksitlenmeye başlar. Bununla birlikte biyodizelin, parlama noktası daha yüksektir. Bu yanmaya doğrudan etki etmemesine rağmen, biyodizeli depolanması ve taşınabilirliği açısından daha güvenli hale getirmektedir (Koç, 2011).
- Biyodizel, depolama, taşıma ve motor malzemelerinde doğal ve butil kauçukları parçalamaktadır ve uzun süre depolanamaz. Saf (B100) kullanım durumunda ise motor malzemelerinde özellikle yakıt donanımındaki hortum, bağlantı elemanı ve contaların uygun malzeme ile değiştirilmesi gerekir (Artukoğlu, 2006).
- Azot oksit (NO<sub>x</sub>) emisyonları petrodizele göre biraz yüksektir.
- Yakıt tüketimi hacim esasında % 11, ağırlık esasında ise %5-6 daha fazla olmaktadır.
- Yağlama yağının seyrelmesine neden olmaktadır.
- Biyodizel, 1996 yılı öncesi üretilen araçların bazı plastik aksamaları ile etkileşebilir.
- Biyodizel kullanmadan önce araç depoları iyice temizlenmelidir.

### 1.8. Yosun (Mikroalg) ve Üretimi

Yosunlar (tek hücreli mikroalg) karada ve denizde yaşayan mikroskobik fotosentez yapabilen canlılardır. Bilim adamları tarafından hayatın başlaması ve karaya intikal etmesini sağlayan canlılar olarak değerlendirilmekte ve yaklaşık 5 milyar yıldır var oldukları dile getirilmektedir. Doğada 200,000 ile 2-3 milyon türü olduğu tahmin edilen yosunların bugüne kadar yaklaşık 30,000 çeşidinin kayıt altına alındığı ve bunlardan sadece birkaç türün ticarileşebildiği bilinmektedir (Anonim, 28 Aralık 2015). Tablo 1.11'de yosunların sınıflandırılması verilmiştir (Rajvanshi ve Sharma, 2012).

**Tablo 1.11.** Yosunların sınıflandırılması

Yosun Adı	Bilinen Türü	Depoladığı Madde	Yaşam Ortamı
Diatomlar (Bacillariophyceae)	100,000	Chyrsolaminarin (karbonhidrat polimeri) ve Trigliseritler	Okyanuslar, Tatlı ve Hafif Tuzlu Su
Yeşil Yosunlar (Chlorophyceae)	8,000	Nişasta ve Trigliseritler	Tatlı Sular
Mavi-Yeşil Yosunlar (Cyanophyceae)	2,000	Nişasta ve Trigliseritler	Değişik Ortamlar
Altın Yosun (Chrysophyceae)	1,000	Trigliseritler ve Karbonhidratlar	Tatlı Sular

Yosunlar son derece zengin karbonhidrat, protein ve özellikle yağ asidi içeriğine sahiptirler. Besin değeri yüksek olan yosunlar sudaki canlılar için besin maddeleri, vitamin ve iz elementlerin en önemli kaynağıdır. Aynı zamanda balık ve diğer su canlılarında renklenmenin gelişmesinde gerekli temel pigmentleri sağlarlar (Anonim, 5 Ocak 2016).

Yosunlar, tüm ekosistemlerin bütünlüğünün korunmasında önemli role sahiptirler. Okyanuslarda bulunan diatomlar ve diğer mikroskobik yosunlar, tüm dünyanın ihtiyacı olan fotosentetik karbon ihtiyacının üçte ikisini üretirler. Ayrıca sularında yosunlar tarafından gerçekleştirilen fotosentezle canlılara oksijen sağlamalarının yanında suda birlikte yaşayan canlıların besin ve korunma gibi ihtiyaçlarını da karşılarlar.

17. yüzyılın sonlarından beri kahverengi yosunların yakılmasıyla mineralce zengin küllerinden sabun, cam, soda ve gübre yapımında kullanılan "potas" elde edildiği bilinmektedir. Kimyasal maddeler arasında yer alan brom ve iyot ilk kez bu külden izole edilmiştir ve iyotun hala Japonya'da deniz yosunlarından elde edildiği bilinmektedir.

Yosunlar özellikle doğu Asya ülkelerinde önemli bir besin kaynağıdır. A, B1, B2, B6 ve C vitaminleriyle niyasin, iyot, potasyum, demir, magnezyum ve kalsiyum açısından zengindirler. Bazı yosun çeşitleri "destek besini" olarak ticari işletmelerce yetiştirilmekte ve paketlenerek satılmaktadır. Çin'de yaklaşık 70, Japonya'da ise 20'e yakın su yosunu yemeklerde kullanılmaktadır.

### 1.8.1. Yosun türleri

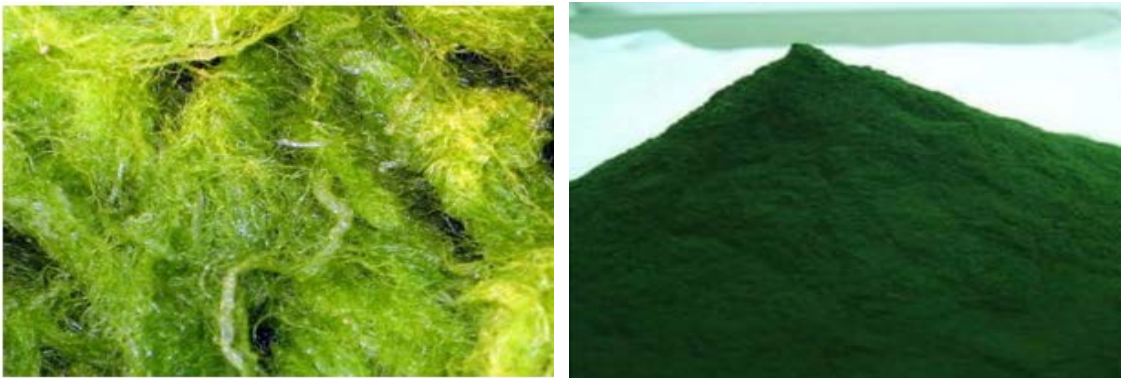
Alglerin sınıflandırılmasında içerdikleri pigmentler, biyokimyasal özellikleri, depoladıkları maddeler ve kamçı gibi organellerinin yapıları ve hayat devreleri göz önüne alınır. Su yosunları; mavi-yeşil su yosunları (Cyanophyceae) ve gerçek su yosunları (Algler=Phycophyta) olarak ikiye ayrılır. Mavi-yeşil su yosunları: Tek hücreli ilkel organizmalardır. Ototrofturlar. Klorofil, karatinoitler ve fikoeritin maddesini taşırlar. Bu iki maddenin oranına göre hücreler mavimsi veya kırmızımsı görünürler. Hücrelerinin gerçek çekirdekleri yoktur. Bunlar serbest veya koloniler halinde yaşarlar. Üremeleri eşeysizdir ve hücrelerinin ikiye bölünmeleri suretiyle olur. Bu su yosunları yeryüzünün bütün bölgelerine yayılmıştır. Nemli topraklarda, özellikle tatlı sularda, bazen tuzlu sularda, ağaç kabuklarında, kayalar üzerinde ve arktik bölgelerde yaşarlar. Bazı türleri kaplıca sularında 70-80 °C'ye kadar dayanabilirler. Su üzerinde bilhassa göl ve havuzların yüzeylerinde 'suçiçeği' denilen ve diğer plankton bitkilerin de katıldığı yeşilimsi bir örtü hasıl ederler. Mavi-yeşil su yosunlarının bir kısmı mantarlarla birlikte likenleri meydana getirirler. Mavi-yeşil su yosunlarının bazı türleri hayvanlar için zehirlidir. Bu su yosunları bakımından zengin olan suyu içtiklerinde ölüme neticelenen zehirlenmeler görülür. Mavi-yeşil su yosunlarına örnek olarak şunlar verilebilir: Nostoc, Gloeocapsa, Microcystis flos-equae (Su çiçeği yapar.), Arabaena gibi. Gerçek su yosunları (Algler= Phycophyta): Tek veya çok hücreli, çeşitli renklerde, ototrof, iplikli su bitkileridir. Klorofil taşırlar. Hücrelerinin gerçek çekirdekleri vardır. Eşesiz üremeleri yanında eşeyli üremeleri de vardır. Eşeyli üremeleri izogami, anizogami, ovogami şekillerinde olur. Spor ve gametleri meydana getiren organları bir hücreden meydana gelir. Bu bölümdeki su yosunları yedi sınıfa ayrılır: 1) Öglenalar, 2) Ateş rengi su yosunları, 3) Altın rengi su yosunları, 4) Yeşil su yosunları, 5) Sarı su yosunları, 6) Esmer su yosunları, 7) Kızıl su yosunları. Bu bölümdeki su yosunları içerisinde tek hücreli ve mikroskobik formlardan, çok hücreli ve denizlerde zayıf, kısa dalgalı ışığın girebileceği yerlere (60-200 m) kadar inebilenleri, boyları 100 metreye ve ağırlıkları 100 kg'a kadar varan su yosunları ile gıda olarak ve sanayide kullanılan türlerine rastlanılır. Bunlara ait bazı örnekler verilebilir.

### 1.8.2. Chlorella Türü Yosunlar

Chlorella yosunları klorofil taşıdıkları ve fotosentez yaptıkları için bitkilerle çok fazla benzerlik gösterirler ve geliştikçe karbonhidrat ve yağ üretimleri artar. Tek hücreli yapısından dolayı vitamin, protein, mineral, aminoasitler, nükleik asitler (RNA, DNA), temel yağ asitleri, enzimler ve karotenoidlerin yoğun bir kaynağı olmasına büyük bir avantaj sağlamaktadır (Anonim, 7 Ocak 2016).

Chlorella yosunları ticari olarak kullanılan en eski yosun türlerinden biri olup içerdikleri doymuş ve doymamış C<sub>18</sub>'lerden dolayı bitkisel yağlara benzer bir bileşime sahiptirler (Liang ve ark., 2009). Clorella yosunu atık sularda bulunan azot, fosfor ve diğer bazı safsızlıkların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Ahmad ve ark., 2013). Ayrıca bu yosun türünün yüksek oranda nişasta içeriğinden dolayı etanol üretimi için iyi bir kaynak olduğu belirtilmiştir (El-Khair ve ark., 2015). Bir tatlı su yosunu olana Chlorella doğal koşullarda kolay ekimi, hızla büyümesi ve yüksek lipit içeriği nedeniyle biyoyakıt üretimi için en uygun yosun türlerinden biridir (Al-Iwayzy ve ark., 2014).

Doktora çalışmasında kullanılan *Chlorella protothecoides* yosunu yeşil algler grubunda ve "Trebouxiophyta" sınıfında bulunur. İlk kez 1965 yılında farklı bir yosun türü olarak karakterize edilen bu yosun türü yüksek lipit/yağ içeriği, hızlı büyüme oranı ve maksimum kültür hücre yoğunluğu (108 hücre/mL) nedeniyle biyodizel üretimi için umut verici bir gelişme olarak değerlendirilmiştir (Yan ve ark., 2013; Anonymous, 4 Mart 2016), (Anonymous, 5 Mart 2016). Ayrıca heterotrofik ortamda büyümesi ve atıksuların arıtılmasında kullanılabilmesi bu yosun türünün önemli üstünlüklerindedir.



Şekil.1.10. Chlorella protothecoides yosunun ıslak ve kurutulmuş halleri

Aşağıda biyoyakıt üretiminde kullanılan bazı yosun türlerinin lipit içeriği, lipit verimlilikleri, biyokütlenin hacimsel ve alansal verimleri verilmiştir (Mata ve ark., 2010). Biyodizel üretiminde en yaygın kullanılan yosun türleri; *Chlorella*, *Dunaliella*, *Isochrysis*, *Nannochloris*, *Nannochloropsis Oculata*, *Neochloris*, *Nitzschia*, *Phaeodactylum* ve *Porphyridium* spp. Bunların yağ içerikleri %20-50 arasında değişir. Tablodan da görüldüğü gibi bu çalışmada kullandığımız *Chlorella protothecoides* yosunu en yüksek lipit içeriği (14.6-57.8 % kuru ağırlık), en yüksek lipit verimi (1214mg/L/gün) ve en yüksek biyokütle hacmine (2-7.70 mg/L/gün) sahiptir.

**Tablo 1.12.** Farklı yosun türlerinin lipit içeriği ve verimlilikleri

Yosun Türü	Lipit İçeriği (%Kuru Ağ.)	Lipit verimi (mg/L/gün)	Biyokütlenin Hacimsel verimi(mg/L/gün)	Biyokütlenin Alansal verimi(mg/m <sup>2</sup> /gün)
<i>Ankistrodesmus</i> sp.	24-31	-	-	11.5-17.4
<i>Botryococcus braunii</i>	25-5	-	0.02	3.0
<i>Chaetoceros muelleri</i>	33.6	21.8	0.07	-
<i>Chaetoceros calcitrans</i>	14.6-16.4	17.6	0.04	-
<i>Chlorella emersonii</i>	25-63	10.3-50	0.036-0.041	0.91-0.97
<i>Chlorella protothecoides</i>	14.6-57.8	1214	2-7.70	-
<i>Chlorella sorokiniana</i>	19-22	44.7	0.23-1.47	-
<i>Chlorella vulgaris</i>	5-58	11.2-40	0.02-0.20	0.57-0.95
<i>Chlorella</i> sp.	10-48	42.1	0.02-2.5	1.61-16.4
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	2	-	2.90-3.64	72.5-130
<i>Chlorella</i>	18-57	18.7	-	3.5-13.9
<i>Chlorococcum</i> sp.	19.3	53.7	0.28	-
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20-51.1	-	10	-
<i>Dunaliella salina</i>	6-25	116	0.22-0.34	1.6-3.5/20-38
<i>Dunaliella primolecta</i>	23.1	-	0.09	14
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	16.7-71	-	0.12	-
<i>Dunaliella</i> sp.	17.5-67	33.5	-	-
<i>Ellipsoidion</i> sp.	27.4	47.3	0.17	-
<i>Euglena gracilis</i>	14-20	-	7.7	-
<i>Haematococcus pluvialis</i>	25	-	0.05-0.06	10.2-36.4
<i>Isochrysis galbana</i>	7-40	-	0.32-1.6	

<i>Isochrysis</i> sp.	7.1-33	37.8	0.08-0.17	-
<i>Monodus subterraneus</i>	16	30.4	0.19	-
<i>Monallanthus salina</i>	20-22	-	0.08	12
<i>Nannochloris</i> sp.	20-56	60.9-76.5	0.17-0.51	-
<i>Nannochloropsis oculata</i> .	22.7-29.7	84-142	0.37-0.48	-
<i>Nannochloropsis</i> sp.	12-53	37.6-90	0.17-1.43	1.9-5.3
<i>Neochloris oleoabundans</i>	29-65	90-134	-	-
<i>Nitzschia</i> sp.	16-47	-	-	8.8-21.6
<i>Oocystis pusilla</i>	10-5			40.6-45.8
<i>Pavlova salina</i>	30.9	49.4	0.16	-
<i>Pavlova lutheri</i>	35.5	40.2	0.14	-
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	18-57	44.8	0.003-1.9	2.4-21
<i>Porphyridium cruentum</i>	9-18.8	34.8	0.36-1.50	25
<i>Scenedesmus obliquus</i>	11-55	-	0.004-0.74	-
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	1.9-18.4	35.1	0.19	-
<i>Scenedesmus</i> sp.	19.6-21.1	40.8-53.9	0.03-0.26	2.43-13.52
<i>Skeletonema</i> sp.	13.3-31.8	27.3	0.09	-
<i>Skeletonema costatum</i>	13.5-51.5	17.4	0.08	-
<i>Spirulina platensis</i>	4-16.6	-	0.06-4.3	1.5-14.5/24-51
<i>Spirulina maxima</i>	4-9	-	0.21-0.25	25
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	20.6	17.4	0.08	-
<i>Tetraselmis suecica</i>	8.5-23	27-36.4	0.12-0.32	19
<i>Tetraselmis</i> sp.	12.6-14.7	43.4	0.30	-

### 1.8.3. Yosun üretim sistemleri

Yosunlar klorofil içeren basit organizmalar olduğundan yeryüzünde fotosentez için ışığı kullanabilecekleri her yerde bulunabilirler. Genellikle havuz tipi açık sistemler kullanılmakla birlikte kapalı fotobiyoreaktörler de yosunların yetiştirilmesinde kullanılmaktadır. Açık havuzların yatırım ve işletme maliyetlerinin düşük olması, sistemi endüstride tercih edilebilir konuma getirmiştir. Ancak üretim koşullarının kontrolünün zorluğu ve kontaminasyon riski sistemin dezavantajları olarak ortaya çıkmaktadır. Büyük ölçekli kültür sistemlerinde ışığın etkin kullanımı, sıcaklık, yosun

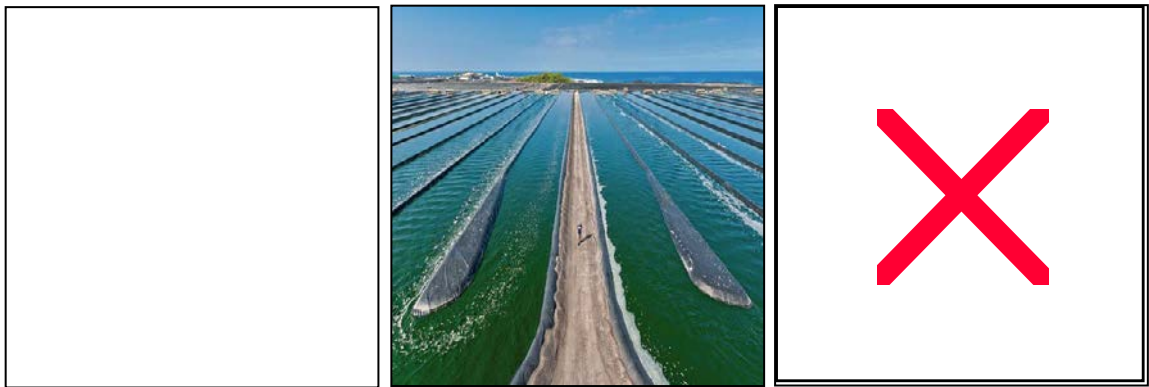
kültüründe hidrodinamik dengeyi ve kültürün devamlılığını sağlama gibi temel hususların karşılaştırılması gereklidir. Her bir yosun türünün ideal gelişimi, kendine özgü spesifik koşulların sağlandığı kültür ortamlarında gerçekleşir. Örneğin Spirulina yüksek pH ve bikarbonat yoğunluğunda, Chlorella besince zengin ortamda, Dunaliella salina ise çok yüksek tuzlulukta en iyi büyümeyi göstermektedir.

Aşağıda yosun üretiminde kullanılan bazı üretim teknolojileri ele alınmıştır.

### 1.8.3.1. Açık havuz sistemleri

Bu sistem yosun yetiştiriciliğinde yaygın olarak kullanılan, doğal göletler ve havuz sistemlerinden oluşur. Son yıllarda birçok şirket biyoyakıt ve kimyasallar maddelerin üretimini hatta ABD atık suların arıtılmasında ve gıda maddelerin üretiminde yosun üretimi için ticari olarak kullandıkları sistemlerdir.

Açık havuz sistemleri, doğal olarak güneş ışığına maruz kalan yosunları biyokütleye dönüştürmek için bir veya birkaç dönümlük alanda 30-35 cm'lik derinlikte yosunların yetiştirildiği havuzlardır. Yarış pistlerine benzemeleri nedeniyle "raceway" olarak adlandırılan bu havuzların karıştırma ve sirkülasyon işlemi, motor ile çalışan bir pedal vasıtası ile yapılmaktadır (Anonymous, 10 Ocak 2016). Bu yöntemde su sıcaklığı günlük ve mevsimlik değişebildiği için, ortam sıcaklığının sabit tutulması çok zordur. Ayrıca bu sistemlerde buharlaşma engellenemediği gibi karbondioksit kullanımı da fotobiyoreaktörlerdeki kadar etkili değildir.



Şekil 1.11. Havuz ve göletlerde yosun üretimi



### 1.8.3.2. Kapalı sistemler

Bu sistemlerde yosun kültürünün dış ortamlarla ilişkisi kesilmiştir. Kapalı sistemler gelişen endüstriyel pazarın ihtiyaç duyduğu pigmentler, polisakkaritler gibi değerli yosun ürünleri elde edilmesinde kullanılmaktadır. Seçici ortamda yaşayan yosunların üretiminde kapalı sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Kapalı sistemler genel olarak karşılaşılan önemli sorunların çözülmesini sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır.

Birbirine paralel olarak sıralanmış plastik ya da camdan yapılmış şeffaf tüplerden oluşan fotobiyoreaktörler, tübüler fotobiyoreaktörler olarak isimlendirilir. Büyük ölçekli biyokütle üretiminde, özellikle tek türün kültürü için raceway sistemlerinden daha çok fotobiyoreaktörler başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tüplerin güneş ışığını alacak şekilde yerleştirilmesi üretim açısından daha verimlidir. Fotobiyoreaktörlerdeki yosunların tamamının ışıktan yararlanmasını ve yosun biyokütlesinin artmasını sağlamak için çapı en fazla 10 cm olan solar kolektör tüpler kullanılır.



Şekil 1.12. Fotobiyoreaktörler

Solar tüpler yerden yüksekte olacak şekilde sıralanır. Çok sayıda solar tüple oluşturulan fotobiyoreaktörler üretim alanından tasarruf sağlar. Solar kolektörlerin bulunduğu zemin, yansımının artması için beyaza boyanır veya beyaz plastik bir tabaka ile kaplanır. Bu beyazlık, tüplerin daha fazla ışık almasını sağlar. Tübüler fotobiyoreaktörlerden başka, esnek ve şeffaf plastikten oluşan hortumların, içinde flüoresan ışık kaynağı olan silindir şeklindeki bir iskelete sarılması ile oluşturulan sarmal tübüler fotobiyoreaktörler de mevcuttur (Can, 2010).



Şekil 1.13. Sarmal túbüler fotobiyoreaktör

Sarmal túbüler fotobiyoreaktörler küçük ölçekli yosunların üretimi için uygundur. Fotobiyoreaktörlere uygulanan yapay ışıklandırma doğal aydınlatma ile karşılaştırıldığında daha etkili ancak daha pahalıdır. Tüplerin uzunluğu biyokütle konsantrasyonuna, ışık yoğunluğuna, akış oranına ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişse de 80 metreyi geçmemelidir.

Fotobiyoreaktörlerde üretim devam ederken karbondioksit yosunlar tarafından tüketilir. Bu tüketimin sonucunda pH değeri yükselir. pH değerinin çok fazla yükselmemesi için üretim boyunca, ortama karbondioksit verilmesi gerekir. Fotobiyoreaktörlerde sıcaklığın sabit tutulması üretimin başarısını olumlu şekilde etkiler.

Fotobiyoreaktörler açık sistem havuzlarına göre kısmen pahalı olabilir, ancak aksenik monokültürlerin yetiştirilmesi için kontaminasyonu minimize etmek veya önlemek, pH, ışık şiddeti, CO<sub>2</sub> ve sıcaklık gibi biyokültürel şartların daha iyi kontrol edilmesi, reaktördeki suyun buharlaşmasını önleme, düşük CO<sub>2</sub> kayıpları, yüksek hücre konsantrasyon olanakları ve kompleks biyofarmasötiklerle üretim imkanları gibi birçok avantajlara sahiptir (Anonymous, 12 Ocak 2016).

Üretimin en verimli şekilde gerçekleşmesi için;

- 1- Etkili ışık kullanımı ve bunu sağlayacak yüzey hacim oranı,
- 2- Yüksek yoğunluktaki kültürlerde çalışma imkânı,
- 3- Yüksek alansal ve hacimsel üretim,
- 4- Dengeli, kaliteli ve sabit bir üretim sağlama
- 5- Diğer türlerce oluşabilecek kontaminasyon riskini önleme,

- 6- Yüksek oranda CO<sub>2</sub> transferine izin verilmesi ve en az miktarda CO<sub>2</sub> kaybı,  
 7- Dış alanlarda kurulduğunda en üst seviyede güneş enerjisinden yararlanma ve biriken oksijenin hızla uzaklaştırılması gerekir.

**Tablo 1.13.** Küçük veya büyük ölçekli açık ve kapalı kültür sistemlerinin karşılaştırılması (Turhan, 2011).

Faktörler	Yosun Kültür Sistemleri	
	Kapalı Sistemler (PBRs*)	Açık Sistemler (Havuzlar)
Kirlenme kontrolü	Kolay	Zor
Kirlenme riski	Az	Çok
Sterillik	Yapılabilir	Yapılamaz
Proses kontrol	Kolay	Zor
Türlerin kontrolü	Kolay	Zor
Karıştırma	Üniform	Çok zayıf
Çalışma yöntemi	Sürekli veya yarı sürekli	Sürekli veya yarı sürekli
Gerekli alan	Verimlilik durumuna bağlı	PBRs veya gölet
Alan/hacim oranı	Yüksek (20–200 m <sup>-1</sup> )	Düşük (20–200 m <sup>-1</sup> )
Popülasyon yoğunluğu	Yüksek	Düşük
Yatırım	Yüksek	Düşük
İşletme maliyeti	Yüksek	Düşük
Havuzların sermaye/işletim maliyeti	Havuzlardan 3-10 kat daha düşük maliyet	PBRs> gölet
Işık kullanım verimliliği	Yüksek	Düşük
Sıcaklık kontrol	Daha üniform sıcaklık	Zor
Verimlilik	3-5 kat daha verimli	Düşük
Su kayıpları	Tasarım soğutmasına bağlıdır	PBRs veya gölet
Yosun üzerindeki hidrodinamik baskı	Düşük-yüksek	Çok düşük
Yosun ortamının buharlaşması	Düşük	Yüksek
Gaz transfer kontrol	Yüksek	Düşük
CO <sub>2</sub> kayıpları	pH, bazlılık, vb. bağlıdır	PBRs veya gölet
O <sub>2</sub> tutma/engelleme	Büyük problem	PBRs veya gölet
Biyokütle konsantrasyonu	3-5 kat daha verimli	PBRs veya gölet

\* PBRs: Photobioreactors

### 1.8.3.3. Fermantasyon sistemleri

Bazı araştırmacılar ve şirketler güneş ışığı kullanarak alternatif bir sistem olan fermantasyon yöntemiyle bazı kozmetik ürünleri, gıda ürünleri, kimyasal maddeler ve biyoyakıtlara dönüştürülebilen yosun türlerini üretmişlerdir.



Şekil 1.14. Fermantasyon sistemleri

### 1.8.3.4. Hibrit sistemler

Şirketlerin çoğu açık ve kapalı sistemleri kullanmalarının yanında, az sayıda da olsa hibrit sistemleri kullanmışlardır. Ancak bazı şirketler açık ve kapalı sistemleri kombine ederek hibrit sistemini geliştirmişlerdir. Büyük ölçekli havuzların kombinasyonu veya büyük havuzların fermantasyon sistemi ile birleştirilmesiyle daha küçük ölçekli fotobiyoreaktörlere dönüştürülmüştür. Bu sistemin amacı her prosesin bireysel avantajlarını maksimize etmektir.



Şekil 1.15. Hibrit sistemleri

### 1.8.3.5. Entegre sistemler

Bu yöntem ile istenmeyen ve zehirli olan maddelerin uzaklaştırılması ve dağıtılmasının yanında CO<sub>2</sub> ve besinleri absorbe eden yosunların atık suları arıtma yetenekleri güçlendirilmektedir. Entegre sistemler, atık su havuzlarında anaerobik ve aerobik biyolojik süreçlerin entegrasyonunun temsil edildiği havuz konseptinin türetilimidir.

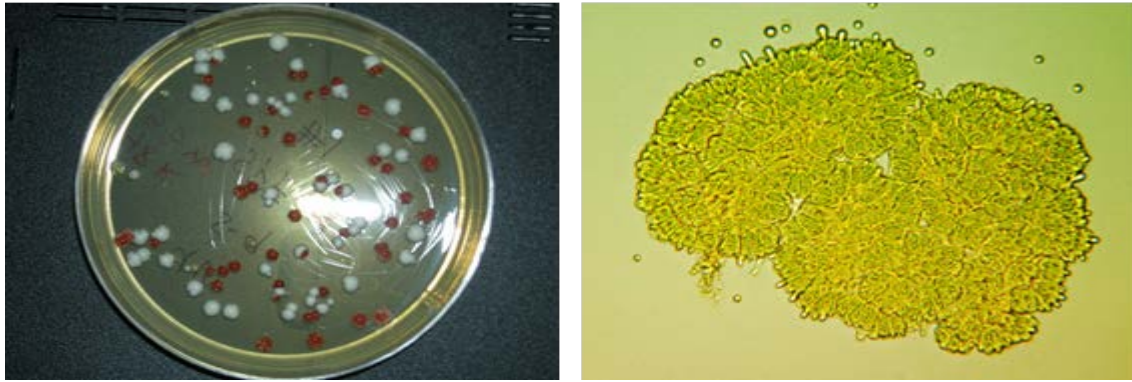


Şekil 1.16. Entegre sistemler

Yosunlar diğer tarım ürünlerine göre çok daha fazla üretkenliğe ve yüksek protein sentezine sahiptirler. Bu argümanlardan yola çıkarak hayati önem taşıyan gıda maddelerinin üretim maliyetlerini düşürmek, yosun üretimini geliştirmek ve kolaylaştırmak gerekir. Ayrıca yüksek verime sahip yosunlar atık su arıtma işlemlerinde de kullanılabilir (Covan ve Render, 2012). Atık suların arıtılması gibi prosesler sırasında üretilen yosun biyokütelleri; daha sonra metan, gübre, yağ ve diğer sıvı yakıtlara dönüştürülebilir.

### 1.8.3.6. Salgılama prosesleri

Biyoyakıt üretimi için yosun yetiştiren şirketlerin çoğu salgılama yoluyla yosun modifiye çalışmalarını yapmaktadırlar. Bu yöntem ile biyokütlerdeki yağların depolanması yerine yosunların yetiştirildiği ortam veya kültüre yararlı kimyasalların salgılanması amaçlanmaktadır. Bu yaklaşım, sürekli olarak yağ üretecek olan yosun biyokütlesinin başlangıçtaki veya küçük bir miktarı toplam maliyeti önemli ölçüde artıran üretim ve işleme ihtiyacını önleme avantajına sahiptir.



**Şekil 1.17.** Salgılama prosesleri

Etanol, bütanol, yağ asitleri, hidrokarbonlar, gazlı yakıtlar ve daha birçok kullanışlı ürünler yosunların modifiyesi ile salgılanabilir (Anonymous, 10 Ocak 2016).

Yosun yetiştirmede kültür ortamında biyokütlenin iyileştirilmesi, toplam biyokütle üretim maliyetinin %20-30'nu oluşturur. En yaygın yosun yetiştirme metotları; sedimentasyon, santrifüj, filtreleme, ultra-filtreleme veya topaklanma-yüzdürme kombinasyonudur. Tablo 1.14' te yosun yetiştirmede uygulanan yöntem, bu yöntemin maliyet tahmini ve yetiştirilen yosun türleri bulunmaktadır.

**Tablo 1.14.** Yosun yetiştirme teknikleri (Rajvanshi ve Sharma, 2012).

Yosun Yetiştirme Metodu	Maliyet	Yosun Türü
Köpük Damıtma	Çok Yüksek	Scenedesmus, Chlorella
Ozon Topaklanma	Çok Yüksek	---
Santrifüjleme	Çok Yüksek	Scenedesmus, Chlorella
Elektro Yüzdürme	Yüksek	---
İnorganik Kimyasal Topaklanma	Yüksek	---
Polielektrolit Topaklanma	Yüksek	Dunaliella
Filtrasyon	Yüksek	Spirulina, Coelastrum
Mikrofiltreler	---	Spirulina
Tüpte Çöktürme	Düşük	Micractinium
Direkt Sedimentasyon	Düşük	Coelastrum
Fototaktik Otokonsantrasyon	Çok Düşük	Euglena, Dunaliella
Ototopaklanma	---	Micractinium
Biyotopaklanma	---	Micractinium
Tilapia Geliştirilmiş Sedimentasyon	---	Scenedesmus, Chlorella

#### **1.8.4. Yosun üretiminde çevresel faktörlerin etkisi**

Yosun üretiminde fotosentez sırasında sadece ışık ve besinler kullanılarak karbonhidratlar, proteinler ve lipitler üretilir. Bu metabolik ürünlerin bir kısmı, besin koşulları da dâhil olmak üzere güneş ışığı yoğunluğu, CO<sub>2</sub> seviyesi, pH, sıcaklık, mevcut besinler ve diğer organizmalar gibi çevre şartlarına bağlıdır. Yosun üretimde azot, fosfor, sülfür, potasyum ve magnezyum gibi büyük besiyerlerin yanında demir, manganezin küçük miktarları ve kobalt, çinko, bor, bakır ve molibden gibi temel eser elementler kullanılmaktadır. Özellikle sıcaklık ve ışık gibi çevre koşullarının yanında, mineral olmayan besinler, büyük ve küçük besiyerler yosunun biyokimyasal yapısını önemli ölçüde etkilemektedirler. pH ve mevcut toksik metaller gibi diğer faktörler de yosunların büyüme ve metabolizmasını etkilemektedir. Aşağıda yosun üretimini etkileyen temel parametrelere kısaca değinilmiştir.

##### **1.8.4.1. Sıcaklık**

Yosunun büyüme hızını, hücre boyutunu, biyokimyasal bileşimini ve gerekli besinleri en çok etkileyen parametrelerden biri sıcaklıktır. Optimum üretim sıcaklıkları altında yosun büyüme hızı sıcaklıktaki artış ile artmasına rağmen bazı türlerde belirgin bir şekilde azalma görülmektedir. Minimum hücre boyutlu ve karbon ile azot kullanım verimliliği optimum sıcaklıkta artarken, optimum olmayan sıcaklıklarda azalır. Sıcaklık değişmesi ile birlikte en sık görülen değişikliklerden biri de lipit zarı içindeki yağ asitlerin seviyesindeki değişimdir. Yosun üretiminde optimum sıcaklığın dışındaki bir artış protein sentezini azaltır ve dolayısıyla yosun büyüme hızı yavaşlar. Sıcaklık aynı zamanda yosun hücresindeki nişasta içeriğine de etki etmektedir, dolayısıyla sıcaklık artışı üretilen nişastanın bozulmasına yol açmaktadır (Juneja ve ark., 2013).

##### **1.8.4.2. Işık**

Işık, yosunların büyüme evresinde kullandıkları bir enerji kaynağı ve organizmaların, organik bileşikleri ve özellikle şekerleri karbon dioksit'e dönüştürmek için kullandıkları bir enerji türüdür. Işığın fotosentez üzerindeki etkisinden dolayı yosunların büyümesini önemli derecede etkilemektedir. Artan ışık yoğunluğu altında

büyüme hızı, yosun türü ve kültür sıcaklığının bir fonksiyonu olmasına rağmen, doyma sıcaklığında maksimumdur. Işık yoğunluğu aynı zamanda yosunların hücresel bileşimini de etkiler. Düşük ışık yoğunluğunda, yosunlarda ekstraselüler polisakarit içeriğinde artış sağlandığı ve daha yüksek protein içeriğiyle sonuçlandığı gözlenmiştir. Yüksek ışık yoğunluğu hücresel lipit içeriği ve çoklu doymamış yağ asitlerinin azalmasına neden olduğu görülmüştür (Juneja ve ark., 2013).

#### **1.8.4.3. pH**

Yosun üretimine etki eden en önemli faktörlerden biri pH'dır. Çünkü CO<sub>2</sub> ve gerekli besinlerin çözünürlüğü ve kullanılabilirliğini belirleyerek, yosun metabolizması üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Suyun asiditesi yani pH'sı üretilen yosun türüne bağlı olarak değişebilir. Yosunlar inorganik karbon aldıklarından dolayı kültürlerinde pH önemli ölçüde artabilir. En uygun pH yosun büyümeye adapte olduğu başlangıç pH'sı olmasına rağmen, en hızlı büyüme pH'ın nötr olduğu durumdur. Ortamdaki pH'ın değişimi, metabolik kısıtlama nedeniyle yosun büyümesini sınırlayabilir. pH özellikle sudaki karbonlu kültürlerin kısmi konsantrasyonlarını belirleyen en önemli faktördür. Dolayısıyla pH'ın yüksek olması CO<sub>2</sub>, karbon kullanılabilirliğini sınırlar ve yosun büyümesini sınırlandırır (Juneja ve ark., 2013).

#### **1.8.4.4. Tuzluluk**

Tuzluluk aksi belirtilmediği sürece sodyum klorür (NaCl) konsantrasyonudur ve yosun hücrelerinin biyokimyasal yapısını değiştiren önemli faktörlerden biridir. Doğal olarak büyüdükleri ortamlardan daha yüksek veya daha düşük tuzlu ortamlarla temasa geçen yosunun büyüme hızı ve bileşimi değişebilir. Örneğin yüksek tuzlu bir ortam yosunun lipit içeriğini artırabilir (Zhila ve ark., 2011; Fabregas ve ark., 1984). Ayrıca yapılan bir çalışmada, *Dunaliella* yosun türünün yetiştirildiği ortamdaki NaCl konsantrasyonu 0,4 M'dan 4 M'a artırıldığında, doymuş veya mono doymamış yağ asitlerinde bir artış sergilendiği tespit edilmiştir (Xu ve Beardall, 1997). Bir başka çalışmada *Dunaliella tertiolecta* yosun türünün NaCl konsantrasyonu 0,5 M'dan 1,0 M'a yükseltildiğinde hücre içi lipitlerin %60'tan %67'ye ve trigliserid konsantrasyonların da %40'tan %56'ya çıktığı gözlenmiştir (Takagi ve Yoshida, 2006). Bir tatlı su yosunu olan *Botryococcus braunii* kültüründeki NaCl konsantrasyonundaki



artış, yosunun büyüme hızı, karbonhidrat ve lipit içeriklerinde artışa sebep olurken, en büyük biyokütle konsantrasyonuna ise en düşük tuzluluk seviyesinde ulaşıldığı tespit edilmiştir (Roa ve ark., 2007).

#### 1.8.4.5. Besinler

Besin sınırlama şartları altında biyokimyasal bileşiminde önemli değişim, hangi besinin ne ölçüde eksik olduğuna bağlı olarak yosunlarda gözlemlenebilir. Genel olarak yosun büyüme hızı sıcaklık ve pH'ın optimum koşulları altında en sınırlayıcı besin alım oranı ile orantılıdır ve genelde Michaelis-Menten denklemi ile ifade edilir (Titman, 1976). Yosun hücresi ve metabolizması için en önemli iki besin azot ve fosfat'tır. Azot nükleik asit ve proteinlerin oluşumunda temel elementtir. Hücrelerde enerji taşıyıcı görevi olan fosfat, ATP gibi temel moleküllerin ayrılmaz bir parçası ve yosun için çok önemli bir besin kaynağıdır. Karbon, hidrojen ve oksijen mineral olmayan üç temel besin maddesidir. Yosun kültürleri için ortamda hidrojen ve oksijen zenginliği, hücre büyümesi ya da metabolizma için bir dezavantaj olmadığı anlamına gelmektedir.

Karbon, sağlanması gereken diğer önemli besin maddelerinden biridir. Karbon aynı zamanda fotosentez, dolayısıyla yosun büyümesi ve üremesi için çok önemlidir.

Azot, yosunlardaki bütün yapısal ve işlevsel proteinlerin temel bileşenini teşkil eder ve hücre kuru ağırlığının %7-20'sini oluşturur (Hu, 2004). Yosun kültüründe azot eksikliğinin başlıca etkileri, protein içeriğindeki azalma ile birlikte lipit ve trigliseridlerin birikimi ve gelişmiş biyosentez bulunmasıdır. Azotu tükenmiş kültürlerde yetişen yosunlar aynı zamanda fotosentetik sabit karbonları, karbonhidrat sentezine dönüştürme eğilimindedirler.

Fosfor, yosun hücrelerinin normal büyümesi ve gelişmesi için gerekli olan önemli bir bileşendir. Azot yerine fosforun kullanımı birçok doğal ortamda yosunlar için birincil sınırlayıcı besin olduğu kanıtlanmıştır (Larned, 1998). Fosfor sınırlaması aynı zamanda lipit birikimine neden olur. Örneğin fosforun başlangıç toplam konsantrasyonu 2.0 mg/L den 0.1 mg/L ye düşürülmesiyle *Scenedesmus sp.* yosun türünün lipit içeriğinin %23'ten %53'e yükseldiği gözlenmiştir (Li ve ark., 2010). Yosun hücrelerinde çok az miktarlarda (<4ppm) bulunan demir (Fe), mangan (Mn), kobalt (Co), çinko (Zn), bakır (Cu) ve nikel (Ni) gibi bazı iz elementler yosun fizyolojisinin temel elementlerini oluşturur ve çeşitli metabolik fonksiyonlar için gereklidirler (Bruland ve Donat, 1991).

### 1.8.5. Yosunların kullanım alanları

Tek hücreli su yosunlarından olan diatome'ler bugün sanayide kullanılan en önemli su yosunlarından. Jeolojik devirlerde üremiş olan diatomeler suların, denizlerin dibine çökerek silisli kabuklarından meydana gelen kalın tabakalar meydana getirmişlerdir. Ülkemizde Ankara, Erzurum, Kayseri ve Afyon civarında bunlara rastlanmaktadır. Bu toprağın rengi kirli beyazımsı veya beyazdır ve hafif olup, % 60-90 silis taşır. Hacminin 2-4 katı su çektiğinden asit gibi zararlı maddelerin ambalajlanmasında; yanmadığından ve ısıyı nakletmediğinden fırınların izolasyonunda; sert olduğundan madeni eşyaların temizlenmesinde; nitrogliserin ile karıştırılarak dinamit yapımında; flitrazyonda kullanılır. Esmir su yosunlarından bazı laminoria türleri alginik asit ve tuzların elde edilmesinde kullanılır. Bu ise eczacılık tekniğinde tablet ve süspansiyon hazırlanmasında, gıda sanayiinde, konservecilikte, kozmetik sanayiinde, tekstil sanayiinde çok kullanılır. Fucus türlerinden iyot elde edilmesinde çok faydalanılmıştır. Ayrıca kıvılcık su yosunlarından olan Gelidium türlerinden Agar elde edilmesinde çok faydalanılır. Agar yapısında polisakkaritler taşır. Tedavide, bakteriyolojide, eczacılık sanayiinde, gıda sanayiinde kullanılır. Bugün memleketimizin sahillerinde de yukarıdaki sınıflara ait 120 civarında su yosun türü tespit edilmiştir. Fakat dünya üzerinde su yosunlarından en çok faydalanan ve onların kültürünü yapan ülkelerin başında Japonya gelmektedir. Yağ muhtevası kara bitkilerine nazaran daha fazla olmasından, enerji hammaddesi olarak da önem kazanmaktadır.

Aşağıda bazı yosun türleri ve kullanım alanları verilmiştir.

- **Besin Maddesi**

Çoğunluğu Phaeophyceae ve Rhodophyceae olan 100 den fazla tür içerdikleri protein, karbohidrat, vitamin ve minerallerin varlığından dolayı dünyanın çeşitli yerlerinde insanlar tarafından besin kaynağı olarak kullanılır. Bağışıklık sistemini güçlendirerek, kötü koku yaratan bakterileri yok ederek, sindirim sistemini destekler. İyi bir protein, vitamin, mineral ve klorofil kaynağı olmasının yanında kansere karşı koruyucu özelliği ve anti tümör etkiye sahiptir. Enerji seviyesini artırarak, bir diyet programının yan etkilerini (halsizlik, güçsüzlük vs.) giderir ve enerji seviyesini koruyarak sağlıklı kilo kaybına yardımcı olur. Ayrıca zararlı maddelerin (serbest

radikal, hava kirliliği, sigara, alkol vs.) etkisini azaltarak yaşlılık etkilerini geciktirir. Radyasyon ve civa-kurşun gibi toksik metallerin etkilerinden vücudun korunmasına ve arınmasına yardımcı olduğu bilinmektedir.

- **Mineral Kaynağı**

Bazı yosunlar demir, bakır, manganez, çinko bakımından zengin kaynaklardır.

- **Hayvan Yemi**

Phaeophyceae, Rhodophyceae ve bazı yeşil algler, besin kaynağı olarak birçok hayvan yemi üretiminde kullanılır. Bunun yanı sıra Protozoa, Crustacea, balıklar ve diğer sucul canlıların en büyük besin kaynağı planktonik alglerdir.

- **Gübre**

Dünyanın birçok sahil yöresindeki yosunlar, fosfor, potasyum ve bazı iz elementlerin varlığından dolayı gübre olarak kullanılırlar.

- **Atıkların Arıtılması**

Evsel ve endüstriyel kaynaklardan gelen atıklar, çözünmüş ya da askıdaki organik ve inorganik bileşikler içerir. Bu atıkların temizlenme prosesleri oksijenli bir ortamda gerçekleşir ve bu oksijenlendirme bazı yosunlar tarafından sağlanır. Ayrıca, temizlenmesi güç olan azot ve fosfor gibi bileşikler, yosunların bulunduğu tanklara alınarak, yosunlar tarafından besin kaynağı olarak kullanılmaları suretiyle ortamdaki uzaklaşabilmektedirler.

- **Dişçilik**

Bazı yosun türleri bozulmayan çabuk sertleşen diş kalıbı alma maddesi yapımında kullanılır.

- **Alkol Sanayi**

Bira ve şarap berraklaştırıcısı olarak kullanılmasının yanında, kokteyllerin karışımlarının çökmesini engellemek için stabilizatör olarak da kullanılır.

- **İlaç Sanayi**

Yağ ve mumların çözeltilerine akıcılık kazandırmak, tabletlerde ise ayrıştırma maddesi ve dolgu maddesi olarak kullanılır. Tabletlerin üzerine kaplama olarak kullanılarak antibiyotik hormon vitamin gibi maddelerin içilebilir hale getirilmesini sağlayarak, düşük kalorili ve tok tutucu yiyeceklerin imalatında kullanıldığı bilinmektedir.

- **Kâğıt Sanayi**

Kâğıtların yüzeylerini cilalamakta kullanılarak, su sızdırma ve mürekkep dağılımını önleyebildiği gibi dolgu materyali olarak da (özellikle parşömen kâğıdı üretiminde) kullanılır.

- **Kauçuk Sanayi**

Doğal kauçuğa ilave edilerek kauçuğun yumuşaklık ve akıcılık kazanmasını sağlar.

- **Boya Sanayi**

Emülsiyonu sabitleştirmek, fazla akıcılığı durdurmak ve pigmentlerin fazla zarar görmesini önlemenin yanında boya zenginleştirici ve çözücü olarak da kullanılır.

- **Tekstil Sanayi**

Desen basımından önce katılaştırıcı olarak kullanılır, ayrıca özel püskürtme yöntemiyle ipeğe benzeyen yapay iplik üretiminde kullanıldığı bilinmektedir.

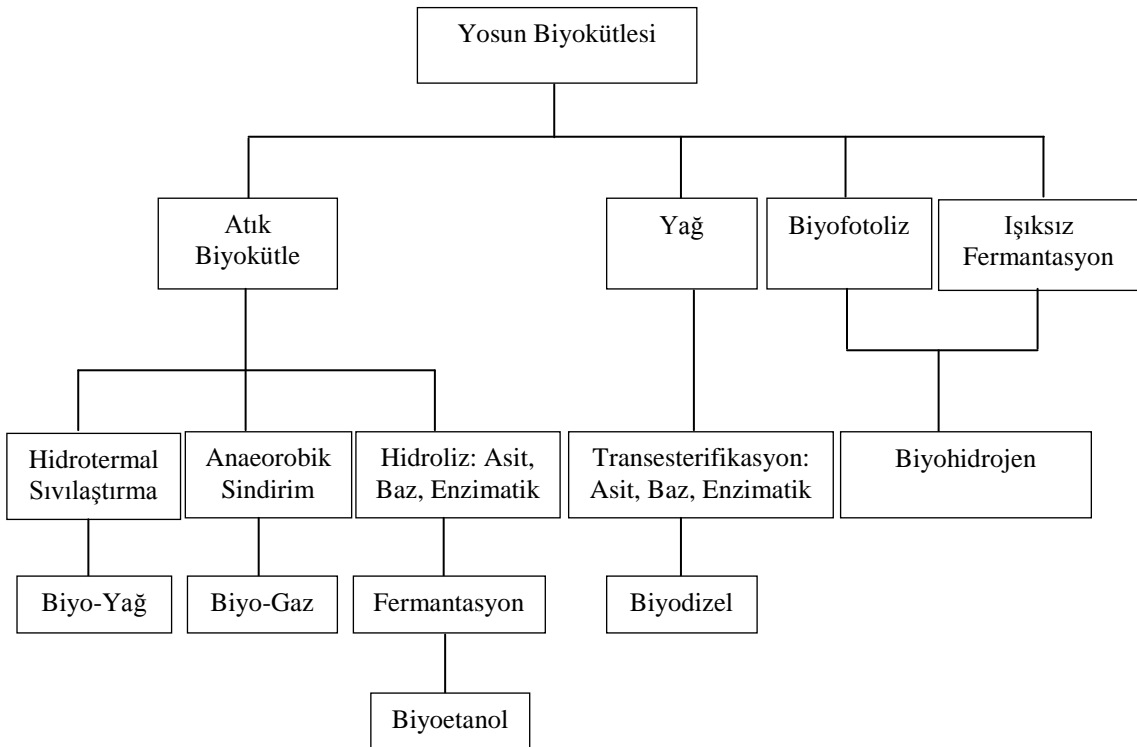
- **Kozmetik Sanayi**

Alginat musilajını eriyikleri losyonlar ve cilt temizleme maddelerinde, saç spreyi ve boyaları yanı sıra cilt kremlerinde ana madde olarak kullanılır. Sabunlarda köpük artırıcı olarak kullanılarak, diş macunundaki tebeşirin giderilmesi için macuna ilave edilerek ve şampuanların içinde de temizleyici olarak kullanılmaktadır.

Bütün bunların yanında yosunların deri sanayisinde ve gıda paketlenmesinde de kullanıldığı bilinmektedir (Anonim, 15 Ocak 2016).

### 1.8.6. Yosunun yakıt hammaddesi olarak değerlendirilmesi

Yosunlar, uzun yıllar alternatif bir enerji kaynağı olarak gündeme gelmesinden çok, hayvan yetiştiriciliğinde besin katkısı olarak üretilmiş veya değerlendirilmişlerdir. Son yıllarda artan petrol fiyatlarının da etkisiyle hızlanan biyokütle enerjisi araştırmaları sonucu yosunlar, umut vadeden bir enerji kaynağı olarak görülmeye başlanmıştır. Üçüncü nesil biyoyakıt teknolojisi olarak da adlandırılan ve doğada yer alan birçok yosun türünü enerji kaynağı olarak kullanmayı hedefleyen çalışmalarda, laboratuvar araştırmaları, pilot ve küçük ölçekli denemelerde başarılı olunmasına rağmen büyük ölçekli yerel üretimlerde ideal proseslerin oluşturulamaması durumunda istenilen verim elde edilememektedir. Genel olarak, türe göre değişmekle birlikte, yosunlar yaklaşık % 15-77 yağ içerebilmektedir. Diğer yağ bitkilerine kıyasla yüksek yağ oranı ve büyüme verimine sahip olmaları mikroalgleri biyodizel ve biyogaz üretimi için cazip kılmaktadır. Bu yakıtların mikroalglerden üretilmesi, artan küresel enerji ihtiyacına cevap verilebilme ve kısmen de olsa atmosferdeki gereğinden fazla karbondioksiti fotosentez yoluyla verimli ürüne dönüştürerek, küresel ısınmanın önlenmesine katkıda bulunma potansiyeline sahiptir. Şekil 1.18’de yosun biyokütlesinden elde edilen biyoyakıtların üretim süreçleri gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Yosun biyokütlesinden elde edilen biyoyakıtların üretim süreçleri

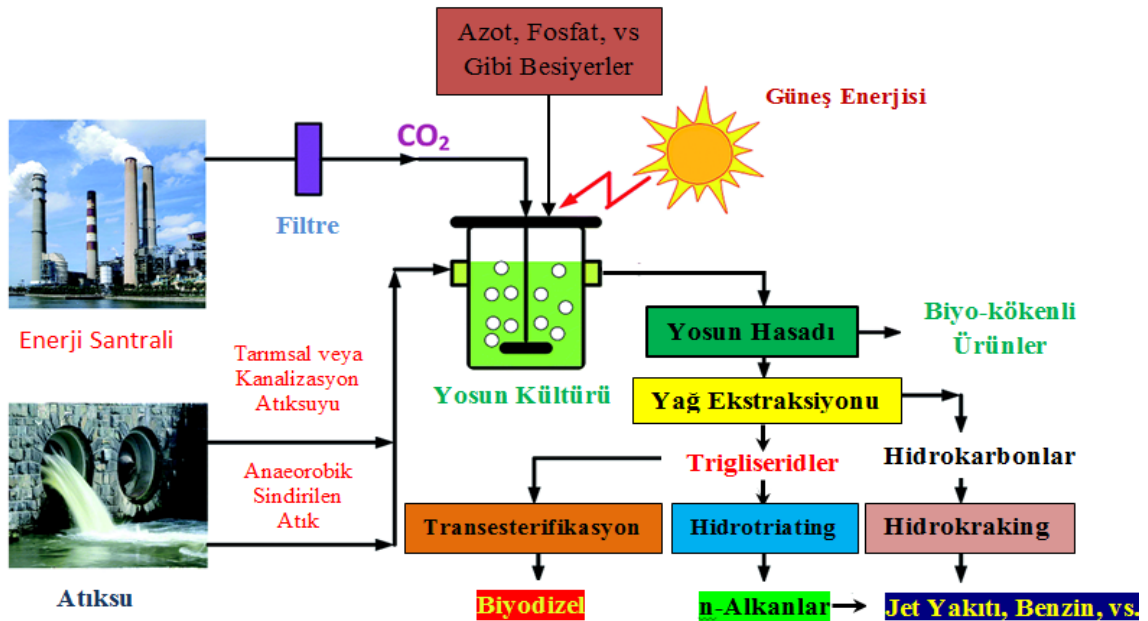
Biyoyakıtlar için hammadde olarak yosunların kullanılmasının avantajlarından biri farklı türde yakıtların üretilebilir olmasıdır. Yosunlar biyodizel ve biyogazın yanında etanol, biyojet yakıt, biyobenzin veya diğer yakıt ihtiyacımızı karşılayabilecek özelliklere sahiptirler (Anonim, 16 Ocak 2016).

Aşağıda yosunlardan üretilen bazı yakıt türleri verilmiştir.

- **Biyodizel**

Biyodizel, bitki veya hayvan lipidlerinden ( sıvı veya katı yağlar) türetilmiş olan bir dizel yakıtıdır. Çalışmalar bazı yosun türlerinin toplam kuru ağırlığının % 80 inden daha fazla yağ içerdiğini göstermektedir. Yosun hücreleri çoğunluğu havuz ve fotobiyoreaktörlerde sulu süspansiyon ortamında su, CO<sub>2</sub> ve çözülmüş besinlerle yetiştirildikleri için büyük ölçekli biyokütle üretim kapasitelerine sahiptirler. Yosunlardan üretilen yağlar daha sonra otomobillerde kullanılmak üzere biyodizele dönüştürülebilir (Çanakçı ve van Gerpen, 2001).

Şekil 1.19’de enerji santralının yanında kurulmuş ve tarımsal veya kanalizasyon gibi atık suların kullanılmasıyla yetiştirilen yosunlardan yağın ekstraksiyonu sonucu biyodizel ve çeşitli biyoyakıtların elde edilmesi görülmektedir.



Şekil 1.19. Atık sulardan yetiştirilen yosun biyokütlesinden biyodizelin üretimi

- **Yenilenebilir Havacılık Yakıt/ Biyojet Yakıt**

Yosun bazlı yakıtlar ülkeler genelinde sadece otomobil ve kamyon yakıtı ile sınırlı değildir. Artan jet yakıtı fiyatları birçok havayolu şirketini ekonomik anlamda etkilerken, yosunlardan biyojet yakıtı üretimi için birçok şirket ve araştırmacıya teşvik olunmuştur. Örneğin Uluslararası Hava Taşımacılığı Birliği (IATA) üyesi şirketlerin 2017' ye kadar %10 alternatif biyojet yakıtların kullanımını için bu konuda araştırma, geliştirme ve ürünlerin yaygınlaşmasını sağlayan şirketleri destekleyebileceklerini dile getirmişlerdir.

Biyojet yakıtı, bitkisel yağlar, şekerler, hayvansal yağlar ve hatta atık biyokütle olarak sürdürülebilir kaynaklardan elde edilebilir ve değişiklik yapılmaksızın mevcut jet motorlarında kullanılabilir. Yenilenebilir havacılık yakıtları geleneksel jet yakıtından farklıdır, çünkü bu yakıt petrol kökenli bir yakıt olmayıp ancak molekül yapıları aynıdır. Biyojet yakıtların önemli bir avantajı, ticari ve askeri uçaklara yakıt için düşük emisyonlu bir seçenek sunuyor olmasıdır. Diğer bir avantajı ise ticari jet yakıtlar ile benzer kimyasal özelliklere sahip olmasıdır. Sonuç olarak, mevcut motorlar ve dağıtım sistemleri ile tamamen uyumlu, herhangi bir değişiklik yapılmasına gerek yoktur. Ayrıca geleneksel yakıtlar ile aynı performans kriterlerini karşılamaktadırlar (Anonim, 16 Ocak 2016).

- **Biyobenzin/ Yeşil Benzin**

Biyobenzin, yosun biyokütlesinden üretilen ve ticari benzin gibi C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> karbon atomunu içeren ve içten yanmalı motorlarda kullanılabilen bir yakıt türüdür. Bu yakıtın kullanımı sırasında motorda herhangi bir değişikliğe gidilmez, çünkü ticari benzinin kimyasal özelliklerine benzer özelliklere sahiptir. Sonuç olarak biyobenzin herhangi bir benzinli motorda ve herhangi bir karışımda kullanılabilir (Anonim, 16 Ocak 2016).

- **Biyobütanol**

Biyobütanol, güneş enerjili bir biyorafineri kullanılarak yosun veya diatomlardan üretilir. Bu yakıt ticari benzine oranla %10 daha az bir enerji yoğunluğuna sahiptir ancak etanol veya metanolden daha fazla üretilir. Ayrıca biyobütanol, benzinli motorlarda herhangi bir değişikliğe gidilmeden benzin yerine kullanılabilir. Yapılan birçok test çalışmasında biyobütanolün benzine benzer tüketim oranına sahip olduğu, benzinle karıştırıldığında daha iyi performans sağladığı ve etanol

veya E85'e göre daha yüksek bir korozyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir (Anonim, 16 Ocak 2016).

- **Biyoetanol**

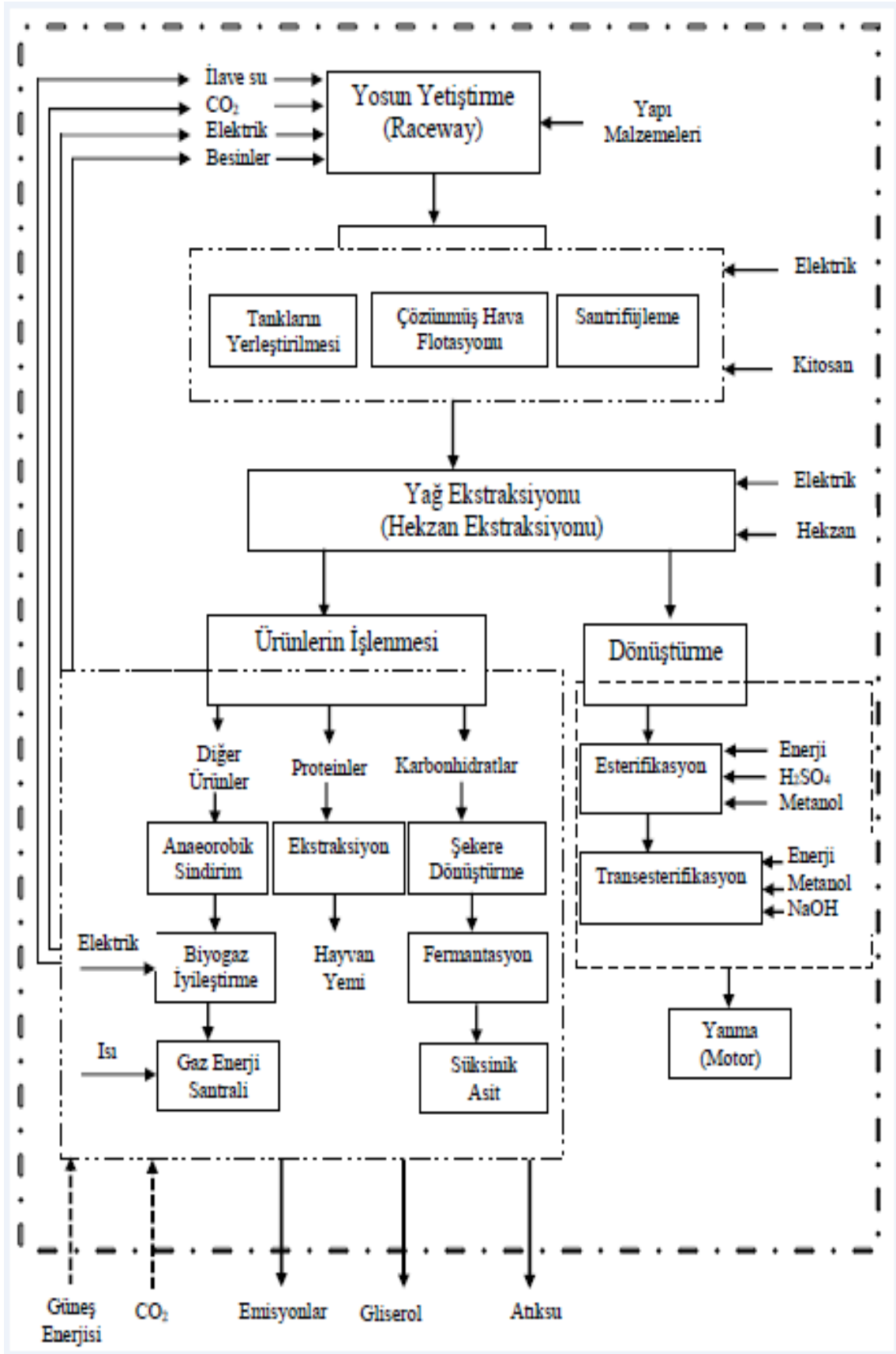
Son dönemde yürütülen çalışmaların çoğu yosunların fermantasyonu ile biyoetanol üretimidir. Yosunlar; bakteri, maya veya mantarların fermantasyonu için karbon kaynakları kullanılabilen protein ve karbonhidratları (glikoz, nişasta ve diğer polisakaridler şeklinde) sağlarlar. Örneğin, *Chlorella vulgaris* yosun türü yüksek nişasta birikimine sahip olduğundan biyoetanol üretimi için potansiyel bir hammadde olarak kabul edilmiştir. *Chlorococum* sp. yosunu, farklı fermentasyon koşulları altında biyoetanol üretimi için mayalanabilen bir madde olarak kullanılmıştır. Yosunların fermantasyonuyla ilgili sınırlı çalışmalar görünse de fermantasyon yoluyla yosunlardan biyoetanol üretiminin bir çok avantajı bilinmektedir. Fermantasyon prosesi biyodizel üretim sistemine göre daha basit bir sistem olduğundan enerji tüketimi de daha düşüktür. Ayrıca, fermantasyon prosesinde yan ürün olarak üretilen CO<sub>2</sub>, yosunlar için karbon kaynağı olarak geri dönüştürülebilir. Böylece sera gazı emisyonları azaltılır ve küresel ısınmanın etkisi azalmış olur (Anonim, 16 Ocak 2016).

- **Metan**

Doğal gazın ana bileşenlerinden biri olan metan, gazlaştırma, piroliz ve anaerobik bozunma gibi yöntemlerle yosunlardan üretilebilir. Metan gazlaştırma ve piroliz yöntemleri ile yüksek sıcaklık ve basınç altında elde edilir. Havasız ortamda organik maddelerin parçalanması işlemi olarak da bilinen anaerobik bozunma; yosunlardan katı partiküllerin bertarafının ardından asidik bakteriler gibi mikroplar kullanarak yağlı asitlerin dönüştürülmesi ve metan ihtiva eden bir gaz karışımının yayılması için metanogenik bakteri eklenmesi ile yosunları basit bileşenlere ayırma yöntemidir. Yosun biyokütlesinin anaerobik bozunması sonucu biyogaza dönüştüğü birçok başarılı çalışma ile kanıtlanmıştır. Bu nedenle, yosun yetiştirme işlemleri genel enerji dengesini iyileştirmek ve elektrik üretimi için metan anaerobik bozunması yoluyla atık biyokütlede ihtiva eden enerji geri kazanılması önerilmiştir (Anonim, 16 Ocak 2016).

Yukarıdaki yakıtlar dışında yosunlardan ayrıca hidrojen yakıtı ve yenilenebilir dizel, bitkisel yağ hydrotreating veya hidrojen kaynaklı yenilenebilir dizel olarak bilinen yeşil dizel (green diesel) üretilmektedir.





Şekil 1.20. Yosun biyodizel, hayvan yemi ve süksinik asit üretim modeli

### 1.8.7. Yosun yağı ve özellikleri

Yosunlardan üretilen yağın kalitesi ve miktarı; ortama verilen besinler, CO<sub>2</sub>, su, ışık şiddeti, pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Yosun yağının içerisinde sağlık için oldukça faydalı olan mineral ve vitaminler yüksek oranda yer alır. Çoğunlukla kozmetik sektörün de tercih edilen yosun yağı genel sağlık için de etkilidir. Troidlerin çalışmasında, dokuların yenilenmesinde ve metabolizmanın hızlanmasında yosun yağı oldukça etkilidir.

Yosun yağının kullanım alanı çok geniştir. Ancak genellikle vücut güzelliği için tercih edilmektedir. Nedeni ise yosun yağının içerisinde bulunan mineral ve vitaminlerin vücudun ihtiyacını karşılamasıdır. Ayrıca son yıllarda fosil yakıtların hızlı tüketimi sonucu atmosferin aynı hızda kirlenmesi ve sera gazlarının etkilerinin artması, alternatif enerji kaynaklarına olan talebin artmasına sebep olmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda yosun yağının fosil yakıtlarına alternatif bir enerji kaynağı olacağı düşünceleri güçlenmiştir. Çalışmalar neticesinde yosun yağlarından biyodizel, biyojet yakıtı, biyobenzin, biyobütanol, biyoetanol ve metan gibi yakıtlar elde edilmiş ve bu yakıtların yakıt özelliklerinin uygun olduğu tespit edilmiştir.

#### 1.8.7.1. Yosun yağının enerji kaynağı olarak kullanılması ve avantajları

Yosunlardan elde edilen yağ, tıpkı diğer bitkisel yağlar gibi, dizel motorlarda doğrudan yakıt olarak kullanılabilir ve arıtılarak biyoyakıtta da dönüştürülebilir. Yosunlar daha fazla CO<sub>2</sub> ve organik maddeler ile beslendikleri için ürettikleri yağ miktarlarının %40 düzeyinde arttığı laboratuvar ortamında gözlenmiştir. Özellikle biyodizel üretiminde kullanılan yosun yağı, organik kökenli ve çevre dostu bir yakıt olarak kullanılabilir. Yosunlar yapılarındaki yağı üretirken, yağ bitkilerine göre, güneş ışığını ve CO<sub>2</sub>'i daha etkili kullanan organizmalar olup, bölünme potansiyelleri ve büyüme hızları da oldukça yüksektir. Bazı yosun türleri ağırlıklarının %60'ı kadar yağ içerirler ve optimum şartlar sağlandığında yıllık hektar başına yaklaşık 55,000-60,000 litre yağ üretebilirler. Bu nedenlerle, yosunların geniş tarımı yapılan yağ bitkilerine oranla, küçük alanlarda, daha büyük miktarlarda ve daha düşük maliyetlerle üretilebilme olanağı vardır. Aşağıda yosun yağının enerji kaynağı olarak kullanılmasının avantajları verilmiştir.

- Endüstriyel baca gazlarındaki CO<sub>2</sub>'nin yosunlar tarafından biyo-tutunması, yetiştirilen yosunların ve dolayısıyla yağın biyodizel dönüşürülmesi atmosferdeki sera gazların etkisini azaltmaktadır (Wang ve ark., 2008).
- Fotosentetik olarak gelişebildikleri için karbon kaynağına ihtiyaç duymamaları ve daha önceki tüketimlerin ürünü olan karbondioksiti enerji kaynağı olarak kullanıp karbondioksit nötralizasyonunu sağlamalarıdır (Lorenz ve Cysewski, 2000).
- Mikroalglerin biriktirdikleri lipitler genellikle (>%80) triaçilgliserol formunda olup C16-C18 karbon atomlarınca zengin yağ asitleri içermektedir ki bu kullandığımız yağın yağ asidi dağılımında da açıkça görülmektedir. Yosun hücrelerinin ortalama lipit içeriği %1 ile %70 oranında değişse de optimum koşullar sağlandığında %90 oranında lipit biriktirebilen yosunlar da vardır
- Yosunlar tarımsal ürünlerle ve diğer sucul bitkilerle karşılaştırıldığında, gelişme hızlarının çok büyük olduğunu bilinmektedir
- Biyodizel üretimi için kullanılan diğer tarımsal hammaddelerle karşılaştırıldığında, gelişimleri için çok daha küçük alanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Dolayısıyla yosunların biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanımı sayesinde ekilebilir alanların biyodizel üretimine hammadde yetiştirmek için ayrılması durumunda önemli ölçüde azaltılacağı belirtilmiştir.
- Bazı yosun türlerinin çok yüksek lipit içeriğine sahip olduğu ve optimum şartlarda bu fotosentetik mikroorganizmaların aynı alanda geliştirilen bitki sisteminden 100 kat daha fazla lipit üretebildiğini bilinmektedir.
- Yosunlardan üretilen biyodizelin çok az veya hiç kükürt içermediği ve petrol kaynaklı dizel yakıtlar gibi performans gösterebildiği, partikül, CO, hidrokarbon ve SO<sub>x</sub> emisyonlarının az olmakla birlikte NO<sub>x</sub> emisyonunun bazı motor türlerinde fazla olabildiği ifade edilmiştir (Mata ve ark.,2010).

Tablo 1.15'te yosun yağı ve farklı bitkisel yağların, yağ içeriği, yağ verimi, kullanım alanı ve biyodizel verimleri verilmiştir (Rajvanshi ve Sharma, 2012).

**Tablo 1.15.** Yosun yağı ve diğer bitkisel kaynaklı yağların karşılaştırılması

Yağ Hammaddeleri	Yağ İçeriği (%)	Yağ Verimi (L yağ/ha/yıl)	Kullanım Alanı (m <sup>2</sup> /yıl/L Biyodizel)	Biyodizel Verimi (L Biyodizel/ha/yıl)
Yosun (Düşük Yağ İçerikli)	30	58,700	0.2	61,091
Yosun (Orta Yağ İçerikli)	50	97,800	0.1	101,782
Yosun (Yüksek Yağ içerikli)	70	136,900	0.1	142,475
Mısır	44	172	56	179
Kenevir	33	363	26	378
Soya	18	636	15	661
Jatropha	28	741	13	772
Ketencik	42	915	10	952
Kanola	41	974	10	1,014
Ayçiçek	40	1,070	9	1,113
Hint	48	1,307	8	1,360
Palmiye	36	5,366	2	5,585

Tablo 1.15'e bakıldığında düşük, orta ve yüksek yağ içerikli yosun türlerinin diğer tarımsal yağ kaynaklı hammaddelerle karşılaştırıldığında, özellikle yıllık yağ verimleri dolayısıyla biyodizel verimlerinin diğer yağ hammaddelerine göre çok çok yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca hammadde yetiştirilmesi için kullanım alanlarına bakıldığında, yosunun yetiştirilmesi için önemli tarım arazilerine ihtiyaç duyulmadığı görülmektedir.

Tablo 1.16'da yosun yağı, pirina yağı ve farklı bitkisel yağların bazı kritik özellikleri verilmiştir.

**Tablo 1.16.** Yosun Yağı, pirina yağı ve bazı bitkisel yağların bazı kritik yakıt özellikleri

Yağ Adı	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> , 15 °C)	Viskozite (mm <sup>2</sup> /s, 40 °C)	Asit Değeri (mgKOH/g)	İyot Değeri (g I <sub>2</sub> /100g)	Peroksit Değeri (meq/kg)	Sabunlaşma Değeri (mgKOH/g)	TPM (%)	Isıl Değer (kJ/kg)
Yosun	918.0	30.43	0.07	105.44	17.35	183.28	7.5	39,357
Ayçiçek	921.7	33.08	0.21	122.68	10.39	192.73	4.0	39,873
Soya	923.3	32.63	0.12	129.65	25.45	195.06	8.0	39,633
Kanola	919.9	35.78	0.19	110.74	13.45	191.04	2.0	39,755
Mısır	921.9	34.33	0.26	115.36	6.09	189.72	6.0	39,651
Pamuk	922.3	33.96	0.19	114.19	9.09	195.27	6.5	39,568
Fındık	917.1	37.74	0.19	86.91	12.88	188.33	2.5	39,710
Zeytin	917.5	38.93	2.32	81.85	11.39	183.42	5.5	39,617
Pirina	915.8	37.01	46.19	83.86	4.59	192.95	7.0	39,582

Tablo 1.16’da görüldüğü gibi, bitkisel yağların viskoziteleri 40 °C’de 30.43 mm<sup>2</sup>/s ile 38.93 mm<sup>2</sup>/s arasında değişmektedir. Bu yüksek viskozite değerleri, büyük moleküler kütlelerinden ve kimyasal yapılarından kaynaklanmaktadır. Bitkisel yağların moleküler kütleleri, PTDY’nin mol kütlelerinin üç katından daha fazladır. Yoğunlukları, 15 °C’de 915.8 kg/m<sup>3</sup> ile 923.3 kg/m<sup>3</sup> arasında birbirlerine oldukça yakın değerler almaktadır. Asit değerlerine bakıldığında, pirina yağının asit değerinin (46.19 mgKOH/g) çok yüksek olduğu görülmektedir. Zeytin yağının asit değeri de 2.32 mgKOH/g ile baz katalizör ile biyodizel üretimi yapabilmek için tavsiye edilen 2 mgKOH/g’ın (SYA karşılığı %1) Alptekin ve Çanakçı (2011), Vasuden ve Briggs (2008), Çanakçı (2001), Ramadas ve ark. (2005), Alptekin ve Çanakçı (2010) sınırının üzerindedir. Bunların dışındaki bitkisel yağların asit değerleri ise bu sınırın altındadır. Toplam polar madde (TPM) değerleri %2.0-%8.0 arasında değişmektedir. Isıl değerlerinin (39,568-39,873 kJ/kg) birbirlerine çok yakın olduğu anlaşılmaktadır. Bu değerler PTDY’nin ısı değerine göre daha düşüktür. Bunun nedeni, kütle bazda yaklaşık %10’luk oksijen içerikleridir.

Belirtilen yağların yağ asidi dağılımları da Tablo 1.17’de görüldüğü gibidir. Tablo incelendiğinde, bitkisel yağların içerisinde en fazla bulunan yağ asitlerinin oleik, linoleik, palmitik ve stearik asitler olduğu görülmektedir. Yağ asidi dağılımı oldukça

önemlidir. Yağın ve ondan üretilen biyodizelin (biyodizel üretim reaksiyonu sırasında yağ asidi dağılımı önemli bir değişime uğramadığından) pek çok kritik yakıt özelliği yağ asidi içeriğine göre değişmektedir.

Her trigliseritte farklı yağ asitleri farklı miktarlarda bulunmakta ve bu fiziksel-kimyasal özellikleri belirlemektedir. Örneğin; yağ asidi zincir uzunluğu ve doymuşluk derecesi arttıkça viskozite, yağlayıcılık ve setan sayısı gibi özellikleri iyileşirken soğuk akış özellikleri kötüleşir. Yüksek doymamışlık değerine sahip yağ asitlerinin bozunma reaksiyonlarına (oksidasyon, polimerizasyon vb.) karşı direnci daha düşüktür. Bozunma reaksiyonları sonucunda yağın ve yakıtın özellikleri değişmektedir (Leung ve ark., 2006; Yang ve ark., 2014; Monyem ve ark., 2001).

Yukarıda anlatılan özelliklere ilave olarak, yağ asidi zincir uzunluğu ve yoğunluğu arttıkça; pompanın sıkıştırdığı yakıt içinde basınç dalgalarının ilerleyiş hızını gösteren ses iletim hızı ve yakıtın bu basınç dalgalarını kendi içinde sönümlemesini ifade eden bulk elastisite modülü de artar; yani yakıtın sıkıştırılabilirliği azalır. Bunların sonucunda, yüksek oranda doymuşluğa sahip olan yakıt kullanıldığında, yakıt hattı içinde basınç daha çabuk yükselmekte ve kritik basınç olarak adlandırılan enjektör iğnesi kalkma basıncına erken ulaşılarak enjeksiyon başlangıcı öne kaymaktadır (Tat ve ark., 2000; Özsezen, 2007).

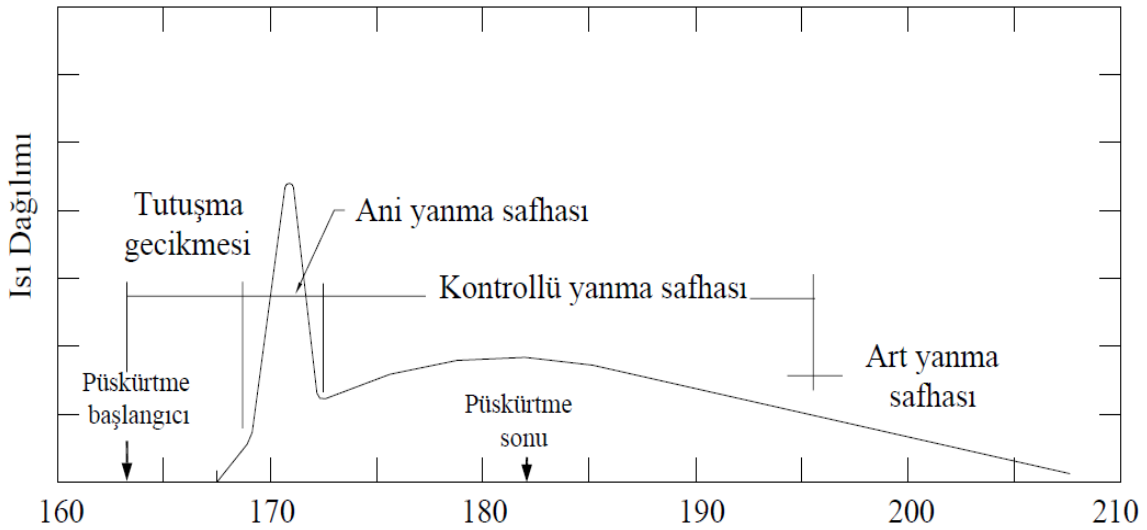
**Tablo 1.17.** Bazı bitkisel yağların yağ asidi dağılımları

Yağ Adı	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0	Doymuşluk (%)
Ayçiçek	0.063	5.883	0.127	3.241	36.03	51.93	0.073	0.150	0.612	9.949
Soya	0.078	10.36	0.081	3.969	24.75	54.93	3.193	0.216	0.538	15.164
Kanonla	0.061	5.089	0.244	1.981	59.69	21.36	6.917	1.349	0.316	8.796
Mısır	-	12.28	0.131	2.113	33.21	49.91	0.888	0.238	0.148	14.783
Pamuk	0.676	20.62	0.534	2.402	19.10	55.33	0.135	0.072	0.316	23.904
Fındık	-	5.740	0.164	2.680	77.17	13.70	0.084	0.176	-	8.596
Zeytin	-	14.55	0.929	2.775	66.71	12.22	0.600	0.307	0.137	17.765
Pirina	-	12.41	0.884	2.955	67.94	12.50	0.756	0.309	0.160	15.838

### 1.9. Dizel Motorlarda Yanma ve Egzoz Emisyonları

Ülkemizde olduğu gibi yolcu ve yük taşımacılığının büyük bir bölümünün kara yolu taşıtları ile yapıldığı ülkelerde bu durum ayrı bir önem arz etmektedir. Yolcu ve yük taşımacılığında kullanılan taşıtların büyük çoğunluğunda dizel motorları kullanılmaktadır. Bu yüzden dizel motorlarından kaynaklanan emisyonların azaltılması gerekmektedir.

Dizel motorlarında hava, yakıtın tutuşma sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa sıkıştırılır ve püskürtülen yakıtın sıcak havayla teması sonucu yanma başlar. Dizel motorlarında sıkıştırma işlemi sırasında sadece hava sıkıştırıldığı için yakıtın kendiliğinden tutuşması söz konusu değildir. Bu nedenle dizel motorları çok yüksek sıkıştırma oranlarında (genellikle 12-24 arası) çalışabilirler. Dizel motorlarında yakıt püskürtülmesi, piston üst ölü noktaya yaklaşırken başlar ve genişleme strokunun ilk bölümünde devam eder. Bu nedenle yanma daha uzun bir sürede gerçekleşir. Şekil 1.21'da bir dizel motoruna ait yanma safhaları gösterilmiştir.



Şekil 1.21. Dizel motorlarda yanma safhaları (Özsezen, 2007).

Şekilde birinci safha tutuşma gecikmesi safhasıdır. Dizel motorlarında tutuşma gecikmesi püskürtme başlangıcı ile yanma başlangıcı arasındaki zamana (veya krank açısına) tutuşma gecikmesi denilmektedir. Tutuşma gecikmesi süresince yakıt püskürtülmekte ve buharlaşmaktadır. Sıvı yakıt silindire püskürtüldükten sonra küçük damlacıklara ayrılmakta, damlacıklar çevresindeki hava ile reaksiyona girerek ve

karışım buharı oluşturmaktadır. Tutuşma gecikmesini etkileyen en önemli parametre yakıt buharı ile hava (oksijen) karışımının kimyasal denge hızıdır. Püskürtme basıncı, enjektör memesindeki deliklerin çapı ve delik sayısı tutuşma gecikmesini etkileyen diğer faktörlerdir. Pratik uygulamalarda dizel motorların yakıt enjektörleri, küçük bir hava yakıt buharını çok çabuk oluşturabilecek şekilde tasarlanmaktadır. İkinci safha ani yanma safhasıdır. Bu safhada hava yakıt karışımı büyük bir hızla yanmakta ve birkaç krank açısı derecesinde ani basınç artışı olmaktadır. Çevrimden maksimum basıncın elde edilmesi bu safhaya bağlıdır. Üçüncü safha kontrollü yanma safhasıdır. Bu safha maksimum basınçla yanmanın büyük ölçüde tamamlandığı an arasındaki bir süreyi kapsamaktadır. Ani yanma süresi sonunda sıcaklık ve basınç çok yüksek olduğundan bu safhadan sonra püskürtülen yakıt oksijen bulunca hemen yanar. Dördüncü safha art yanma safhasıdır. Bu safha genişleme zamanında ısı dağılımının hala devam ettiği alanı içermektedir. Yakıtça zengin karışimli yanmada ısı dağılımı biraz daha yüksektir (Özsezen, 2007).

### 1.9.1. Egzoz emisyonları

Bir dizel motorda kullanılan bir hidrokarbonun, havada bulunan oksijen ile tam ve kısmen reaksiyona girmesi sonucunda, yanmamış HC, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> ve partikülleri oluşmaktadır (Adler, 1993; Heywood, 1988). Bunlar içerisinde, CO, NO<sub>x</sub>, karbon parçacıkları, yanmamış HC, egzoz emisyon düzenlemelerinin temelini oluştururlar. Teorik olarak yanma için HFK=1 yani, 1 kg yakıtı takriben 15 kg hava gerekmektedir. Dizel motorunda iyi bir yanma için en azından 1.5 ila 2 katı kadar hava ile yanmayı gerçekleştirmek gereklidir. Kirletici bileşenin oluşumu yanma olayına bağlıdır. Burada gerçek hava/yakıt oranı (A/F) teorik yanma değerinden büyük olmasına rağmen silindir içerisindeki yakıt damlacıkları çevresinde yeteri kadar hava bulunmamaktadır. Bu da eksik yanma ürünü olan “is” in (karbon parçacıklarının) oluşmasına yol açmaktadır. Dizel motorlarında işletme şartları sık sık değişmekte ve bazı hallerde hava /yakıt oranı istenen oranların dışına çıkmaktadır. Diğer bir ifadeyle dizel motorunun HC, NO<sub>x</sub>, R.CHO ve is gibi kirletici bileşenleri artmaktadır. Motorun içerisindeki kükürt miktarı dizel egzozundan çıkan SO<sub>x</sub> miktarını belirlemektedir. Çünkü kükürt bileşenleri yanma sırasında O<sub>2</sub> ile hemen reaksiyona girmektedir. Geri kalan O<sub>2</sub> diğer bileşenleri oksitleyebilmektedir (Haşimoğlu ve ark., 2002; Balcı, 1995).



Dizel motorlardan kaynaklanan yanma ürünleri karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO<sub>2</sub>), kükürt oksitler (SO<sub>x</sub>), azot oksitler (NO<sub>x</sub>) ve partikül maddeler (PM) olarak sıralanabilir. Bunlardan NO<sub>x</sub> ve PM'ler dizel motorların başlıca iki kirleticisidir (Lin ve Lin, 2006). Dizel motorlarından kaynaklanan kirleticilerin oluşumu ve zararları aşağıda açıklanmıştır.

#### **1.9.1.1. Azot oksit (NO<sub>x</sub>) emisyonları**

Yanma sonucu ulaşılan yüksek sıcaklıklarda, havanın içerisindeki azotun oksijen ile birleşmesi sonucu azot oksitler meydana gelmektedir. NO<sub>x</sub>'in içerisinde ana eleman olarak genellikle NO ve N<sub>2</sub> bulunmaktadır. NO<sub>x</sub> oluşumunu etkileyen iki temel parametre yanma odası sıcaklığı (2500–3000 K) ve Yakıt/Hava ( $\Phi=0,95$ ) oranıdır. Yanma odasında NO<sub>x</sub> oluşumunun, ön alev bölgesinde nitrojen moleküllerinin oksidasyonu, alev bölgesinde NO oluşumu ve yakıtın içerisindeki nitrojen bağları içeren bileşiklerin oksidasyonu olmak üzere üç nedeni vardır. Genellikle ön yanma odalı ve direkt püskürtmeli dizel motorlar yüksek sıkıştırma oranına sahip olduklarından, daha yüksek sıcaklık ve basınç üretirler. Bu yüzden dizel motorların buji ateşlemeli motorlara göre NO<sub>x</sub> oluşum seviyesi daha yüksektir (Heywood, 1988; Borman ve Ragland, 1998; Soruşbay, 1999). İçten yanmalı motorlarda yanma odasındaki sıcaklık 1800 K'nin üzerine çıktığında, havanın içerisindeki azot ve oksijen kimyasal olarak birleşerek, insan sağlığına ve çevreye zararlı azot oksitlere dönüşür. Azot oksitler akciğerde, nemle birleşip nitrik asit oluşturarak solunum yolu hastalıklarına yol açmaktadırlar. Dizel motorlarının hava fazlalığı ile çalışması, azot oksit oluşturma potansiyellerini artırmaktadır (Haşimoğlu ve ark., 2002). NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi bileşiklerin tümü birden NO<sub>x</sub> olarak tanımlanmaktadır. Yanma ürünleri arasında genellikle NO bulunmasına rağmen atmosfere atıldıktan sonra bir kısmı NO<sub>2</sub>'ye dönüşmektedir (Kutlar ve ark., 1998).

#### **1.9.1.2. İs (Duman) emisyonları**

Yanma bölgesindeki karbonları CO<sub>2</sub>'e dönüştürecek kadar oksijen bulunmazsa yakıtça zengin bölgelerde katı karbon parçacıkları oluşmaktadır. Bu durum egzoz dumanı ve koku kirliliği olarak ortaya çıkmaktadır. Partikül emisyonların yoğunluğu motor yüküne bağlı olarak değişir. Yükleme arttıkça partikül emisyonu da artar. Dizel

motorlarında gücü artırmak için fazla miktarda yakıt gönderildiğinde, yeterli oksijen bulunmadığı için egzoz gazlarındaki is miktarı artar (Borman ve Ragland, 1998; Abdel-Rahman, 1998).

Siyah duman olarak da bilinen is, hava miktarı yetersiz olduğu zaman ortaya çıkmaktadır. Is teşekkülüne, oksijence fakir ortamda bulunan yakıt moleküllerinin ısı parçalanması (termik kraking) şeklinde bakılabilir. Hidrojenleri ayrılan karbonca zengin büyük moleküller birleşmektedirler (polimerizasyon), bu birleşmeler fazlalaştıkça is zerrecikleri tezahür etmektedir (aglomerizasyon). Bu is zerrecikleri hava ile yeterli bir zaman ve sıcaklık içinde temasa geçebilirlerse yanabilmektedirler (Borat ve ark., 1995).

### **1.9.1.3. Kükürt oksitler (SO<sub>x</sub>)**

Yakıt içerisinde bulunan kükürt miktarına bağlı olarak, özellikle dizel motorlarında yanma sonucu kükürdün hava ile birleşmesi ile SO<sub>2</sub> oluşmaktadır. Renksiz ve sert kokulu bir gaz olan SO<sub>2</sub> solunum yolları, akciğer ve karaciğer hastalıklarına neden olmaktadır. Ayrıca su buharı ile birleşerek oluşturduğu sülfürik asidin insan sağlığı ve bitki örtüsü üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır (Kutlar ve ark., 1998). SO<sub>x</sub> emisyonunun önemli bir kısmı SO<sub>2</sub> olarak kabul edilir. Egzoz ve atmosferde kısmen SO<sub>3</sub>'e dönüşüm olmaktadır. SO<sub>2</sub> üç (3) ppm'den sonra keskin ve nahoş bir koku verir, gözleri rahatsız eder ve havada sülfürik aside dönüşerek solunum yolları ve akciğerde çeşitli belirti ve tahrişlere sebep olur. Yanıcı ve eksplozif bir özelliği yoktur (Borat, 1983).

### **1.9.1.4. Karbon monoksit (CO) emisyonları**

Yanma ürünleri arasında CO bulunmasının ana nedeni oksijenin yetersiz olmasıdır. Yanma odasının tümü ele alındığında, oksijen genel olarak yetersiz olabileceği gibi, karışımın tam homojen olmaması durumunda yanma odasında yerel olarak da oksijen yetersizliği olabilir. Bir motorda CO emisyonu, ilk çalışma veya hızlanma gibi hava-yakıt karışımının yakıtça zengin olduğu durumda maksimum seviyeye ulaşmaktadır. Temel olarak CO oluşumu hava fazlalık katsayısının kuvvetli bir fonksiyonu olarak değişmektedir. CO emisyonu motorda kullanılmayan kayıp kimyasal enerjiyi ifade ettiği için önemli bir parametredir. Aynı zamanda CO bir yakıttır, oksijenle reaksiyona girerek CO<sub>2</sub> oluşturur (Heywood, 1988; Soruşbay, 1999).

### 1.9.1.5. Yanmamış hidrokarbon (HC) emisyonları

Yanma ürünleri arasında HC'ların bulunmasının nedeni, yakıtın tutuşma sıcaklığının oluşmaması veya ortamda oksijenin yetersiz olmasıdır. Motorda yanma olayının fotoğrafları çekildiğinde, silindir cidarlarına yakın bölgelerde yanmanın hiç gerçekleşmediği görülmüştür. HC emisyonunun ana kaynağı, alev sönme bölgesi olarak adlandırılan bu kısımlarda bulunan HC'ların yanmadan egzoz kanalına girmesidir. HC emisyonu atmosfere girdiği zaman kötü kokulu ve tahriş edici bir etkiye sahiptir. CH<sub>4</sub> hariç tüm HC bileşikleri atmosferde gazlarla reaksiyona girerek fotokimyasal sis oluşturmaktadır. Son zamanlarda geliştirilen yüksek devirli DP dizel motorlarda, yakıtın iyi parçalanması için enjektör çıkış hızları artırılmıştır. Bu durum küçük yanma odası hacmine sahip motorlarda, yakıt demetinin karşı cidara çarparak burada bir miktar yakıtın toplanması ile sonuçlanmaktadır. Bu nedenle, silindir başına küçük strok hacimli motorlarda HC emisyonu artış göstermektedir (Özsezen, 2007).

### 1.10. Dizel Motorlar İçin Egzoz Emisyonu Standartları

Emisyon standartları, çevreye bırakılan kirletici miktarlarının özel sınırlarını kuran şartlardır. Emisyon standartlarının çoğu otomobiller ve diğer taşıma araçlarının bıraktığı düzenli kirleticiler üzerinde odaklanmıştır. Standartlar genellikle azot oksitler (NO<sub>x</sub>), partikül maddeler (PM) veya duman, karbon monoksit (CO) ve uçucu hidrokarbonları (HC) düzenler. Otomobil egzozunun ana bileşenleri karbon dioksit (CO<sub>2</sub>) ve su buharı (H<sub>2</sub>O) emisyon standartları ile düzenlenmemiştir. Avrupa emisyon standartları, Avrupa Birliği üye ülkelerinde yeni satılan araçların egzoz emisyonları için tanımlanan kabul edilebilir şartlardır.

Azot oksit (NO<sub>x</sub>), partikül madde (PM), karbon monoksit (CO) ve uçucu hidrokarbonları (HC) emisyonları otomobiller, trenler, traktörler ve benzeri makineler için düzenlenmiştir. CO<sub>2</sub> emisyonlarının düzenlenmesi Avrupa komisyonu tarafından tasarlanmaktadır (Anonim, 22 Ekim 2015). Tablo 1.18, 1.19 ve 1.20' de dizel hafif ticari araçlar (1305-1760 kg) , ağır hizmet dizel motorları ve dizel yolcu arabaları için egzoz emisyon standartları verilmiştir.

**Tablo 1.18.** Hafif ticari araçlar (1305-1760 kg), için Avrupa Birliği emisyon standartları (g/km)

Dizi	Tarih	CO	HC	NOx	HC+NOx	PM
Euro I	1994	5.17	-	-	1.4	0.19
Euro II	1998	1.25	-	-	1.0	0.12
Euro III	2001	0.8	0.29	0.65	0.72	0.07
Euro IV	2006	0.63	0.16	0.33	0.39	0.04
Euro V	2010	0.63	0.16	0.235	0.295	0.005
Euro VI	2015	0.63	0.16	0.105	0.195	0.005

**Tablo 1.19.** Ağır hizmet dizel motorları için Avrupa Birliği emisyon standartları (g/km)

(Anonymous, 11 Nisan 2016).

Dizi	Tarih	Test	CO	HC	NOx	PM
Euro I	1992, < 85 kW	CE R-49	4.5	1.1	8.0	0.612
	1992, > 85 kW		4.5	1.1	8.0	0.36
Euro II	Ekim 1996		4.0	1.1	7.0	0.25
	Ekim 1998		4.0	1.1	7.0	0.15
Euro III	Ekim 1999	ESC&ELR	1.5	0.25	2.0	0.02
	Ekim 2000	ESC&ELR	2.1	0.66	5.0	0.10
Euro IV	Ekim 2005		1.5	0.46	3.5	0.02
Euro V	Ekim 2008		1.5	0.46	2.0	0.02
Euro VI	Aralık 2013		1.5	0.13	0.4	0.01

**Tablo 1.20.** Dizel yolcu arabaları için Avrupa Birliği emisyon standartları (g/km)  
(Anonim, 22 Ekim 2015).

Dizi	Tarih	CO	HC+NO <sub>x</sub>	NOX	PM
Euro 1	Temmuz 1992	2.72(3.16)	0.97(1.13)	-	0.14 (0.18)
Euro 2, IDI	Ocak 1996	1.0	0.7	-	0.08
Euro 2, DI	Ocak 1996	1.0	0.9	-	0.10
Euro 3	Ocak 2000	0.64	0.56	0.50	0.05
Euro 4	Ocak 2005	0.50	0.30	0.25	0.025
Euro 5a	Eylül 2009	0.50	0.23	0.18	0.005
Euro 5b	Eylül 2011	0.50	0.23	0.18	0.005
Euro 6	Eylül 2014	0.50	0.17	0.08	0.005

### 1.11. Biyodizel Emisyonları

Yapılan bir çok çalışmada alternatif dizel motor yakıtı olarak biyodizelin, karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO<sub>2</sub>), kükürt oksitler (SO<sub>x</sub>), partikül maddeler (PM), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve nitrik polisiklik aromatik hidrokarbon (nPAH) emisyonlarının petrol dizeline göre daha düşük seviyelerde olduğu, fakat NO<sub>x</sub> emisyonlarında bir miktar artış meydana geldiği belirtilmiştir (Zheng ve ark., 2008; Szybist ve ark., 2007; Lin ve ark., 2007).

Çevresel açıdan bakıldığında biyodizel kullanımının büyük avantajlar sağladığı anlaşılmaktadır. Biyodizel, tarımsal bitkilerden elde edilmesi nedeniyle biyolojik karbon döngüsü içinde, fotosentez ile CO<sub>2</sub>'yi dönüştürüp karbon döngüsünü hızlandırdığı için sera etkisini artırıcı yönde etki göstermez, yani biyodizel CO<sub>2</sub> emisyonları için doğal bir yutak olarak düşünülebilir.

Tablo 1.21'e göre biyodizel kullanımında NO<sub>x</sub> ve HCI hariç diğer tüm emisyonlarda petrol esaslı dizel yakıtı kullanımına göre büyük azalmalar olmaktadır.

**Tablo 1.21.** Çevre Koruma Ajansına (EPA) göre dizel yakıtı ile karşılaştırıldığında ortalama biyodizel emisyon değerleri.

Emisyonlar	B20	B100
	(%)	
Karbon Monoksit (CO)	-12	-48
Azot Oksit (NO <sub>x</sub> )	±2	+10
Toplam Yanmamış Hidrokarbon (THC)	-20	-67
Partikül Maddeler (PM)	-12	-47
Sülfatlar	-20	-100
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)	-13	-80
N-Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (Nitratlı-PAH's)	-50	-90
Ozon (O <sub>3</sub> )	-10	-50
Hidroflorik Asit (HF)	-2.10	-15.51
Kükürt Oksitler (SO <sub>x</sub> )	-1.61	-8.03
Metan	-0.51	-2.57
Hidroklorik Asit (HCl)	+2.71	+13.54

- Biyodizel kullanımı ile toplam hidrokarbon miktarı (yerel olarak sis ve ozon oluşumuna katkı yapan faktörlerden biri), dizel kullanılması ile ortaya çıkan miktardan %50 daha düşüktür.
- Kükürt emisyonları, saf biyodizel kullanımıyla neredeyse tamamen yok edilmektedir. Kükürt oksitlerin ve sülfatların (asit yağmurlarının ana bileşeni) egzoz emisyonları, standart dizele kıyasla, biyodizel kullanımı ile önemli miktarda yok edilmektedirler.
- Biyodizelin, dizel motorlarda kullanımı ile yanmamış hidrokarbon (HC), karbon monoksit (CO) ve partikül madde (PM) miktarında önemli düşüşler elde edilmiştir. Azot oksitlerin (NO<sub>x</sub>) emisyonları aynı kalmış veya biraz artmıştır.
- CO emisyonları biyodizel kullanımı ile dizel kullanımına göre %48 oranında azalmıştır.
- Biyodizel kullanımı ile dizel kullanımına kıyasla, partikül madde miktarında %47 oranında bir azalma görülmüştür.

- NOx emisyonları biyodizel kullanımı ile motor tipine ve test prosedürüne bağı olarak azalır veya artar. Fakat biyodizelin kükürt içermemesi standart dizel ile kullanılmayan NOx kontrol tekniklerinin biyodizel ile kullanılabilmesini sağlar. Bu sebeple biyodizelin NOx emisyonu efektif bir şekilde kontrol ve yok edilebilir (Nişancı, 2007; Altınsoy, 2006).



## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu bölümde biyodizel üretimi ve dizel motorlarında kullanımının hâlihazırdaki durumunun anlaşılması için bu konular ile ilgili yapılmış güncel çalışmalar incelendikten sonra, yosun yağının üretimi ile ilgili yapılmış çalışmalar sunulmuştur. Daha sonra yosun yağından biyodizel üretimi ile yakıt özelliklerinin araştırıldığı çalışmalar verilerle konvansiyonel biyodizel özellikleri ile karşılaştırılması yapılmıştır. Son kısımda ise yosun yağından elde edilen biyodizel yakıtların dizel motorlarında kullanımının motor performansı, yanma ve egzoz emisyonları üzerindeki etkilerinin araştırıldığı çalışmalar incelenmiştir.

Altun ve Lapuerta (2014) deri, balık ve kızartma yağları gibi endüstriyel atıkların biyodizel üretiminde değerlendirilmesi ve elde edilen yakıtların özellikleri ve emisyon parametrelerini incelemiştir. Çalışmalarında elde edilen biyodizellerin, ısı değeri, yoğunluk, viskozite, parlama noktası, asit değeri ve akış özellikleri incelenmiş ve elde edilen değerlerin hem Avrupa hem de ABD standartları karşıladıkları belirtilmiştir. Çalışmalarında ayrıca atık yağların yağ asidi dağılımı analizleri yapılarak bir takım termodinamik ve termokimyasal özelliklerin tahmini için çeşitli metodlar geliştirmişlerdir. Bu bilgiler doğrultusunda, en önemli dizel motor emisyonları olan kurum (partikül madde ana bileşeni) ve azot oksit emisyonları ile ilgili bazı göstergeleri hesaplamada yararlı olduğunu dile getirmişlerdir.

Çildir ve Çanakçı (2006) ayçiçek yağı, mısırözü yağı ve kolza yağı gibi çeşitli bitkisel yağlardan biyodizel transesterifikasyon reaksiyonlarında alkol ve katalizör miktarlarının kinematik viskozite, yoğunluk, akma noktası, asit değeri ve parlama noktası üzerindeki etkilerini incelemiştir. Çalışmalarında alkol olarak metil alkol(CH<sub>3</sub>OH) ve katalizör olarak da sodyum hidroksit (NaOH) kullanmıştır. Transesterifikasyon reaksiyon koşulları; 1:3, 1:6 ve 1:10 yağ/alkol molar oranları ve ağırlıkça yüzde olarak 0.1; 0.3; 0.5; 1.0 ve 3.0 miktarlarında da katalizör olarak belirlemiştir. Çalışmalarında en yüksek ester dönüşüm oranı (%99.65) mısır yağı metil esterlerinin 1:6 molar oran kullanılarak yapılan reaksiyonlarda elde edildiğini belirtmiştir. Mısır, kolza ve ayçiçek yağı metil esterleri için yağ/alkol molar oranı arttıkça parlama noktasının düştüğünü dile getirmişler. Ayrıca çalışmalarında katalizör miktarının artışına paralel olarak yoğunluğun azaldığı ancak katalizör miktarının %1'in



üstüne çıkıldığında sabunlaşmanın arttığı belirtmişlerdir. Yağ/alkol molar oran ve % katalizör oranı arttıkça esterlerin kinematik viskozitelerinde azalma yönünde olduğu tespit etmişlerdir.

Altun ve ark. (2011) Türk kökenli ham pamuk yağını, metil alkol ve alkali katalizör kullanarak pamuk yağı metil esterine dönüştürmüşlerdir. Elde ettikleri yağ asidi metil esterinin yağ asidi dağılımının yanında, soğuk filtre tıkanma noktası (SFPP), bulutlanma noktası, parlama noktası, distilasyon, ısı değeri ve kükürt içeriği gibi yakıt özellikleri test etmişler ve uluslararası standartlarla karşılaştırmışlardır. Transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen yağ asidi metil esterinin gaz kromatografi sonuçlarına bakıldığında çoğunlukla doymamış yağ siteri içerdiğini ve bu özellik yağ asidi metil esterinin daha iyi soğuk akış özellik gösterdiğini belirtmişlerdir.

Vicente ve ark.(2004) biyodizel üretiminde en yaygın kullanılan katalizörlerin homojen katalizörler olduğunu belirtmişlerdir. Ayçiçek yağının transesterifikasyon reaksiyonlarında sodyum metaoksit, potasyum metaoksit, sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit gibi katalizörlerin kullanıldığı çalışmalarında elde ettikleri biyodizellerin % 100'e yakın saflıkta olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmaları sonucu elde ettikleri biyodizellerin yakıt özellikleri incelenmiş, iyot değerleri hariç diğer bütün yakıt özelliklerin Alman ve AB standartları karşıladığını dile getirmişler. Çalışmalarda katalizör olarak sodyum hidroksit kullanıldığında reaksiyonların daha hızlı gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Altun (2015) atık ayçiçek kızartma yağından elde edilen biyodizeli, ultra düşük kükürlü (ULSD) dizel ve GTL dizelin yakıt özellikleri test etmiş ve verilen dizeller biyodizelle farklı oranlarda karıştırılmıştır. Elde ettiği karışımları, direkt enjeksiyonlu dizel motorlu jeneratör setinde değişken yük ve sabit motor hızlarında test etmiş ve emisyon karakteristikleri incelemiştir. Deneysel sonuçlar göstermiştir ki yük arttıkça özgül yakıt tüketimi de artmıştır. Ayrıca GTL dizeli ve biyodizelin duman yoğunluğu azalmasına karşın iki yakıtın NOx emisyonlarının biraz yüksek olduğu görülmüştür. Bütün testler sonucunda CO emisyonların çok düşük seviyelerde olduğu ve yük artışı ile arttığı tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılan biyodizelin HC emisyonlarında artış olduğu bunun nedeninin ise biyodizelin düşük uçuculuk özelliği ve yüksek viskozitesinden kaynaklandığını dile getirmiştir.

Demirbaş (2010) biyoyakıt kaynağı olarak yosunların kullanılması çalışmasında; yosunların dünyanın en hızlı büyüyen bitkileri arasında olmaları, ağırlıklarının yaklaşık %50 si kadar yağ içerdiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca karasal bitkilerden çok daha hızlı büyüme oranına sahip olmaları, dönüm başına yıllık yağ verimleri 20000-80000lt arasında olmaları ve yosun kültürünün açık havuzlarda, fotobiyoreaktörlerde ve kapalı sistemlerde yapılabilmesi yosunların önemli üstünlüklere sahip olduğunu dile getirmişler. Ayrıca farklı yosun türleri farklı yakıt türleri için kullanılabilir olması, kanalizasyon suyu ve tuzlu sularda yetişebilir olması ve gıda bitkilerinin yetiştirildiği verimli toprakların kullanılmaması yosunların biyoyakıt kaynağı olarak kullanılmasını daha da önemli kıldığını dile getirmiştir.

Kumar ve Sharma (2014) Farklı yosun türlerinin kuru ağırlıklarına göre yağ içerikleri incelemiş, en fazla yağ içeriğinin %50-77 ile *Schizochytrium* sp. türüne ait olduğunu tespit etmişler. Yosunlar için farklı yetiştirme prosesleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda; yüksek yüzey alanına sahip olması, CO<sub>2</sub> dönüşümünde yüksek verimlilik, daha iyi CO<sub>2</sub> tüketim kabiliyeti, düşük işletme maliyeti ve daha az kirlenme riski nedenlerinden dolayı fotobiyoreaktörler (PBR) en iyi proses olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca çalışmalarında yosun yağı, *Jatropha curcas* yağı ve dizel yakıtının fiziksel özellikleri karşılaştırılmıştır. Daha sonra çeşitli yosun türlerinin yağ asitleri dağılımları incelenerek oksidasyon kararlılığı indeksi, alilik durum eşdeğeri ve bis-allilik durum eşdeğerleri tespit etmişlerdir.

Miao ve ark. (2006) heterotrofik şartlarda yetiştirilen *Chlorella protothecoides* yosununun %55.2 lipit/yağ içerdiğini ve bu yağı n-hekzan solventini kullanarak ekstrakte ettiklerini belirtmişlerdir. Çalışmalarında ototrofik ve heterotrofik ortamlarda yetiştirilen yosunun kimyasal bileşimleri analiz edilmiş, heterotrofik ortamda yetiştirilen yosunun lipit içeriği (%55.2) ototrofik ortamda yetiştirilenden (14.57) çok daha yüksek olduğunu tespit etmişler. Asidik transesterifikasyonla ürettikleri biyodizelin bazı yakıt özellikleri analiz edilmiş (yoğunluk:0,864kg/L, viskozite:5.2 mm<sup>2</sup>/s, parlama noktası:115°C vs), konvensiyonel dizel ile karşılaştırılmış ve ASTM standartları karşıladıkları dile getirmişlerdir. Transesterifikasyon reaksiyonu için en uygun koşulların 56:1 metanol/yağ molar oranı, yağ ile aynı miktarda katalizör, 30°C reaksiyon sıcaklığı ve 4 saat reaksiyon sıcaklığı olduğunu belirtmişlerdir.

Mata ve ark. (2010) farklı yosun türlerinin lipid içeriği ve lipid verimlilikleri karşılaştırmış ve *Neochloris oleoabundans* türü %29.0–65.0 lipid içeriği ve 90.0–134.0 (mg/L/gün) verimliliği ile ilk sırada olduğu tespit etmişlerdir. Ayrıca bazı yosun türleri ile diğer biyodizel hammaddelerini; tohum yağ içeriği (biyokütle ağırlığına göre% yağ), yağ verimleri (L yağ/ha yıl), arazi kullanımı ( m<sup>2</sup> yıl/kg biyodizel) ve biyodizel verimliliği (kg biyodizel/ha yıl) alanlarında karşılaştırmışlar. Çalışmalarında yosun türlerinin yukarıda belirtilen tüm alanlarda diğer biyodizel hammaddelerini göre çok daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir. Daha sonra yosunları geniş ölçekte açık ve kapalı sistemlerde yetiştiriciliğinin avantaj ve dezavantajları karşılaştırılmış ve kapalı sistemlerde yosun yetiştiriciliğinin daha kolay olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte yosunların çevresel şartları, gıda maddesi olarak baca gazları CO<sub>2</sub> emisyonları, atık su azot ve fosfor miktarları ile uygun kimyasallar ve biyoaktif bileşenlerin tespiti yapılarak yosunların insan sağlığındaki uygulamaları, su ürünleri yetiştiriciliğinde ve hayvan yemi olarak değerlendirilmeleri hakkında bilgi vermişlerdir.

Ahmad ve ark. (2013) *Chlorella vulgaris*, *Rhizoclonium hieroglyphicum* ve karışık yosun kültürü türlerinin üç farklı tip besleyici ortamlarındaki büyüme hızlarını tespit etmişlerdir. Belirtilen yosun türlerinin kuru madde bazında kimyasal bileşimleri analizleri yapılmış ve *Chlorella vulgaris* yosununun %45 lipid içerdiği test etmişlerdir. Belirtilen yosun türlerinden ekstrakte edilen yağları biyodizele dönüştürmeden önce su içeriği, iyot sayısı, sabunlaşma değeri, serbest yağ asidi ve asit sayısı analizleri yapmışlardır. Analiz sonucunda en fazla doymamış yağ asidi %78.09 ile ve *Chlorella vulgaris* yosununda olduğu tespit etmişlerdir. Daha sonra yosun biyokütlelerinin verim analizleri yapılmış, *Chlorella vulgaris* yosunu %94 biyodizel verimi ile en verimli yosun türü olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca bu yosunlardan üretilen biyodizelin fiziksel özellikleri analizinde *Chlorella vulgaris* yosun türünden üretilen biyodizelin kinematik viskozitesi en yüksek olmasının yanında yine en yüksek setan sayısına da sahip olduğunu bildirmişlerdir.

El Maghraby ve Fakhry (2015) denizde yetiştirilen *Jania rubens*, *Ulva linza* ve *Padina pavonica* yosun türlerinin mevsimsel değişimlerine bağlı olarak PH, tuzluluk ve sıcaklık değişimlerini araştırmışlar. Aynı çalışmada ele alınan yosun türlerinin yağ asidi profilleri ve toplam lipid içeriklerinin mevsimsel değişimleri incelenmiş. *Jania rubens* yosunu için en yüksek lipid içeriği %2.51 ile baharda en düşükleri ise %1.56 ile

sonbahar aylarında ulaştığını belirtmişler. *Ulva linza* yosunu için en yüksek lipid içeriği %4.14 ile baharda en düşük lipid içeriği de %3.20 ile sonbaharda ve *Padina pavonica* yosunu için en yüksek lipid içeriği %3.01 ile baharda en düşük lipid içeriği de %1.82 ile sonbaharda olduğunu gözlemlemişlerdir. Çalışmalarında adı geçen yosun türlerinin, tespit edilen doymuş yağ asitleri ve doymamış yağ asitlerinin mevsimsel değişimleri incelenmiş ve *Jania rubens* yosunu için tespit edilen doymuş yağ asitleri en fazla %40.53 baharda doymamış yağ asitleri ise %51.54 sonbaharda olduğunu dile getirmişler. *Ulva linza* yosunu için tespit edilen doymuş yağ asitleri en fazla %56.13 baharda, doymamış yağ asitleri ise %10.05 ile yazda ve *Padina pavonica* yosunu için tespit edilen doymuş yağ asitleri en fazla %74.26 sonbaharda doymamış yağ asitleri ise %22.02 ile sonbaharda olduğunu belirtmişlerdir.

Kiran ve ark. (2014) birinci ve ikinci nesil yakıtların potansiyelleri, insan ve çevre üzerindeki etkileri, gıda güvenliği, birinci nesil yakıtların (fosil yakıtlar) yenilenebilir olmadıklarını belirtmişler. Ayrıca ikinci nesil yakıtların üretimi için geniş çaplı tarım arazilerinin kullanılması ve benzer nedenlerden dolayı üçüncü nesil olarak tanımlanan yosun biyokütlelerin alternatif enerji kaynağı olabileceği yaygın görüşe katıldıklarını ve bunun birçok avantajının olduğunu dile getirmişler. Çalışmalarında yosunların biyoyakıt üretimi için diğer bitkilere göre birçok avantajları olduğunu dile getirmişler. Bu avantajları; Termik santrallerden çıkan baca gazlarındaki CO<sub>2</sub> yosunlar tarafından besin olarak kullanılması ile büyük oranda sera gazları emisyonlarının azaltılması, sanayi, belediye ve diğer atık sularında bulunan NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ve bazı ağır metallerin yosunlar tarafından biyolojik olarak parçalayıp uzaklaştırılması, hızlı biyokütle üretimi ve nötr lipidlerin büyük miktarlarda birikmesi, diğer yağlı tohum bitkilerine göre birim alan başına yıllık yağ verimlerinin çok daha yüksek olması, aşırı çevre şartları ve düşük beslenme koşulları altında büyümeye yeteneklerinin yüksek olması, tatlı su kaynakları üzerindeki yükü azaltarak karasal bitkilere göre daha düşük su ihtiyaçlarının olması, bitki veya böcek ilaçlarına ihtiyaç duyulmaması, ekilebilir olmayan arazilerde ve deniz sularında yetişebiliyor olması, gıda güvenliği konusunda herhangi bir engelin olmaması ve doymamış yağ asitleri, doğal boyalar, polisakaritler, pigmentler, antioksidanlar ve proteinler gibi ekstrakte edilebilir olması şeklinde sıralamışlar. Ayrıca yosunlardan üretilen biyodizelin, yenilenebilir, biyoparçalanabilir olması, toksik olmayan ve yanmaları sonrası düşük partikül seviyeleri, karbon monoksit ve hidrokarbonların oluşmasının yanında düşük donma noktaları ve yüksek enerji

yoğunlukları nedeniyle havacılık sektöründe kullanılmaları uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Veillette ve ark. (2011) kanola ve yosundan elde ettiklerin yağların spesifik gravite, kinematik viskozite ve yanma ısısı gibi özellikleri incelemişlerdir. Yosun yağının viskozitesi ve yanma ısısının kanola yağına göre daha düşük olduğunu test etmişlerdir. Daha sonra elde ettikleri yağları transesterifikasyon yöntemi (yağın %22.6'sı kadar Metano, %1 kadar KOH kullanarak) ile biyodizellere dönüştürmüşler. Çalışmalarında kanola yağının transesterifikasyonunda dört farklı sürede (0.5, 1, 1.5 ve 2 saat) biyodizel verimi ve kinematik viskozite değişimini incelemişler. 60°C sabit reaksiyon sıcaklığında biyodizel verimi maksimum %77-88 arasında değiştiği, buna karşılık kinematik viskozite  $6.64 \pm 0.1$  mm<sup>2</sup>/s ile sabit kaldığı tespit etmişlerdir. Aynı çalışmalarında optimum şartlarda üretilen kanola ve yosun biyodizellerinin dönüşüm verimleri, kinematik viskoziteleri ve yanma ısıları gibi özellikleri karşılaştırmışlar ve yosun bazlı biyodizelin verim ve viskozite olarak daha uygun yakıt olduğunu belirtmişlerdir.

Gami ve ark. (2014) Heterotrofik ve ototrofik şartlarında, farklı karbon ve azot kaynakları kullanılarak *Chlorella protothecoides* yosunun üretimini gerçekleştirdikleri çalışmalarında en yüksek hücre yoğunluğunun Heterotrofik şartlarda (17.18 gr/L) elde ettiklerini belirtmişlerdir. Çalışmada ayrıca maksimum biyokütle verimi (1.562 gr/L/gün) yine Heterotrofik ortamda üretilen yosundan elde ettiklerini dile getirmişlerdir. Aynı çalışmada Heterotrofik ortamda üretilen *Chlorella protothecoides* yosunun daha yüksek lipit ve karbonhidrat içeriğine sahip oldukları, ototrofik ortamda yetiştirilen aynı yosunun protein içeriğinin daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Gerek Heterotrofik gerekse ototrofik şartlarında yetiştirilen *Chlorella protothecoides* yosun türünden elde edilen yağın asit dağılımı gaz kromatografi ile analiz edilmiş ve her iki ortamda yetiştirilen yosunda baskın yağ asidinin linoleik asit (C18:2) olduğunu belirtmişlerdir.

Khola ve Ghazal (2012) yosunlardan üretilen biyodizel çalışmalarında farklı yosun türlerinden elde edilen yağ miktarları ve bu yağlardan üretilen biyodizellerin pH'ları tespit etmişler. Ayrıca biyodizel üretimi için yosunun tercih edilmesi onun

ekonomik, çevre dostu ve yüksek miktarda yağ içermelerinden dolayı uygun bir seçim olduğunu belirtmişlerdir.

Satputaley ve ark. (2012) sürdürülebilir kalkınma için yosunlardan biyoyakıtların üretilmesi, diğer biyodizellerle karşılaştırıldığında dönüm başına daha yüksek verime sahip olduklarını belirtmişler. Ayrıca yosun biyodizelinin ısıl değerinin geleneksel dizel yakıtın ısıl değerine yakın olduğu, yosun biyodizelinin fren termal verimi düşük ısıl değerinden dolayı geleneksel dizel yakıtından daha düşük, yoğunluğu ve kinematik viskozitesi daha yüksek olduğu saptamışlardır. Bunun yanında yosun biyodizeli geleneksel dizel yakıtı ile karşılaştırıldığında CO, HC ve is kapasitesinde düşüş, NOx ta ise artış olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca tutuşma gecikmesi yosun biyodizeli için daha düşük olduğundan yosun biyodizeli için net ısı salınım oranı geleneksel dizele göre daha düşük olduğu tespit etmişlerdir.

Nautiyal ve ark. (2014) yosunlardan biyodizel üretimi ve karakterizasyonu çalışmalarında, üç farklı tür yosunun (Spirulina, Chlorella ve havuz suyu yosunu) biyokütle, yosun yağı ve yosun yağı biyodizelinin kimyasal özelliklerini tespit etmek için FTIR, NMR, GC, yaklaşık ve element analizleri yapılmış ve yosun yağı biyodizelinin yakıt özellikleri incelenmiştir. Ayrıca elde edilen biyodizel karaja biyodizeli ve geleneksel dizel yakıtı ile karşılaştırılmış ve biyodizel üretimi için yosun biyokütlesinin potansiyeli araştırılmıştır. Daha sonra Spirulina ve havuz suyu yosunlarından üretilen biyodizellerin yoğunluk, viskozite, spesifik gravite ve ısıl değerlerinin ASTM D6751 standardına uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Al-lwayzy ve ark. (2010) Chlorella protothecoides ve Chlorella vulgaris yosun türlerinin biyodizel üretimi için diğer yağlı bitkisel tohumlara göre daha yüksek verime sahip olmaları, yosunların gıda üretimini etkilememesi ve düşük emisyon ile çevreyi az kirlenme özelliklerinden dolayı önemli bir alternatif yakıt olabileceğini belirtmişlerdir. Çalışmalarında kullandıkları yosun yağlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri analiz edilmiş ve bu özellikleri karşılaştırmışlardır.

Guo ve ark. (2015) hidrotermal sıvılaştırma (HTL) yöntemi ile ıslak yosunlardan biyodizel üretimi yaptıkları çalışmalarında, atık sularda bulunan besinlerin yosun üretimi için uygun olabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca yosun makro molekülleri

hidrolitik ayrışmayı ve asit katalizlenmesini hızlandırabilen, alt kritik suda yüksek iyon ürününde organik bileşenleri çözeabilen, ayrıca diğer yöntemlere oranla daha düşük kok ve daha düşük enerji tüketimi nedeniyle daha ekonomik olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında ayrıca reaksiyon koşullarının/şartlarının etkisi incelemişlerdir. Bu koşullardan sıcaklığın HTL yöntemi ile üretilen biyo-yagın üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu, en iyi biyo-yag veriminin 250-375<sup>0</sup>C arasında olduğunu ve endüstriyel operasyon güvenliği ile ekonomisi için önemli olduğunu dile getirmişlerdir. Ayrıca yosunlardaki organik bileşenlerin maksimum oranda biyo-yaga dönüşümü için uygun reaksiyon süresine ihtiyacın olduğunu, bu sürenin çok kritik bir faktör olduğunu ve reaksiyon süresinin yosun türüne göre farklılık gösterdiğini belirtmişlerdir. HTL yöntemi ile biyo-yagın üretilmesi için homojen ve heterojen katalizörler kullanılmış ve burada temel amacın katalizsiz prosesler için biyo-yag kalitesini ve verimini iyileştirmektir. Çalışmalarında katalitik sıvılaştırma, katalitik olmayan sıvılaştırma ile karşılaştırıldığında % 50'e varan bir verim artışı olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca katalizörler biyo-yag özelliklerini iyileştirmek için örneğin, viskoziteyi düşürmek, H/C oranını artırmak ve O,N ve S gibi heteroatomları uzaklaştırmak için kullanılmaktadır.

Viêgas ve ark. (2015) Chlorella yosun yağının 60-100<sup>0</sup>C sıcaklık, metanol varlığında %5-20 sülfürik asit katalizörü ve 2-4 saatlik transesterifikasyonu incelemiş, optimum şartların 60<sup>0</sup>C sıcaklık, %20 sülfürik asit katalizörü, 2:1 metanol molar oranı ve 4 saatlik esterleşme sonucunda elde edilmiş olduğunu rapor etmişlerdir. Transesterifikasyon sonucu elde edilen yağ asidi metil esterinin (YAME) maksimum ester veriminin %96-98 arasında olduğu, YAME'deki ester içeriğinin %96.23 olduğu, monogliserid %0.175, digliserid %0.081 ile uygun değerlerde olduğu ancak trigliserid %0.371 ile biraz yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Daha sonra YAME kil üzerinde klorofil ve karotenoid adsorpsiyonu ile saflaştırılmış ve biyodizel özellikleri çeşitli yöntemlerle incelemişlerdir. Elde edilen biyodizelin viskozite ve yoğunluk değerlerinin biyodizel standartlarına uygun olduğu ancak su içeriğinin kısmen yüksek olduğu tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada chlorella yosun yağı biyodizeli, soya bazlı biyodizel ile karşılaştırılmış ve chlorella yosun yağı biyodizelinin doymamış YAME'den dolayı daha düşük oksidatif ve termal kararlılığa sahip olduğu tespit edilmiş ancak ilave bir hidrojenasyon ile oksidatif kararlılığının yükseltilebileceğini belirtmişlerdir.

Jeba Kumar ve ark.(2013) *Isochrysis galbana*, *Pavlova lutheri*, *Dunaliella salina* yosun türlerinin yağlarını 80°C sıcaklık, 20 dk süre ve 1:1 oranında hekzan ve eter çözeltisi ile ekstrakte etmişlerdir. Ekstrakte sonucunda edilen yağ ve çözücüler evaporasyon yöntemi ile vakum basıncında saflaştırılmış. Ayrıca her bir yosun türü kuru ağırlığa göre yağ miktarları tespit edilmiş ve *Pavlova lutheri* türünün diğer iki yosun türüne göre daha fazla yağ içerdiğini belirtmişlerdir. Daha sonra bu yağlar NaOH ve metanol varlığında transesterifikasyon yöntemi ile biyodizele dönüştürülmüştür. Elde edilen biyodizellerin viskoziteleri 3.92 – 4.10 mm<sup>2</sup>/s aralığında, yoğunlukları da 0.872 – 0.890 gr/cm<sup>3</sup> aralığında olup sonuçların biyodizel standartlarına uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Muthukumar ve ark. (2012) *Chlorella marina* ve *Nannochloropsis salina* yosun kültürlerinin zamana göre gelişim süreçleri izlenmiş ve birinci günden itibaren büyümenin başladığını, 15. günün sonunda maksimum seviyeye ulaştığını belirtmişlerdir. Büyüme oranları karşılaştırıldığında *N.salina* 0.752g/L, *C.marina* 0.527g/L olduğu ve kültür yetiştirme şartları için en uygun ortamın pH=11 ve 37°C sıcaklıkta olduğu tespit etmişlerdir. Büyüme sonunda elde edilen yosunların; biyokütle, lipid içeriği ve biyodizel verimleri karşılaştırılmış ve özellikle biyodizel verimlerine bakıldığında *N.salina* yosun kültürünün yaklaşık %17 daha avantajlı olduğu görülmüştür. Üretilen yosunlardan ekstrakte edilen yağlar NaOH ve metanol eşliğinde 3000 rpm karıştırma hızında, 3 saat süre ve 37°C sıcaklıkta transesterifikasyon yöntemi ile biyodizele dönüştürülmüştür. Daha sonra elde edilen biyodizellerin fiziksel özellikleri test edilmiş ve biyodizel standartları ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda sadece yoğunlukları standartların üstünde olduğunu belirtmişlerdir.

El-Shimi ve ark. (2013) 30°C sıcaklık, pH=8.5±0.5 ve 3.5 klx floresan lambaların aydınlığında yetiştirilmiş olan *Spirulina-Platensis* yosunu kurutulmuş ve yağ ekstraksiyonu için öğütülmüştür. Öğütülen yosun Soxtherm ekstraksiyon sistemi kullanılarak yağ ekstrakte edilmiştir. Çözücü olarak metanol ile tekrar ekstraksiyonundan sonra yosun yağı elde etmek üzere fraksiyonel damıtmanın ardından kuru yosun biyokütlesi başına toplam yağ içeriği analiz edilmiş ve yağ asit dağılımı, yağ etil esterlerin gaz kromatografik analizi ile tespit edilmiştir. Elde edilen yağ transesterifikasyon işlemine tabi tutulmuş ve reaksiyon değişkenlerinin etkileri incelenmiştir. Yağ asidi metil esterini (YAME) etkileyen en önemli değişkenin



alkol:trigliserid mol oranı olduğu belirtilmiştir. 65°C sıcaklık, 8 saat reaksiyon süresi, 650 rpm karıştırma hızı ve yaklaşık 1.5 gr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> varlığında 40-100 ml metanol kullanılarak YAME verimi incelenmiştir. En yüksek verimin 80 ml metanolün kullanılmasıyla elde edildiği tespit edilmiştir. Daha sonra aynı reaksiyon koşullarında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalizörünün YAME verimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve maksimum verimin %100 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (wt./wt. yağ) olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmalarında sırasıyla reaksiyon süresi, sıcaklık ve karıştırma hızının da verim üzerindeki etkileri incelenmiş, en yüksek verimin 8-10 saatlik sürede, 50-65°C sıcaklıkta ve 650 rpm ile sürekli olarak karıştırmakla elde edildiği tespit edilmiştir. Elde edilen biyodizelin fiziksel özellikleri analiz edilerek sonuçlar EN 14214 ile karşılaştırılmış ve standartlara uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Teo ve ark.(2014) Nannochloropsis oculata yosunundan üretilen yağ heterojen özellikli bir kalsiyum metaoksit [ Ca(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ] katalizörü ve metanol varlığında transesterifikasyon çalışmaları yapılmış ve adı geçen katalizörün etkili bir katalizör olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmaları kapsamında aynı zamanda farklı katalizörler kullanarak farklı reaksiyon sürelerinde YAME verimleri tespit etmişlerdir. NaOH katalizörü 20-30 dk. lık sürede etkisini göstererek dönüşümün büyük bir kısmı bu sürede gerçekleşmesine rağmen, Ca(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve CaO katalizörlerin reaksiyonları çok yavaş ilerlediği ve 3 saat sonunda YAME'nin verimi ancak %80 ulaştığını belirtmişlerdir. Aynı çalışmada 3 saat reaksiyon süresi, metanol:yağ =30:1 mol oranı ve 60°C sıcaklık reaksiyon koşullarında %0-15 Ca(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> katalizörü kullanılmış ve maksimum verim ağırlıkça %12 Ca(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kullanılarak ulaşıldığı tespit etmişlerdir.

Aminul Islam ve ark.(2013) yağ asidi profillerinden türetilmiş yakıt özelliklerine dayanarak biyodizel üretimi için yosun türlerinin seçimi adlı çalışmalarında dokuz farklı yosun türünün kültür ortamları, ortam sıcaklıkları, toplam lipid ve toplam yağ asidi dağılımlarını incelemişlerdir. Çalışmalarının asıl amacının biyodizel üretimi için uygun yosun türünü keşfetmek, basit, akılcı ve güvenilir yöntem belirleyerek maliyet ve zamanı minimize etmektir. Yapılan çalışmada NQAIF283 Nannochloropsis oculata yosun türünün 410 mg g<sup>-1</sup> ile en fazla lipid içeriğine, NQAIF284 Picochlorum sp türünün ise 274.8 mg g<sup>-1</sup> en fazla yağ asidi dağılımına sahip olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra biyodizel örneklerinin YAME (yağ asidi metil esteri) dağılımlarından yararlanılarak, setan sayısı, iyot sayısı, soğuk filtre tıkanma noktası, kinematik

viskozite, yoğunluk ve üst ısıl değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca yosun kültürlerinin büyüme fazları ve besin ilaveleri YAME dağılımlarını etkilediğini belirtmişlerdir. Oksidasyon stabilitesi (kararlılığı), sedimentasyon, sakızlanmalar ve motor birikintilerin oluşumuna ayrıca allilik hidroperoksitler ve aldehitler, alkoller ve karboksil asitler gibi bazı ikincil oksidasyon ürünlerin oluşumu sayesinde yakıt viskozitesinin artmasına neden olduğundan dolayı çok önemli bir biyodizel kriteri olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, oksidatif bozunma allilik ve özellikle daha büyük oksidatif kararsızlığa neden olan bis-allilik çift bağlı YAME bileşenlerinden de etkilendiğini dile getirmişlerdir.

Aydın ve Bayındır (2010) pamuk yağı metil esteri ve farklı karışımlarını (B100, B50,B20,B5) bir dizel motorunda kullanarak motor performansı ve egzoz emisyonlarını incelemişlerdir. Karışımlarda pamuk yağı metil ester miktarının artması, karışımın viskozitesinin artması, alt değerinin düşmesine ve dolayısıyla motor torkunun düşmesine neden olduğunu dile getirmişlerdir. Ancak B5 ve B20 karışımlarında performans olarak çok farklı sonuçların alınmadığını belirtmişlerdir. Ayrıca karışımlarda yağ asidi metil ester miktarının artmasıyla egzoz emisyonlarının azaldığını belirtmişlerdir.

Behcet ve ark. (2015) düşük maliyetli atık balık ve tavuk yağlarından üretilen biyodizellerin yakıt özelliklerini, EN 14214 ve ASTM D6751 biyodizel standartları ile karşılaştırmışlar ve benzer özelliklere sahip olduklarını belirtmişlerdir. Çalışmalarında elde edilen biyodizellerin B20 karışımları hazırlanarak bir dizel motorunda kullanılmış ve motor performansı ile egzoz emisyonlarını incelediklerini dile getirmişlerdir. Kullanılan B20 karışımlarının düşük viskozite ve yoğunlukları nedeniyle; iyi atomizasyon, daha uygun hava yakıt karışımı ve daha düzenli bir yanmanın olabileceğini tespit etmişlerdir. Çalışmalarında ayrıca B20 karışımlarının standart dizel yakıtına oranla daha düşük egzoz emisyonlarına sahip olduklarını belirtmişlerdir.

Topare ve ark. (2011) dizel motorları için bir alternatif yakıt olarak yosun yağı biyodizelinin egzoz gazları analizinde B20 ve B50 karışımlarının geleneksel dizele göre çok daha düşük CO<sub>2</sub> gazları içerdiği, O<sub>2</sub> içeriğinin yüksek ve CO içeriğinin yaklaşık sıfır olduğunu tespit etmişler. Çalışmalarında yosun yağı biyodizelinin tutuşma sıcaklığı geleneksel dizele göre daha düşük olduğu belirtilmektedir. Aynı çalışmada B20 ve B50

karışımlarının yoğunluk ve viskoziteleri geleneksel dizele göre daha düşük olduğu belirtmişlerdir.

Tsaousis ve ark. (2014) yosun yağının yakıt özelliklerine dayanarak bir dizel motorunun emisyon ve performans karakteristiklerini “Diesel RK” yazılım programını kullanarak incelemişlerdir. Çalışmalarında yosun yağının kroton yağına göre daha düşük motor gücü ürettiği bunda yosun yağının daha düşük alt ısı değerine sahip olmasından kaynaklandığını dile getirmişler. Diğer taraftan yosun yağı %10 gibi düşük yüklerde önemli ölçüde daha yüksek özgül yakıt tüketimi göstermiş, ancak farkın yüksek yüklerde azaldığını tespit etmişlerdir. Kroton yağı ile karşılaştırıldığında yosun yağının düşük enerji yoğunluğu aynı güç çıkışı almak için püskürtülen yakıt hacminde bir artış gerektirdiği ve yosunda krotona göre özgül yakıt tüketiminde bir artışa sebep olduğunu belirtmişlerdir. Buna karşılık, krotona kıyasla daha yüksek oksijen içeriğine sahip yosun yağı, yüksek yüklerde özgül yakıt tüketiminin azalmasına yol açarak yakıtın tam yanmasını sağlayacaktır. Ancak yosun yağının %25, 50 ve 75 yüklerindeki CO<sub>2</sub> emisyonları krotona göre daha yüksek olmasına rağmen %10 ve %100 yüklerde hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Bu sonuç kroton yağının yüksek karbon içeriğinin bir neticesi şeklinde açıklanmıştır. Ayrıca yosun yağının yüksek viskozite ve düşük ısı değeri, özgül yakıt tüketiminin artması ile birlikte CO<sub>2</sub> emisyonlarının artmasına yol açtığı görülmüştür. Kroton yağına oranla daha yüksek viskoziteye sahip olan yosun yağı, duman emisyonları artmasına ve yakıt atomizasyonun değişmesine neden olduğu. aynı zamanda %10 yükte yosun yağının partikül madde emisyonları krotona göre çok yüksek olmasına karşın, yüksek yüklerde hemen hemen eşit olduğunu tespit etmişlerdir.

Haik ve ark.(2011) ham yosun yağı ve onun metil esterini indirekt püskürtmeli bir dizel motorunda kullanarak, yosun biyoyakıtın motor hızı, motor yük çıkışı, püskürtme zamanı etkileri ve çıkış torku üzerinde motor sıkıştırma oranı, yanma gürültüsü, maksimum basınç ve maksimum ısı salınım oranını incelemişlerdir. Ayrıca çalışmalarında kullanılan ham yosun yağı ve onun metil esterinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini analiz etmişlerdir. Yosun yağı metil esterinin özellikleri dizel yakıt özelliklerine benzer olduğunu ve motorda sorunsuz bir şekilde kullanıldığını dile getirmişlerdir. Aynı çalışmalarında yosun yağı metil esterinin kullanımı yanma gürültüsünü artırdığı ve motor çıkış torkunu azalttığını dile getirmişlerdir. Aynı

zamanda püskürtme zamanı ve sıkıştırma oranı gibi parametreler, motor tasarımı kontrol edilerek yanma gürültüsü azaltılabileceği ve motor gücünü artırabileceğini belirtmişlerdir.

Singh ve ark. (2015) *Chlorella variabilis* yosunu ve *Jatropha curcas* bitkisinden elde ettikleri biyodizelleri ağır taşıt motorlarında kullanmışlar ve emisyon karakteristikleri ile performanslarını karşılaştırmışlar. Çalışmalarında kullandıkları biyodizellerin petrodizel göre daha düşük partikül madde (PM), karbon monoksit (CO) ve hidrokarbon (HC) emisyonlarına sahip oldukları bunun yanında azot oksit (NOx) emisyonlarının kısmen yüksek olduğu tespit etmişlerdir. Dolayısıyla *Chlorella variabilis* yosununun umut verici ve yenilenebilir bir yakıt hammaddesi olabileceğini belirtmişlerdir.

Al-lwayzy ve Yusaf (2013) *Chlorella protothecoides* yosunundan üretilen biyodizeli %20 (B20) oranında petrol dizeli ile karıştırarak 25.8 kW'lık traktör motorunda kullanılmış ve performans ile emisyon parametreleri incelemişlerdir. Çalışma sonucunda motor performansları açısından B20 ile normal petrol dizeli arasında çok önemli bir farkın olmadığını dile getirmişlerdir. Ancak B20 kullanımı sonucu CO, CO<sub>2</sub> ve NO emisyonlarında önemli azalmaların olduğunu saptamışlar. Bu sonuçlar yosun yağı biyodizelinin traktörlerde alternatif yakıt olarak kullanılabilirliğinin güçlü bir göstergesi olduğunu dile getirmişlerdir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Yosun Yağı Karakterizasyonu

Bu çalışmada biyodizel üretimi için kullanılan yosun yağı ticari bir firmadan (Soley Biotechnology, İstanbul, Türkiye) temin edilmiştir. Burada yosun yağı %5 termal su eklenmiş tatlı suda ve tam otomatik closed-loop sistem yüksek teknolojlili piramit fotobiyoreaktörlerde yetiştirilen tek hücreli, heterotrof ve yağ üretimi için adapte edilmiş *Chlorella protothecoides* türü yosunlardan elde edilmiştir. Şekil 3.1’de biyodizel üretiminde kullanılmak için temin edilen yosun yağı görülmektedir.



**Şekil 3.1.** Biyodizel üretimi yapılan yosun yağı

Yosun yağı biyodizele dönüştürülmeden önce bazı özellikleri analiz edilmiştir. Yapılan analizlerde yosun yağının özellikle su içeriği, viskozite ve yoğunluk değerlerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yosun yağının su içeriğini düşürmek için numune yağ filtrelendikten sonra bir behere alınarak suyun kaynama derecesi olan 100 °C’ nin üzerinde bir sıcaklıkta (110 °C’de) 2 saat süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak ön ısıtmaya tabi tutulmuştur. Ön ısıtma işleminde sonra yağ uygun bir ortamda dinlendirildikten sonra tekrar aynı parametrelerin analizi yapılmıştır. Tablo 3.1’ de biyodizel üretiminde kullanılan yosun yağının bir ön işleme tabi tutulmadan önceki ve sonraki bazı özellikleri verilmektedir.

**Tablo 3.1.** Yosun yağına ait bazı özellikler

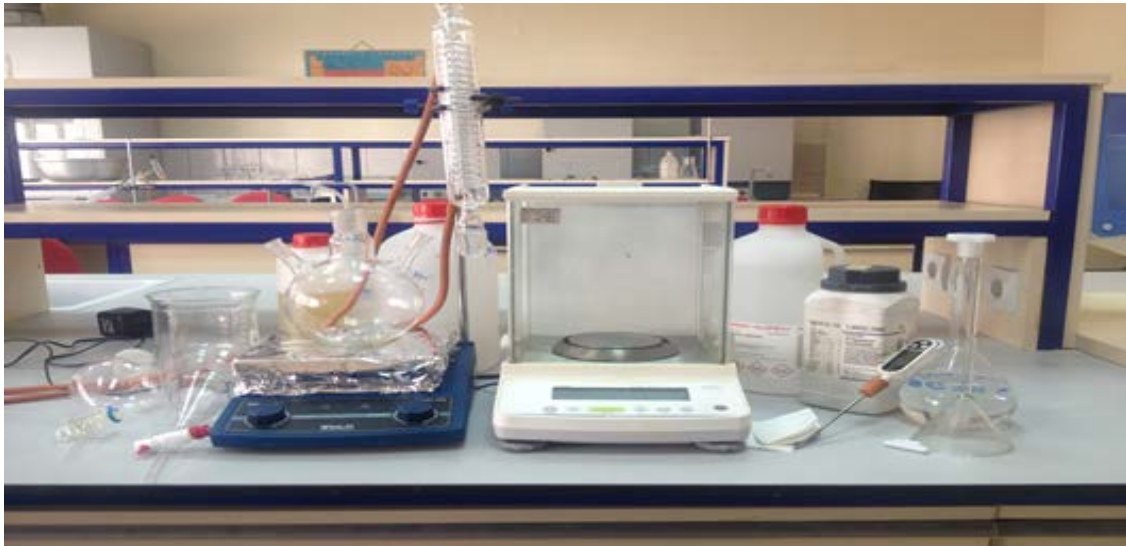
Özellik	Birim	Yosun Yağı	Ön işleme Uğramış Yosun Yağı
Yoğunluk (15°C'de)	kg/m <sup>3</sup>	915	913
Kinematik Viskozite (40°C'de)	mm <sup>2</sup> /s	35.6	32.4
Asit Değeri	mgKOH/g	0.28	0.22
Su İçeriği	ppm	734.7	220

Tablo 3.1 incelendiğinde yosun yağı bir ön ısıtma ve filtreleme işlemine tabi tutulduktan sonra özellikle su içeriğinde önemli bir azalma olduğu görülmüştür. Yosun yağının viskozitesi dizel motorlarında yakıt olarak kullanmak için çok yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla dizel motor yakıtı olarak değerlendirilmesi için viskozitesinin düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için bu çalışmada yosun yağından transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel üretilmesi planlanmıştır. Yağın asit değeri AOCS official Method CD 3A-63 test metodu kullanılarak ölçülmüştür. Ölçüm sırasında 0.01 normalitede potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi kullanılarak titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonrasında yosun yağının asit değeri 0.28 mg KOH/g (ön işlemden sonra 0.22 mgKOH/g) olarak bulunmuştur. Böylece alkali katalizörlü transesterifikasyonun gerçekleştirilebileceğine karar verilmiştir.

Diğer bir önemli özellik yosun yağının yağ asidi dağılımıdır. Biyodizelin yakıt özellikleri büyük ölçüde yağ asidi dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Knothe, 2005). En önemli özelliklerin başında tutuşma kabiliyeti, soğuk akış özellikleri ve oksidatif kararlılık gelmektedir. Lipitlerde doymuşluğun ve yağ asidi dağılımının transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretiminde önemli bir etkisi olmasa da, yakıtın özelliklerini doğrudan ilgilendirmektedir. Örneğin, doymuş yağlardan üretilen biyodizel yakıtlar yüksek setan sayısına ve çok güçlü oksidatif kararlılığa sahipken daha düşük yanma özellikleri gösterirler. Doymuş yağlardan üretilen biyodizel yakıtlar çevresel sıcaklıklarda jelleşme eğilimi göstermektedir. Uzun zincirli doymamış yağ asidi bakımından zengin hammaddeden üretilen biyodizel ise iyi soğukta akış özelliğine sahiptirler. Fakat bu yağ asitlerinin de okside olma eğilimi diğerlerine göre çok yüksektir. Bu yüzden biyodizelin uzun süreli depolanması sürecinde problemler yaşanabilmektedir (Hu ve ark., 2008).

### 3.2. Yosun Yağından Biyodizel Üretimi

Yosun yağından motor testlerinde kullanılacak miktarda biyodizelin üretiminden önce numune bazında üretim yapılarak, biyodizel üretimi için uygun koşullar ile üretim aşamalarının ve bazı reaksiyon girdilerinin belirlenmesine çalışılmıştır. Bu çalışmalar Batman Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Rafineri ve Petro-Kimya Teknoloji programı laboratuvarında yapılmıştır. Ön deneyler için Şekil 3.2’de görülen manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, dibi düz üç boyunlu cam balon joje, dijital sıcaklık ölçer, geri soğutucu, hassas terazi, cam kaplar, ayırma hunileri, kağıt filtreler ve gerekli yardımcı aparatlar kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Deneylerde kullanılan malzeme ve araç-gereçler

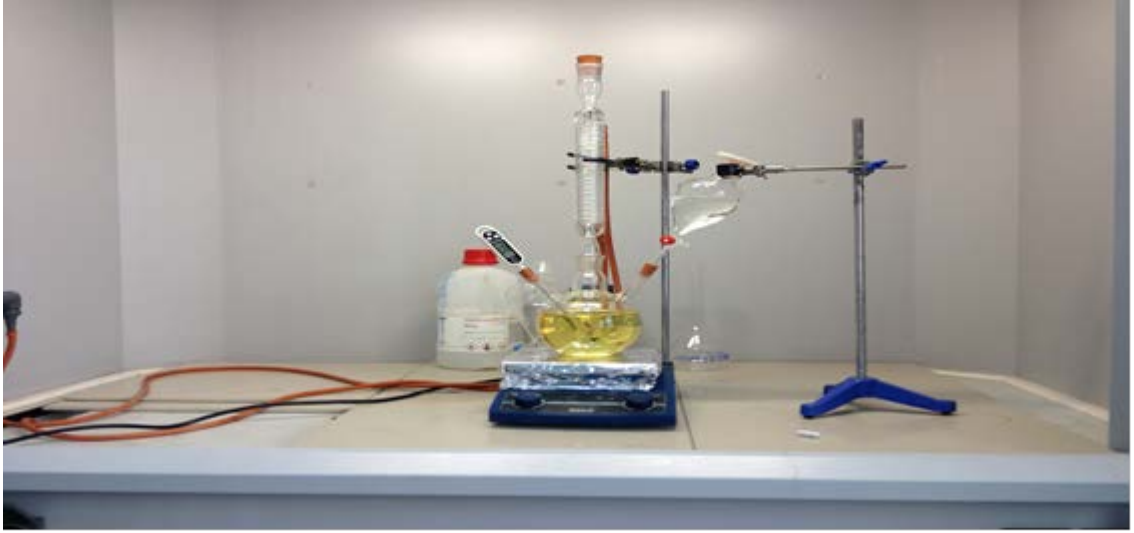
EN 14214 standardına göre alkol tipi olarak metil alkol seçilmiştir. Standarda uygun yakıt üretimini gerçekleştirebilmek için Sigma-Aldrich firmasının %99.7 saflıktaki metil alkol ticari bir firmadan satın alınmıştır. Yosun yağı serbest yağ asidinin %0.5’in altında çıkması sonucu alkali katalizörlü transesterifikasyon için katalizör olarak Merck marka %99.9 saflıkta potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. Bu aşamada ilk önce, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin belirlenmesi için laboratuvar ölçekli bir dizi deney yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında, 300 gr’lık yosun yağı numuneleri kullanılmıştır. Bu hammadde miktarına göre reaksiyonda kullanılması gereken metil alkol ve katalizör miktarları aşağıda verildiği gibi hesaplanmıştır. Yağın mol kütlesi yağın yağ asidi dağılımı kullanılarak hesaplanmıştır.

Yağın mol miktarı =  $300 / 880.73 = 0.3406$  mol

Metil alkol miktarı =  $6 \times 0.3406 \times 32.04$  (metil alkol mol kütlesi) = 65.485 gr

KOH miktarı =  $300 \times 0.75 / 100 = 2.25$  gr

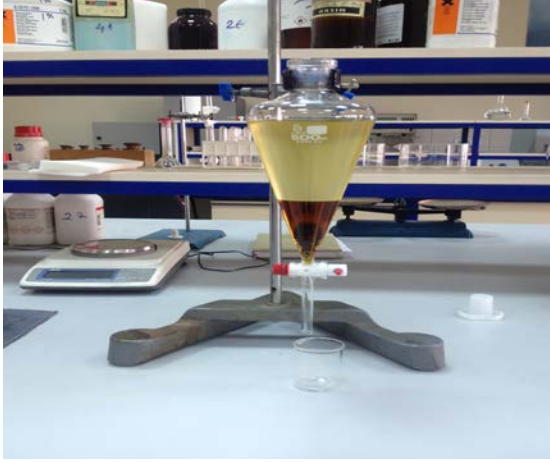
Yukarıdaki hesaplamalara göre başka bir kapta 2.25 gr KOH ve 65.485 gr metil alkol içerisinde oda koşullarında çözdürülmüştür. Elde edilen karışım uygun şartlarda daha önceden  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılan yağa ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Şekil 3.3'te transesterifikasyon reaksiyonunda metil alkol-KOH karışımının reaksiyon kabına aktarılması ve reaksiyonun tamamlanması görülmektedir.



**Şekil 3.3.** Metanol- KOH çözeltisinin reaksiyon kabına aktarılması ve reaksiyonun tamamlanması

Reaksiyon süresi sonunda ısıtıcı ve karıştırıcı kapatılarak reaksiyon sonlandırılmış ve elde edilen ester-gliserin karışımı ayırma hunisine aktarılarak 12 saat dinlendirilmeye bırakılmıştır (Şekil 3.4 (a)). Süre sonunda yoğunluk farkından dolayı ayırma hunisinin dibinde biriken gliserin ayrı bir kaba alınarak tartılmıştır. Daha sonra gliserini alınan ester  $22, 40, 50$  ve  $60^{\circ}\text{C}$ 'deki destile su ile dört defa yıkanarak ester içinde istenmeyen alkol ve varsa katı partiküllerin giderilmesi sağlanmıştır (Şekil 3.4 (b)). Yıkama işlemi sırasında herhangi bir sabunlaşmaya rastlanmamıştır. Tablo 3.2'de reaksiyon girdileri, Tablo 3.3'de ise reaksiyon çıktıları verilmektedir.





(a)



(b)

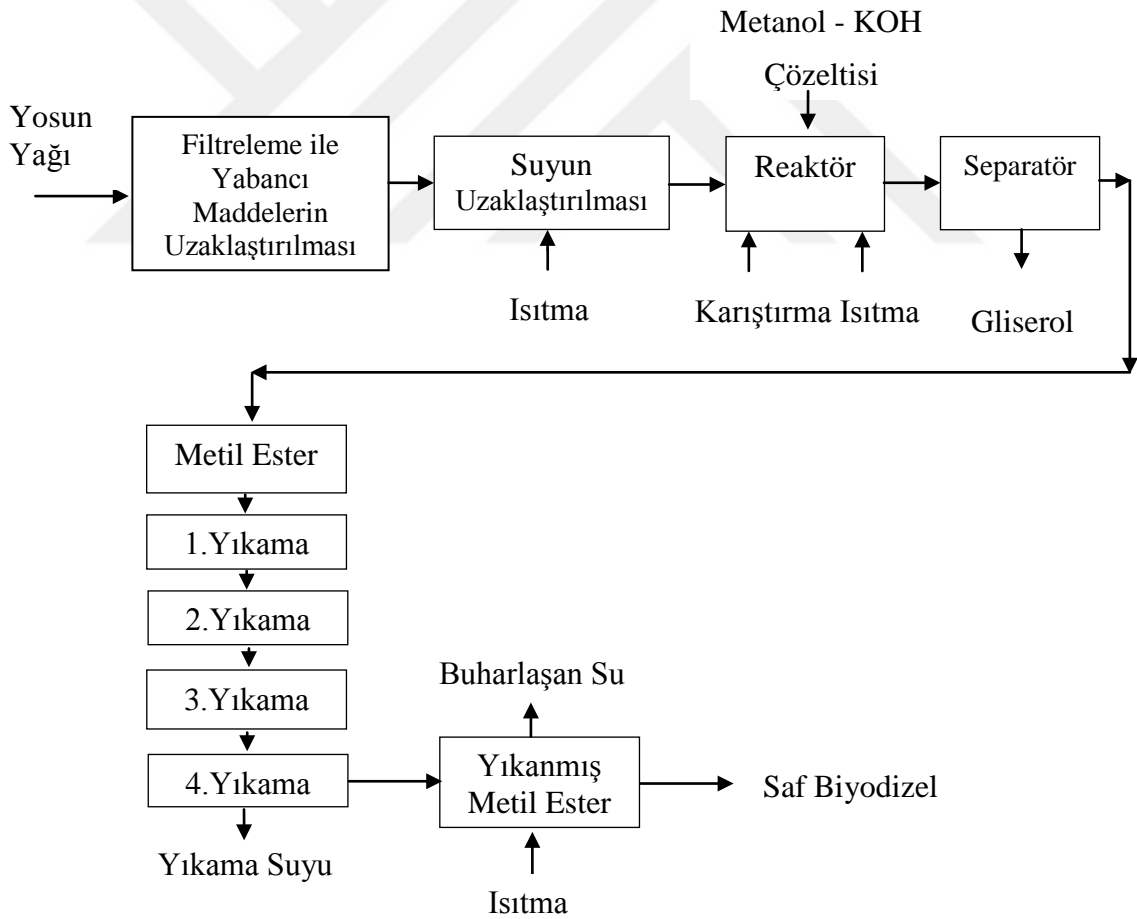
**Şekil 3.4.** Ayırma hunisinden gliserinin alınması (a), esterlin yıkınması (b)

Dördüncü yıkama sonunda kalan ester içinde kısmen de olsa bir miktar su ve alkol kalmış olabileceği için metil ester 110 °C de yaklaşık 60 dakika ısıtılarak su ve alkolün buharlaşması sağlanmıştır. Daha sonra kalan ester miktarı hassas terazide tartılarak not edilmiştir.

Şekil 3.5'te esterde kalan su ve alkolün uzaklaştırılması görülmektedir. Şekil 3.6'da transesterifikasyon sonucu elde edilen metil ester görülmektedir. Şekil 3.7'de yosun yağının biyodizele dönüştürülmesi akım şeması görülmektedir.

**Şekil 3.5.** Esterde kalan su ve alkolün uzaklaştırılması

Şekil 3.6. Transesterifikasyon sonucu elde edilen ester



Şekil 3.7. Yosun yağının biyodizele dönüştürülmesi akım şeması

**Tablo 3.2.** Küçük ölçekli transesterifikasyon reaksiyon girdiler

<b>Reaksiyon Girdileri</b>	
Kullanılan bitkisel yağın kökeni	Yosun
Yağın asit değeri ( mgKOH/g)	0.22
Seçilen molar oranı	6:1
Yağın molekül ağırlığı ( g/mol)	880.73
Numune yağ miktarı (g)	300
Yağın mol sayısı (mol)	0.3406
Alkolün mol sayısı (CH <sub>3</sub> OH) (mol)	2.0438
Alkolün moleküler ağırlığı ( g/mol)	32.04
Alkol miktarı (g)	65.485
Katalizör miktarı(KOH) (Yağın% 0,75) (g)	2.25

**Tablo 3.3.** Küçük ölçekli transesterifikasyon reaksiyon çıktıları

<b>Reaksiyon ürünleri</b>	
Reaksiyon sonu ester miktarı (g)	317.236
Reaksiyon sonu gliserol miktarı “	49.48
Reaksiyondan çıkan toplam miktar “	366.716
Buharlaşan alkol miktarı “	1.019
<b>Yıkama sonrası Kalan Ester Miktarı</b>	
Yıkamada kullanılan su	Saf su
Yıkama sıcaklığı	
1.Yıkama 22°C	310.524
2.Yıkama 40°C	304.780
3.Yıkama 50°C	299.244
4.Yıkama 60°C	298.012
Dönüşüm oranı (%)	99.337
<b>Elde edilen esterin özellikleri</b>	
Esterin viskozitesi ( mm <sup>2</sup> /s, 40°C)	4.491
Esterin yoğunluğu ( kg/m <sup>3</sup> , 15 °C)	881
Esterin spesifik gravitesi (60/60°F)	882
Elde edilen biyodizel miktarı (g)	296
Verim (%)	98.70

### 3.3. Yosun Yağı Biyodizelinin Yakıt Özelliklerinin Analizi

Bu doktora çalışmasında, gerek yosun yağının karakterizasyonunda ve gerekse üretilen metil ester yakıtın özelliklerinin tespitinde kullanılan metot ve cihazlar, cihazların çalışma prensipleri ve hassasiyetleri Tablo 3.4'te görülmektedir. Üretilen biyodizel yakıtının ester içeriği, toplam ve serbest gliserol içeriği, metanol içeriği ile mono-, di- ve trigliserit içerikleri ODTÜ Petrol Araştırma merkezinde tespit edilmiştir. Diğer özellikler ise TÜPRAŞ Batman Rafinerisi yakıt analiz laboratuvarı ve Batman Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Rafineri ve Petro-Kimya Teknoloji programı laboratuvarında yapılmıştır. Petrol kökenli dizel yakıtının setan sayısı yakıtın yoğunluğu ve %10, %50 ve %90 distilasyon sıcaklıkları kullanılarak ASTM D4737 standart metoduna göre belirlenmiştir. Ancak, biyodizel için yağ asidi dağılımı kullanılarak Lapuerta ve diğ. (2010)'da belirtilen korelasyon ile hesaplanmıştır.

**Tablo 3.4.** Yağ karakterizasyonu ve yakıt özelliklerinin tespitinde kullanılan metot ve cihazlar

Özellik	Birim	Cihaz	Test Metodu	Hassasiyet
Ester İçeriği	% (m/m)	Agilent 6890 GC	EN 14103	0.09
Yoğunluk (15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	DMA38	EN ISO 12185	0.1
Viskozite (40°C)	mm <sup>2</sup> /s	HVM 472	EN ISO 3104	0.001
Parlama Noktası	°C	HFP 339	EN ISO 3679	0.5
Kükürt İçeriği	mg/kg	Flash 2000	EN ISO 20846	0.1
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar	% kütleli	HPLC-RID SHIMADZU	EN 12916	-
Soğuk Filtre Tıkanma Nok.	°C	FPP 5Gs	EN 116	0.1
Alt Isıl Değer	kJ/kg	IKA C5003	TS EN 1740	1.0
Yağlayıcılık (60 °C'de)	µm	HFRR, PCS Inst.	EN ISO 12156	-
Su İçeriği	mg/kg	KEM Karl-Fischer MKC-501	EN ISO 12937	0.01
Asit Değeri	mg KOH/g	Titasyon	EN 14104	-
Metanol İçeriği	% (m/m)	Agilent 6890 GC	EN 14110	-
Monogliserid İçeriği	% (m/m)	Agilent 6890 GC	EN 14105	0.03
Diğliserid İçeriği	% (m/m)	Agilent 6890 GC	EN 14105	0.02
Trigliserid İçeriği	% (m/m)	Agilent 6890 GC	EN 14105	0.005
Serbest Gliserol	% (m/m)	Agilent 6890 GC	EN 14105	0.0006
Toplam Gliserol	% (m/m)	Agilent 6890 GC	EN 14105	0.014

Batman Üniversitesi MYO Rafineri ve Petro-Kimya Teknoloji laboratuvarında büyük ölçekli biyodizel üretimi gerçekleştirildikten sonra, biyodizelin yağ asit dağılımı Ortadoğu Teknik Üniversitesi Petrol Araştırma Merkezinde (ODTÜ-PAL) Agilent 6850 Gaz Kromatografisi ile belirlenmiş ve Tablo 3.5’da gösterilmiştir.

**Tablo 3.5.** Biyodizelin yağ asidi bileşimi

Yağ Asidi	C:D	Kapalı Formül	Molekül Ağırlığı	Kütlesel %
Palmitik	C16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	256.43	4.90
Palmitoleik	C16:1	$C_{16}H_{30}O_2$	254.41	0.228
Stearik	C18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	284.48	1.716
Oleik	C18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	63.96
Linoleik	C18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	280.44	20.506
Linolenik	C18:3	$C_{18}H_{30}O_2$	278.43	7.32
Arakhidik	C20:0	$C_{20}H_{40}O_2$	312.54	0.706
Cis-11-Eikosenoik	C20:1	$C_{20}H_{38}O_2$	310.51	0.664

Tablo 3.5 incelendiğinde yosun yağı biyodizelinin toplam 8 yağ asidinden oluştuğu görülmektedir. Egemen yağ asitleri oleik (kütlesel %63.96) ve linoleik asit (kütlesel %20.506)’tir. Xu ve ark. (2006) ve Al-Iwayzy ve ark. (2010)’da yaptıkları çalışmada heterotrof organik kaynaklı *Chlorella protothecoides* yosun türünden elde ettikleri yağın çoğunlukla oleik ve Linoleik oluştuğunu belirtmişlerdir. Campenni ve ark. (2013) heterotrofik olarak yetiştirilen *Chlorella protothecoides* yosununun yüksek miktarda lutein ve yağ asitleri içerdiğinden dolayı biyodizel üretimi için uygun bir kaynak olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında kullanılan *Chlorella protothecoides* yosun türünün %43.4 lipit içeriği, yapılan yağ asidi dağılımı analizinde yüksek oranda doymamış yağ asidini (Oleik asit %33.64 ve Linoleik asit %11.53) içerdiğini tespit etmişlerdir. Krzemińska ve ark. (2015) yüksek ışık yoğunluklu ortamda yetiştirilen *Chlorella protothecoides* yosun türünün lipit içeriğinin arttığını ve biyodizel üretimi için uygun olduğuna işaret etmişlerdir. Çalışmalarında ışık yoğunluğu yağ asidi bileşimini de etkilediğini belirtmişlerdir. Işık yoğunluğundaki artış tekli doymamış yağ asidini artırdığı buna karşılık doymamış yağ asidi içeriğini düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca ışık yoğunluğundaki artışın C16-C18 yağ asitlerinin içeriği artırdığını ancak linolenik asit içeriği ışık yoğunluğun artması ile azaldığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada

da elde edilen yosun yağı biyodizelinin doymamışlık oranı %92.67 gibi oldukça yüksek bir değerde olduğu görülmüştür.

### 3.4. Motor Test Yakıtları

Yosun yağı metil esteri (biyodizel) direkt olarak (B100) ve petrol kökenli dizel yakıtı ile hacimsel olarak %20 oranında (B20) karıştırılarak direk püskürtmeli bir dizel motorda test edilmiştir. Petrol kökenli dizel yakıtı (B0) referans dizel yakıtı olarak karşılaştırma amacı ile kullanılmış ve Batman'da bulunan bir akaryakıt istasyonundan sağlanmıştır. B100 yakıtı ise yosun yağından üretilen biyodizelin alternatif dizel motor yakıtı olarak davranışını incelemek amacı ile test edilmiş ve B20 yakıtı da en yaygın biyodizel/dizel yakıtı karışımı olmasından dolayı motor testlerinde tercih edilmiştir. Motor testlerinde kullanılan yakıtlar Şekil 3.8'de görülmektedir.



Şekil 3.8. Motor testlerinde kullanılan yakıtlar

### 3.5. Motor Deney Seti

B0, B20 ve B100 yakıtları Batman Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü Motor Test Laboratuvarı'nda bulunan dört silindirli ve dört zamanlı, direkt püskürtmeli, doğal emişli ve su soğutmalı dizel motorlu deney setinde test edilmişlerdir. Ayrıca biyodizel ve dizel yakıtı karşılaştırma amaçlı olarak Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında

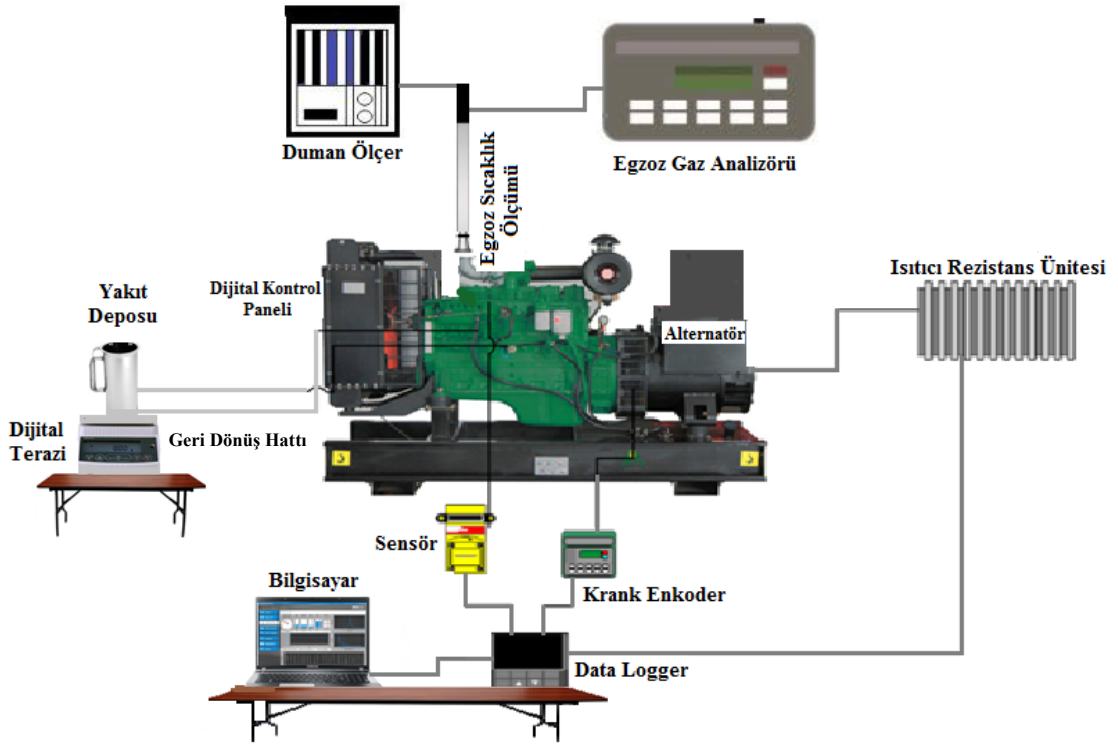
bulunan tek silindirli, dört zamanlı, direkt püskürtmeli ve su soğutmalı dizel motorunda da test edilmiştir. Deneyler çoğunlukla çok silindirli dizel motor deney setinde gerçekleştirilmiş ve buradan elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Motorun yüklenmesi için 230/400 V fırçasız senkron tip alternatör kullanılmıştır. Alternatör 1500 devir/dakika'da (50 Hz frekans) 22 kVA (stand-by) ve 20 kVA (prime) güç üretebilmektedir. Test ünitesinde motor ve alternatörün kontrol ve işletmesi için gerekli yardımcı araçlar da bulunmaktadır. Testlerde motorun yüklemesi için alternatör tarafından üretilen elektrik enerjisini tüketen elektrikli rezistanslar kullanılmıştır. Farklı güçlerde rezistanslar kullanılarak motor yükü kontrol edilmiştir. Çıkış gücü deney setinde bulunan ampermetre ve voltmetre'nin gösterdiği değerler kullanılarak hesaplanmıştır. Herbir Ayrıca deney setinde egzoz gaz analiz cihazı ile duman ölçüm cihazı bulunmaktadır. Deneylerde kullanılan motorun teknik özellikleri Tablo 3.6'de gösterilmiştir. Şekil 3.9 ve 3.10'da deney setinin fotoğrafı ve şematik gösterimi verilmiştir. Motor bakımı yapıldıktan sonra, veri toplama işlemine başlamadan önce her bir testten önce motor kararlı hale gelmesi için ilgili testte kullanılan yakıt ile bir süre çalıştırılmıştır. Motor kararlı hale geldikten sonra her bir test yakıtı kullanılarak 1500 dev/dak sabit hızda ve üç farklı motor yük şartlarında testler yapılmıştır. Bu şartlarda çıkış güçleri her bir yakıt için 3.6 kW, 7 kW ve 10.2 kW olarak hesaplanmıştır. Deneyler sırasında ortam sıcaklığı ve nemi dijital nem ve sıcaklık ölçer (H100) ile kontrol edilmiştir. Soğutma sıvısı sıcaklığı kontrol panelinde bulunan göstergeden okunmuştur. Egzoz sıcaklığı ise egzoz manifolduna takılan ısı çifti (Fe-Const) kullanılarak ölçülmüştür.

**Tablo 3.6.** Tek silindirli deney motorunun teknik özellikler

Marka ve model	Kraft- 4DW81-23D
Çıkış Gücü	1500 dev/dk'da 18 kW
Soğutma	Su soğutma
Emme sistemi	Doğal emişli
Çap x strok (mm)	85x100
Silindir sayısı	4
Püskürtme sistemi	Direkt
Sıkıştırma oranı	17:1
Enjektör memesi sayısı	4



Şekil 3.9. Deney düzeneğinin genel görünümü



Şekil 3.10. Deney düzeneğinin şematik görünümü

Egzoz emisyonlarının analizleri için Şekil 3.11’de görülen CAPELEC CAP 3200 marka gaz analiz ve duman ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu cihazın ölçüm aralığı ve hassasiyeti Tablo 3.7’de görülmektedir.



**Tablo 3.7.** Gaz analiz cihazının teknik özellikleri

Parametre	Ölçüm Aralığı	Hassasiyet
HC	0-20 ppm	1 ppm
CO <sub>2</sub>	%0-20	%0.1
CO	%0-15	%0.001
O <sub>2</sub>	%0-21.7	%0.01
NO <sub>x</sub>	0-5000 ppm	1 ppm
Duman koyuluğu	% 0-99.9	% 0.01

**Şekil 3.11.** Gaz analiz ve duman ölçüm cihazı

Silindir basınç ölçümü için bir fiber-optik basınç sensörü, Optrand D33294-Q, (1.35mV/psi hassasiyetli) kullanılmıştır. Krank açısı ise krank aç encoderi ile belirlenmiştir. Encoder krank kasmağında üst ölü nokta (ÜÖN) için belirlenen yer kullanılarak ÜÖN'de sinyal üretecek şekilde monte edilmiştir. Basınç sensörlerinden gelen sinyallerin işlenmesi FebriS yanma analizi yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Isı dağılımı, termodinamiğin birinci kanunu ve ideal gaz denkleminde yararlanılarak hacmi bilinen bir silindirden alınan basınç verileriyle analiz edilmektedir. Yakıt tüketimi 1 g hassasiyetli bir elektronik terazi ve dijital kronometre ile kütleli olarak ölçülmüştür. Belirli bir zaman içerisinde dijital terazide görülen yakıt kütleliindeki değişiklik kaydedilmiş ve birim zamandaki yakıt tüketimi hesaplanmıştır. Motor

performansının değerlendirilebilmesi için ölçülen çıkış gücü ve yakıt tüketimi ile yakıtların ısı değerleri kullanılarak özgül yakıt tüketimi (ÖYT) ve efektif verim değerleri hesaplanmıştır.

Biyodizel ve petrol kökenli dizel yakıtı Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında bulunan bir tek silindri, dört zamanlı, direkt püskürtmeli ve su soğutmalı dizel motorunda da karşılaştırma amaçlı test edilmiştir. Bu motorun yüklenmesi için su soğutmalı eddy-current elektrikli dinamometre kullanılmıştır. Motor ve dinamometrenin soğutulması için kullanılan soğutma suyunun depolanması, dinlendirilmesi ve belirli bir sıcaklıkta tutulması için bir sıvı depolama ve dinlendirme tank sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde su bir pompa ile sisteme gönderilip burada bir fan yardımı ile soğutulduktan sonra dinlendirme havuzunda bekletilir ve oradan da depoya aktarılır. Depoda bulunan belirli sıcaklıktaki su yine pompa vasıtasıyla motor ve dinamometreye aktarılmaktadır. Test yakıtları kullanılarak her bir testte motor gücü, yakıt tüketimi, yağ, su ve egzoz sıcaklığı ile silindir gaz basıncı gibi parametreler ölçülmüştür. Ölçülen parametreler ile özgül yakıt tüketimi, efektif verim ile ısı salınımı gibi hesaplanan parametreler çok silindri dizel motor test ünitesinde elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır.

### 3.6. Ölçülen ve Hesaplanan Motor Performans Parametreleri

Yakıtların motor performans, yanma ve egzoz emisyonları üzerindeki etkilerini analiz edebilmek için testlerde elde edilen veriler kullanılarak efektif verim ve özgül yakıt tüketimi verileri hesaplanmıştır. Bu kısımda, aşağıda her biri ayrı ayrı anlatılan, ölçüm ve hesaplama yöntemleri kullanılmıştır.

#### 3.6.1. Özgül yakıt tüketimi

Motorun birim güç için tükettiği yakıt miktarı özgül yakıt tüketimi olarak tanımlanmaktadır. Motor testleri sırasında, her 60 saniyede bir defa gram cinsinden kaydedilmiş ve özgül yakıt tüketimi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$b_e = \frac{B}{P_e} * 3600$$

$b_e$ : Özgül yakıt tüketimi (g/kW-saat)

B: Yakıt tüketimi (g/s)

Pe: Efektif güç (kW)

### 3.6.2. Efektif verim

Efektif verim; motora sürülen enerjinin, motordan alınan faydalı (net) işe oranıdır. motor sürülen yakıtın bir kısmı yanmamakta, yakıtın yanması ile açığa çıkan ısı enerjisinin bir kısmı ise egzoz gazları, soğutma sistemi ve yağlama sistemi ile azalmaktadır.

$$\eta_e = \frac{3600}{be * Hu}$$

$\eta_e$  = Efektif verim (%)

be = Özgül yakıt tüketimi (kg/kWh)

Hu = Yakıtın alt ısıl değeri (kJ/kg)

### 3.6.3. Net ısı salımı

Yanma sırasında, silindir içindeki gazlar bağlamında gerçekleşen ısı salımı silindir içi basıncı ve hacmi kullanılarak hesaplanabilir (FebriS, 2015).

Termodinamiğin birinci yasasını yardımı ile ısı salımı oranı

$$\frac{dQ}{d\theta} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{\gamma - 1} V \frac{dP}{d\theta} \quad \text{şeklinde bulunabilir.}$$

Hesaplama,

$$\int dQ = \int \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) P(dV) + \left( \frac{1}{\gamma - 1} \right) V(dP)$$

$\gamma$  özgül ısıları oranı 1.32 olarak alınmıştır,  $\theta$  krank açısı, P silindir basıncı ve V silindir hacmini belirtir.

Burada, basınç sensörü basınç verileri alınır ve V ve  $dV / d\theta$  terimler aşağıdaki denklem ile hesaplanır elde edilir:

$$V = Vc + A \cdot r \left\{ 1 - \cos \left( \frac{\pi A}{180} \right) + \frac{1}{\lambda} \left( 1 - \sqrt{1 - \lambda^2 \sin^2 \left( \frac{\pi \theta}{180} \right)} \right) \right\}$$

$$\frac{dV}{d\theta} = \left(\frac{\pi A}{180}\right) x r \left\{ \sin\left(\frac{\pi\theta}{180}\right) + \frac{\lambda^2 \sin^2\left(\frac{\pi\theta}{180}\right)}{2x \sqrt{1 - \lambda^2 \sin^2\left(\frac{\pi\theta}{180}\right)}} \right\}$$

$$\frac{dV}{d\theta} = \left(\frac{\pi A}{180}\right) x r \left\{ \sin\left(\frac{\pi\theta}{180}\right) + \frac{\lambda^2 \sin^2\left(\frac{\pi\theta}{180}\right)}{2x \sqrt{1 - \lambda^2 \sin^2\left(\frac{\pi\theta}{180}\right)}} \right\}$$

$$\lambda = \frac{l}{r} \text{ ve } A = \frac{\pi D^2}{4}$$

$r = H/2 =$  krank yarıçapı

$l =$  biyel kolu uzunluğu

$D =$  silindir çapı

$A =$  piston tepe alanı

$V_c =$  strok hacmi

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Reaksiyon Parametrelerinin Verim ve Yakıt Özelliklerine Etkisi

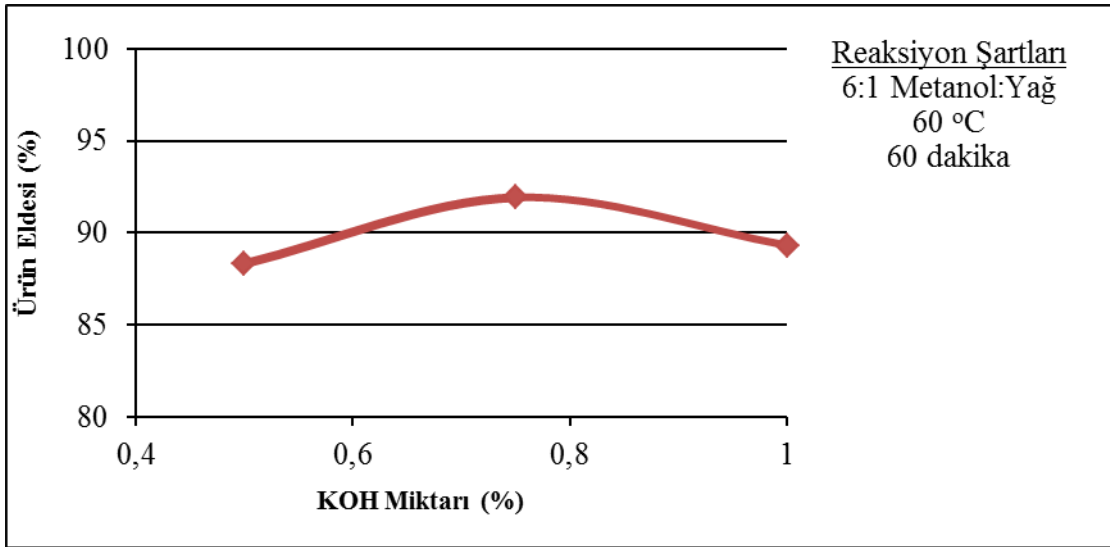
Optimizasyon çalışmalarında ilk etapta uygun katalizör miktarının belirlenmesi amaçlanmıştır ve bunun için 6:1 molar metanol: yosun yağı oranında, 60 °C'deki 60 dakikalık transesterifikasyon reaksiyonları ile KOH katalizörü %0.5, %0.75 ve %1.00 oranlarında kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk parametreleri tespit edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.1'de KOH miktarının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri görülmektedir.

**Tablo 4.1.** Baz katalizör miktarının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri

KOH Miktarı (%)	Ürün Eldesi (%)	Viskozite (mm <sup>2</sup> /s)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )
0.50	88.33	5.140	898
0.75	91.93	4.812	886
1.00	89.33	4.902	893

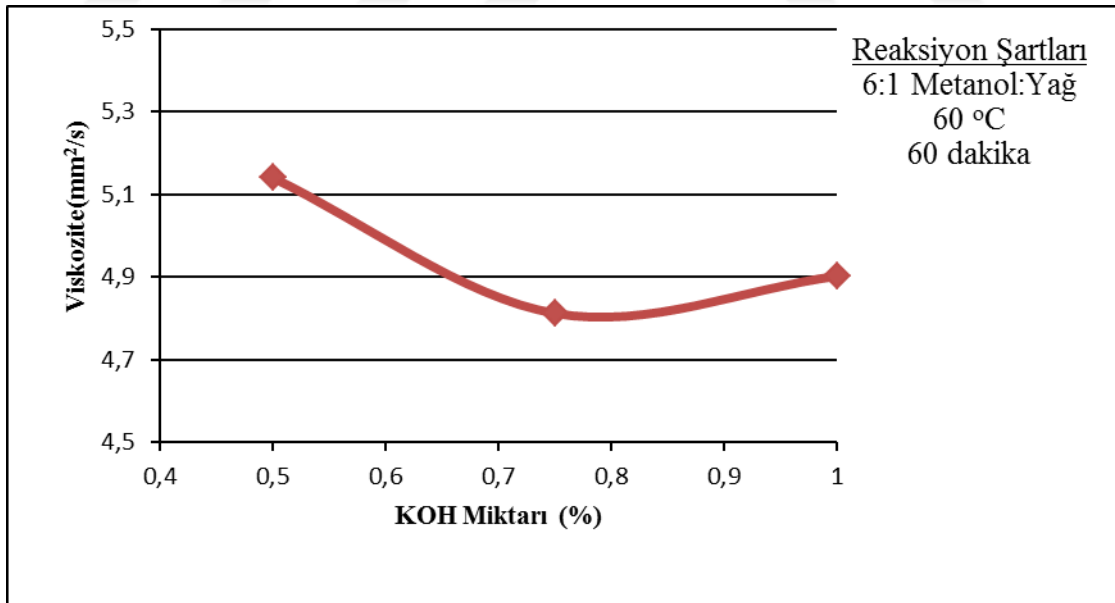
Şekil 4.1'de görüldüğü gibi %0.5 KOH katalizörün kullanılması ile %88.33'lik en düşük ürün eldesi elde edilirken, %0.75 KOH'in kullanılması %91.93 ile maksimum ürün eldesine ulaşılmıştır. Katalizör miktarı %1.00'a çıkarıldığında elde edilen ürün veriminin düştüğü görülmektedir.

Renita ve ark. (123) farklı molar oranları, katalizör miktarları, süre ve reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen biyodizel verimlerinin karşılaştırdıkları çalışmalarında en yüksek biyodizel verimlerini; 6:1 molar metanol: yosun yağı oranı, % 0.3-0.5 katalizör miktarı, 90 dakika reaksiyon süresi ve 60-70°C reaksiyon sıcaklıklarında elde ettiklerini bildirmişlerdir.



Şekil 4.1. Ürün eldesinin KOH miktarı ile değişimi

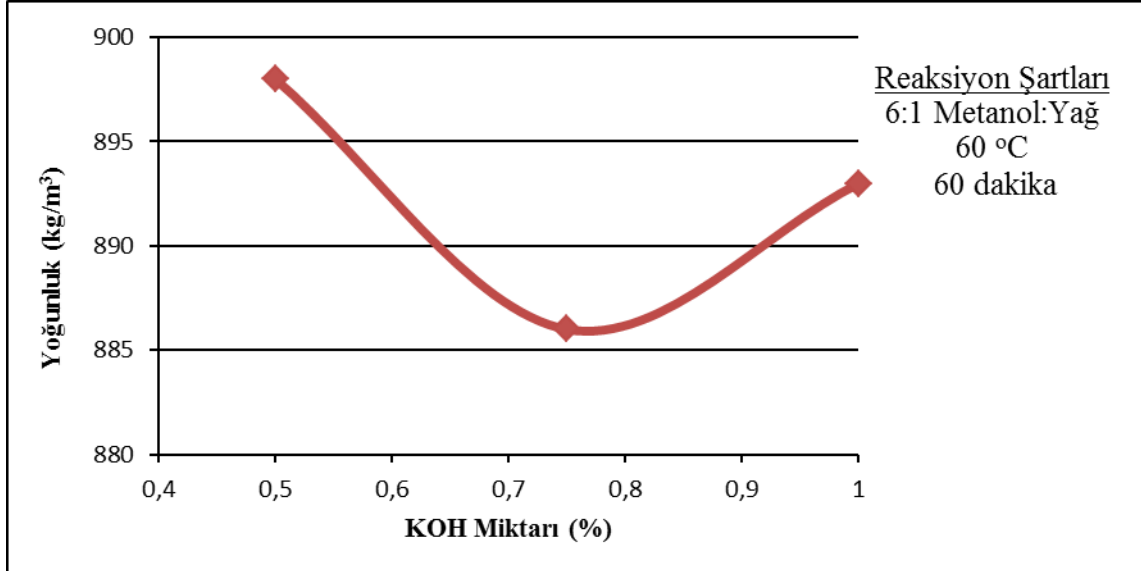
Şekil 4.2'e bakıldığında %0.5 KOH katalizörün kullanılmasıyla kinematik viskozite değeri EN 14214'de istenilen  $5.00 \text{ mm}^2/\text{s}$ 'lik sınır değeri yakalayamamıştır. Kademeli olarak %0.75 ve %1.00 KOH katalizörün kullanılması, sırasıyla  $4.812 \text{ mm}^2/\text{s}$  ve  $4.902 \text{ mm}^2/\text{s}$  viskozite değerleri elde edilmiş ve bu değerlerin standartlar kapsamında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. Viskozitenin KOH miktarı ile değişimi

Şekil 4.3'te katalizör miktarına bağlı olarak yoğunluğun değişimi görülmektedir. Sabit tranesterifikasyon reaksiyon şartlarında %0.5 KOH katalizörün kullanılması ile elde edilen esterın yoğunluğu  $898 \text{ kg}/\text{m}^3$  olarak tespit edilirken, %0.75 KOH kullanıldığında

yoğunluğun düştüğü, %1.00 KOH kullanıldığında ise yoğunlukta kısmi artışın olduğu görülmektedir. Çalışma sonucunda %0.75 katalizörün kullanılmasıyla maksimum ürün eldesi ve minimum viskozite ve yoğunluk değerleri elde edilmiştir.



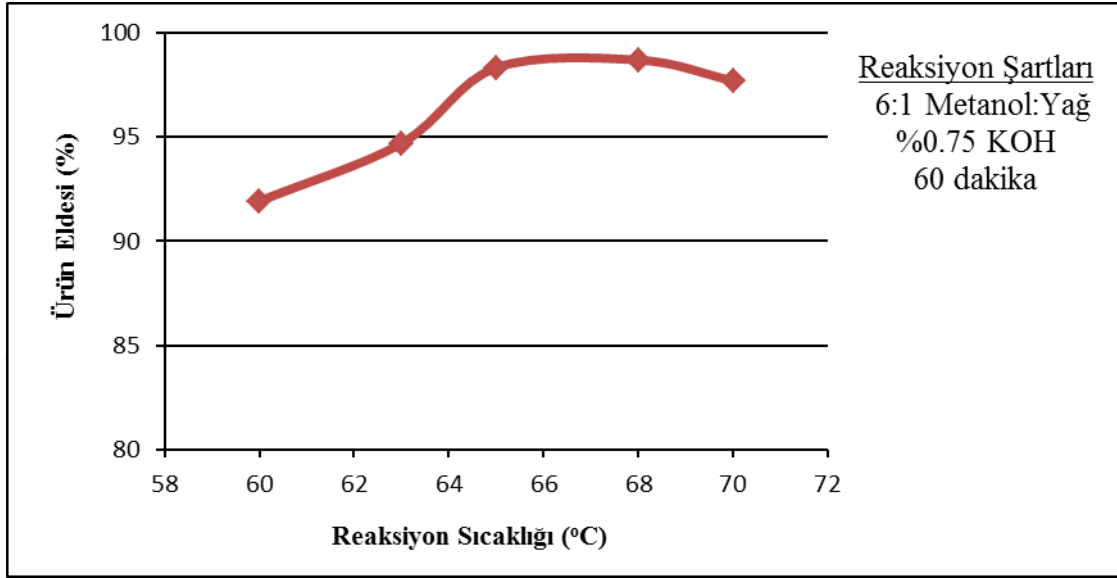
Şekil 4.3. Yoğunluğun KOH miktarı ile değişimi

Bu katalizör miktarları için göz önünde bulundurulması gereken önemli husus; gereğinden fazla katalizörün kullanılması ile ürün eldesinin düşmesi, reaksiyon sırasında sabunlaşmaya yol açması ve ayrıca gliserol faz ayrışmasını zorlaştırması şeklinde yorumlanabilir. Reaksiyon için uygun katalizör miktarının belirlenmesinden sonra reaksiyon sıcaklığının optimize edilebilmesi için; 6:1 molar metanol:yosun yağı oranı, %0.75 KOH ile 60 dakikalık sabit transesterifikasyon şartlarında sıcaklık 60, 63, 65, 68 ve 70 °C olarak değiştirilmiş ve Tablo 4.2’de verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 4.2. Reaksiyon sıcaklığının ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Ürün Eldesi (%)	Viskozite (mm <sup>2</sup> /s)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )
60	91.93	4.812	886
63	94.70	4.552	883
65	98.33	4.522	882
68	98.70	4.491	881
70	97.70	4.509	882

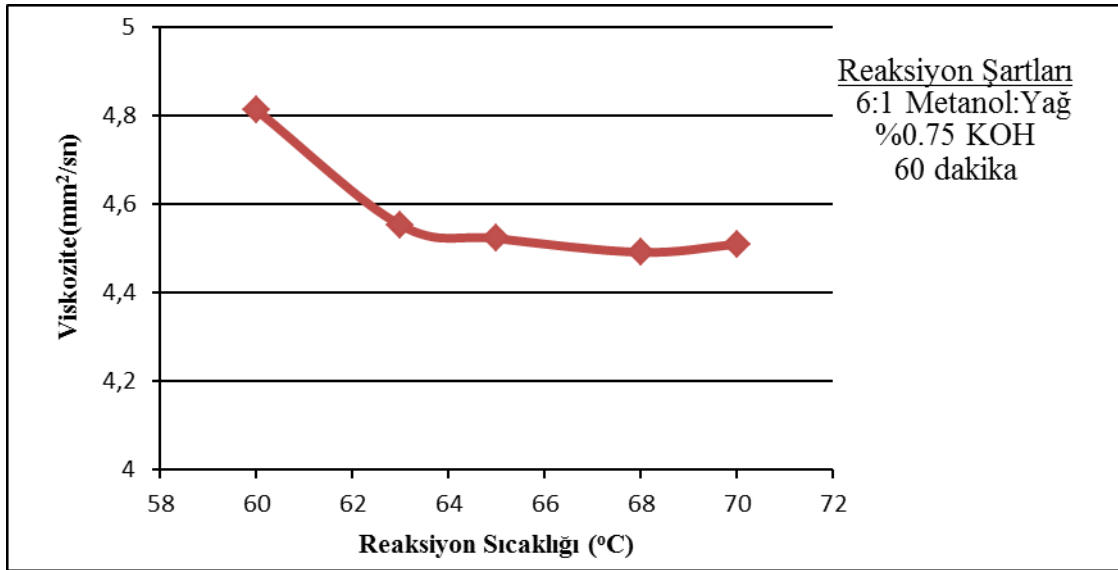
Şekil 4.4’de görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı 68°C’ye kadar kademeli olarak artırıldığında ürün eldesi de sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır ve 68°C’de %98.70 ile maksimum ürün eldesi elde edilmiştir. Ancak sıcaklık 70°C’ye çıkarıldığında ürün eldesinin bir miktar düştüğü görülmektedir.



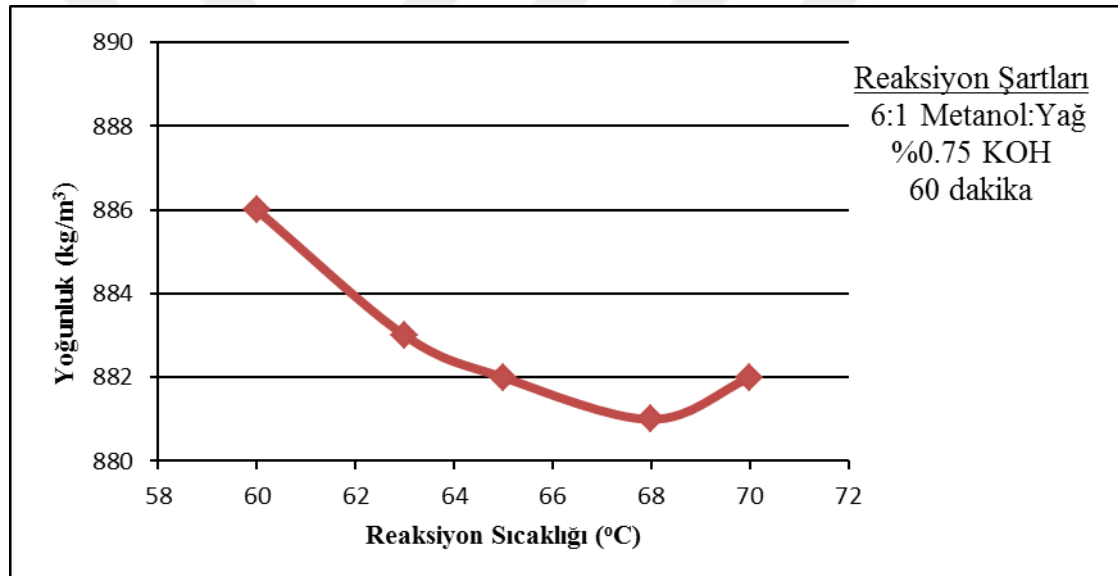
Şekil 4.4. Ürün eldesinin metanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi

Şekil 4.5’e bakıldığında verilen bütün reaksiyon sıcaklık değerlerinde elde edilen ürünlerin viskoziteleri EN 14214’de istenilen 5.00 mm<sup>2</sup>/s’lik sınır değeri yakaladıkları görülmektedir. En yüksek viskozite değeri (4.812 mm<sup>2</sup>/s) 60°C’lik sıcaklıkta görülürken, en uygun viskozitenin (4.491 mm<sup>2</sup>/s) 68°C reaksiyon sıcaklığında elde edildiği görülmektedir. Sıcaklık 70°C’ye çıkarıldığında ise viskozite de bir miktar artış olduğu görülmektedir. Altun, (2010) 60°C sıcaklık ve 2 saat reaksiyon süresinde hayvansal iç yağ ve ham kanola yağından üretilen biyodizeller ve bu biyodizellerin karışımları ile petrodizelin yakıt özellikleri karşılaştırmıştır. Deneysel sonuçlarda biyodizel ve karışımlarının ısıl değerleri petrodizele göre daha düşük, yoğunluk ve viskozitelerin daha yüksek olduğunu tespit etmiştir.





Şekil 4.5. Viskozitenin metanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi



Şekil 4.6. Yoğunluğun metanoliz reaksiyon sıcaklığı ile değişimi

Şekil 4.6 incelendiğinde sıcaklık artışı 68 °C'ye gelinceye kadar yoğunluk göreceli olarak düşmektedir. Sıcaklık 70 °C'ye çıkarıldığında viskozite de olduğu gibi yoğunlukta da kısmi bir artış gözlenmiştir. 68 °C sıcaklık değerinde elde edilen metil ester yakıtının ester içeriği % 96.6 ile standardı karşılamıştır. Bu yüksek bir ester dönüşümünün göstergesidir. Dolayısıyla, bundan sonraki metanoliz deneyleri 68°C'lik reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

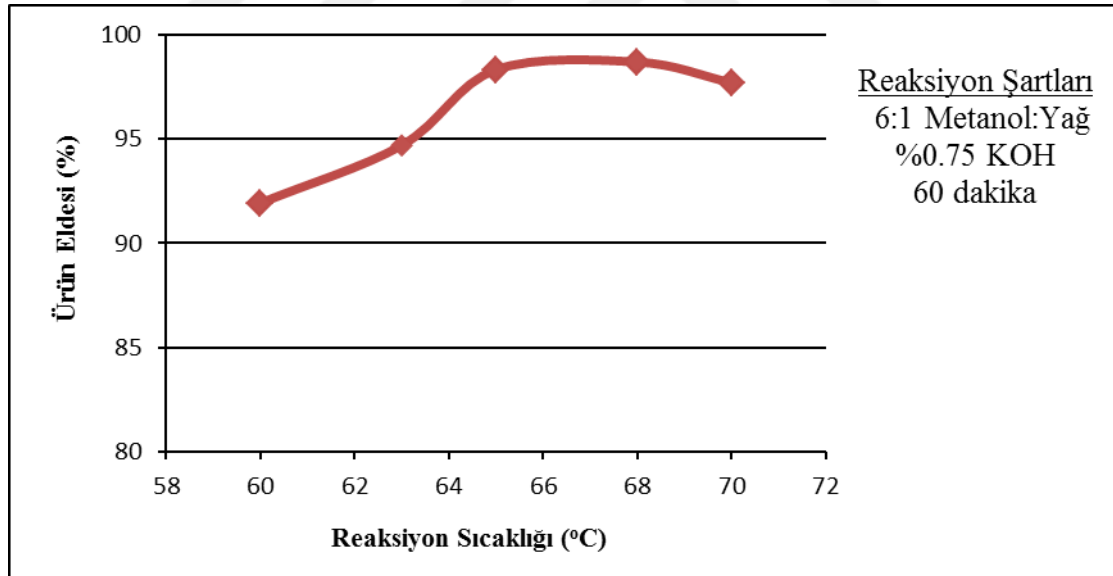
Optimizasyon çalışmalarında reaksiyon için uygun katalizör miktarı ve reaksiyon sıcaklığı belirlenmesinden sonra reaksiyon süresinin etkilerini belirlemek için; 60, 70, 80, 90 ve 100 dakikalık reaksiyon sürelerinde 5 reaksiyon

gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.3'te farklı reaksiyon sürelerine karşılık ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk değerleri verilmiştir.

**Tablo 4.3.** Reaksiyon süresinin ürün eldesi, viskozite ve yoğunluk üzerindeki etkileri

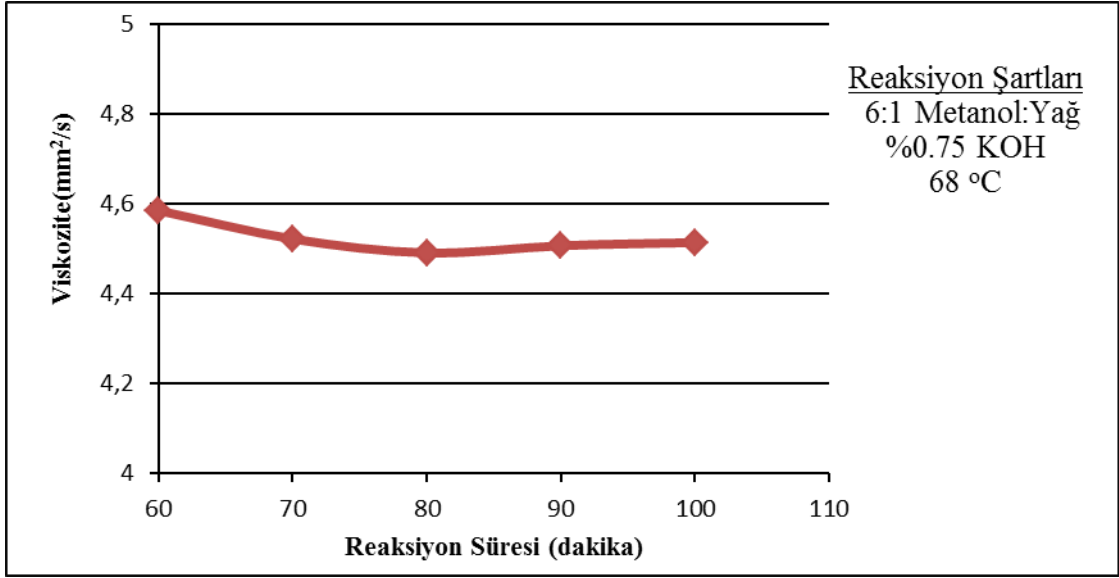
Reaksiyon Süresi (dk)	Ürün Eldesi (%)	Viskozite (mm <sup>2</sup> /s)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )
60	93.33	4.585	884
70	98.33	4.522	882
80	98.67	4.491	881
90	98.33	4.507	882
100	98.27	4.514	883

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi en yüksek ürün eldesinin 80 dakikalık reaksiyon ile elde edilmiştir. Reaksiyon süresi 90 ve 100 dakikaya çıkarıldığında ürün eldeleri sırasıyla %98.33 ve %98.23 olarak düştüğü tespit edilmiştir.

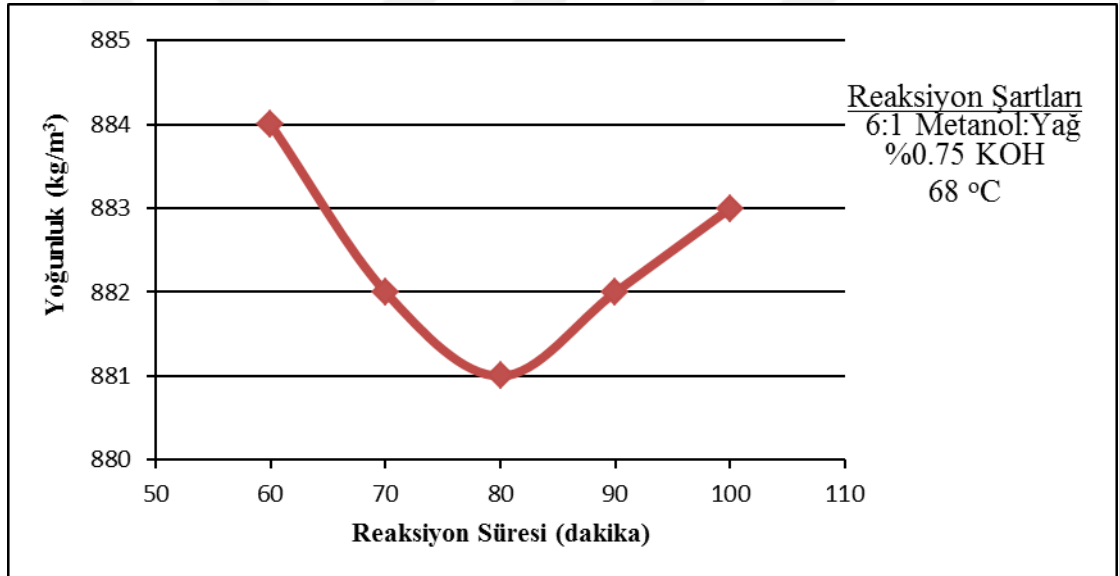


**Şekil 4.7.** Ürün eldesinin metanoliz reaksiyon süresi ile değişimi

Şekil 4.8 incelendiğinde 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen esterın viskozitesi 4.585 mm<sup>2</sup>/s ile en yüksek değeri verirken, reaksiyon süresi kademli olarak arttırıldığında 80 dakikalık süre sonunda elde edilen esterın viskozitesi 4.491 mm<sup>2</sup>/s ile en düşük değeri olarak tespit edildi. Reaksiyon sürelerinin 90 ve 100 dakikaya çıkarılmasıyla viskozitenin tekrar yükseldiği görülmektedir.



Şekil 4.8. Viskozitenin metanoliz reaksiyon süresi ile değişimi



Şekil 4.9. Yoğunluğun metanoliz reaksiyon süresi ile değişimi

Şekil 4.9'a bakıldığında bütün reaksiyon süreleri sonunda elde edilen esterin yoğunluk değerleri EN 14214'de istenilen 860-900 kg/m<sup>3</sup> sınır değerleri arasında olduğu görülmektedir. En düşük yoğunluk değerinin 881 kg/m<sup>3</sup> ile 80 dakikalık reaksiyon sonunda elde edilmiştir. Buna karşılık en yüksek yoğunluk değeri 884 kg/m<sup>3</sup> ile 60 dakikada elde edilmiştir.

## 4.2. Yakıt Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Tablo 4.4’da üretilen biyodizelin analiz sonuçları EN14214 ve ASTM D6751 biyodizel standart değerleri ve petrol kökenli dizel yakıtı ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

**Tablo 4.4.** Pilot ölçekli biyodizel üretiminde kullanılan yosun yağının fiziksel-kimyasal özellikleri

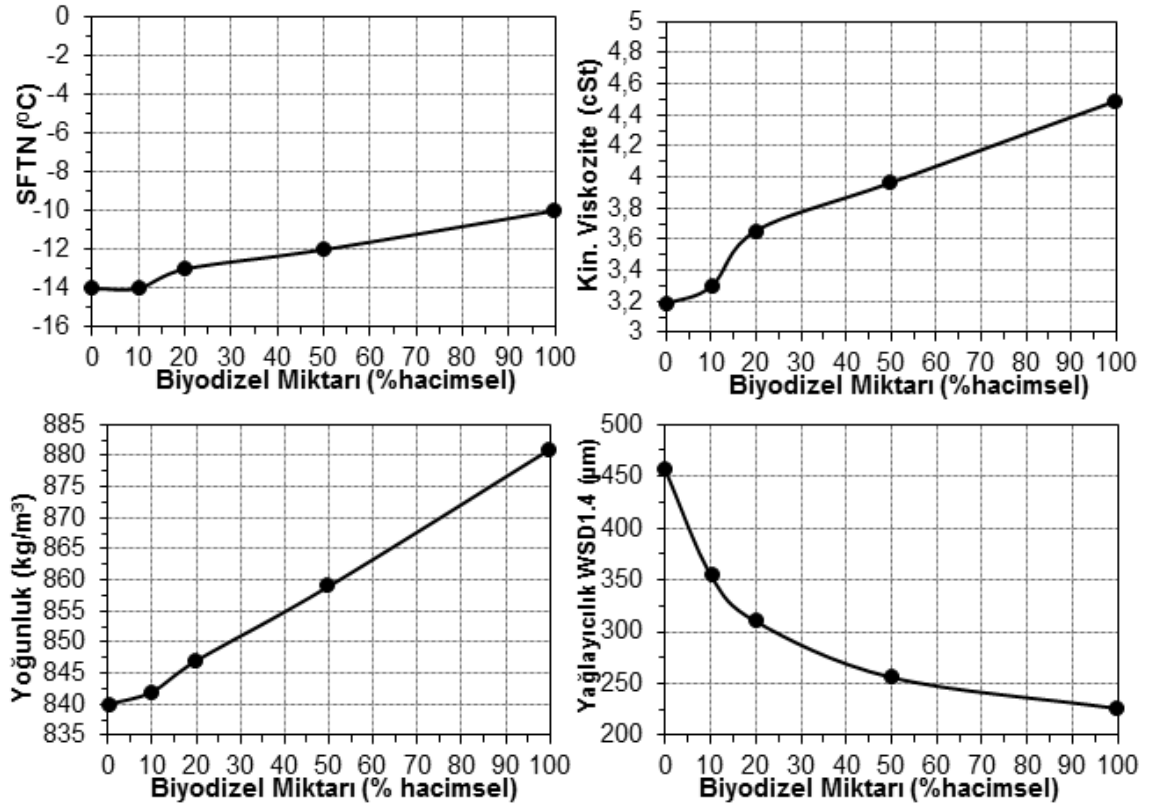
Özellik	Birim	EN 14214	ASTM D6751	Biyodizel	Dizel
Ester içeriği	% (m/m)	96.5 min	-	96.6	-
Yoğunluk 15 °C’de	kg/m <sup>3</sup>	860-900		881	840
Viskozite 40°C’de	mm <sup>2</sup> /s	3.5–5.0	1.9–6.0	4.491	3.185
Parlama Noktası	°C	120 min	130 min	141	60.5
Kükürt içeriği	mg/kg	10 maks	50 maks	6.79	9.8
PAH	% kütleli	-	-	5.8	4.4
Setan sayısı	-	51 min	47 min	57.3	55
SFTN	°C	-	-	-10	-14
Alt ısı değeri	kJ/kg	-	-	37,560	42,850
Yağlayıcılık	µm	-	-	226	456
Su içeriği	mg/kg	500 maks	-	190	156.4
Asit değeri	mg KOH/g	0.5 maks	0.5 maks	0.21	-
Metanol içeriği	% (m/m)	0.2 maks	-	<0.01	-
Monogliseric içeriği	% (m/m)	0.8 maks	-	0.35	-
Digliseric içeriği	% (m/m)	0.2 maks	-	0.11	-
Trigliseric içeriği	% (m/m)	0.2 maks	-	0.01	-
Serbest gliserol	% (m/m)	0.02maks	0.02 maks	0.002	-
Toplam gliserol	% (m/m)	0.25maks	0.24 maks	0.014	-
Distilasyon					
İlk Kaynama Noktası	°C	-	-	326.6	169
%10 elde edilen sıcaklık	°C	-	-	336.3	201
%50 elde edilen sıcaklık	°C	-	-	337.8	263
%90 elde edilen sıcaklık	°C	-	-	348.3	324

Yosun yağı biyodizelin ester içeriği % 96.6 olarak ölçülmüştür. Bu değer EN 14214 standartlarına uygun olduğu görülmektedir. Toplam ve serbest gliserol içeriği, metanol

içeriği ile mono-, di- ve trigliserit içerikleri EN 14214 standartlarına uygun olduğu görülmektedir. Yosun yağının yüksek olan yoğunluğu metil ester şekline dönüştükten sonra önemli bir şekilde azalmıştır. Biyodizelin sahip olduğu yoğunluk değeri EN 14214 standartlarında belirtilen sınır değerlerin arasında çıkmıştır. Biyodizelin yoğunluğu dizel yakıtı yoğunluğu ile karşılaştırıldığında ise yaklaşık % 4.9 oranında daha yüksek olduğu görülmektedir. Yosun yağının dizel yakıtına göre çok yüksek olan viskozitesi de metil ester şekline dönüştükten sonra önemli ölçüde azalmıştır. Yosun yağı metil esterinin viskozitesi EN 14214 ve ASTM D6751 biyodizel standartlarında belirtilen viskozite sınır değerleri içerisinde kalmıştır. Biyodizelin parlama noktası 141°C olarak ölçülmüş ve bu değer EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarının uygun olduğu görülmektedir. Üretilen biyodizel kükürt içeriği petrol kökenli dizel yakıtına göre daha düşük olduğu ve standartlara uygun olduğu görülmektedir. Biyodizelin sahip olduğu ısıl değer dizel yakıtının ısıl değerinden yaklaşık %14 daha düşük olarak bulunmuştur. Biyodizelin yağlayıcılık özelliği petrol kökenli dizel yakıtına göre çok daha iyi olduğu görülmektedir. Yosun yağı biyodizelin su içeriği ve asit değerleri de standartlara uygun olduğu yapılan analizler ile tespit edilmiştir. Ayrıca üretilen biyodizelin standart yakıt özelliklerine sahip olmasının yanında yüksek setan sayısı (57.3) ve iyi soğuk filtre tıkanma noktası (-10 °C) gibi özellikleri onu önemli bir alternatif dizel motor yakıtı yapmaktadır.

Şekil. 4.10. Biyodizel/dizel yakıt karışımlarının biyodizel oranına bağlı olarak soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN), kinematik viskozite, yoğunluk ve yağlayıcılık özelliklerinin değişimi gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi SFTN, kinematik viskozite ve yoğunluk değerleri karışımdaki biyodizel oranının artmasıyla artmıştır. Bununla beraber SFTN bütün durumlarda 0 °C'nin altında kalmıştır. Bu durum; biyodizelin saf veya karışımlar halinde kış mevsiminde de yakıt olarak kullanılabileceğini göstermektedir. EN 590 dizel yakıt standardında SFTN için belirtilen değerlere (A-E sınıfları) uygun gelmektedir. Aynı şekilde karışım yakıtların viskozite ve yoğunluk değerleri de ASTM D6751, EN 14214 ve EN 590 gibi yakıt standartları dâhilinde kalmıştır. Öte yandan aşınma iz çapı (WSD 1.4) dizel yakıtına biyodizel eklenmesi ile azalmış ve biyodizel eklenmesi dizel yakıtının yağlayıcılık özelliğini geliştirmiştir. Bunun sebebi olarak bu çalışmada kullanılan yosun yağı biyodizelinin yoğunlukla oleik ve linoleik asit içeriğinden dolayı doymamış yağ asitlerinden oluşması gösterilebilir.

Çünkü doymamış yağ asitlerinin doymuş olanlara göre daha iyi yağlayıcılık özelliğine sahip olduğu bildirilmiştir (Knothe ve Steidley, 2005).



Şekil 4.10. Biyodizel/dizel yakıt karışımlarının biyodizel oranına bağlı olarak özelliklerinin değişimi

Ayrıca bu çalışmada üretilen yosun yağı metil esterinin (biyodizelin) bazı önemli yakıt özellikleri atık kızartma yağlarından üretilen biyodizel yakıtların özellikleri ile karşılaştırılması Tablo 4.5'te verilmiştir. Üniversite yemekhanesinden elde edilen ayçiçek yağı esaslı atık kızartma yağı ile yerel tatlıcılardan temin edilen pamuk yağı esaslı atık kızartma yağları temizleme ve ön ısıtma gibi ön işlemlerden sonra baz katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizele dönüştürülmüştür. Bu biyodizel yakıtların üretimi, özellikleri ve test metotları ile ilgili ayrıntılı bilgi Altun (2014), Altun ve Yasar (2013b) ve Altun ve ark. (2012)'de bulunabilir. Tablo 4.5'te atık ayçiçek ve pamuk yağında elde edilen biyodizeller sırasıyla "AAYME" ve "APYME" olarak, yosun yağı biyodizeli ise "YYME" olarak gösterilmiştir. Tablo 4.5'te atık kızartma yağlarından üretilen biyodizel yakıtları için verilen değerlerin yosun yağı biyodizeli gibi ilgili uluslararası biyodizel standartlarında oldukları anlaşılmaktadır.

**Tablo 4.5** Yakıt özelliklerinin atık kıvartma yağı biyodizelleri ile karşılaştırılması

<b>Analiz</b>	<b>Birimi</b>	<b>YYME</b>	<b>AAYME</b>	<b>APYME</b>
Yoğunluk (15 °C'de)	kg/m <sup>3</sup>	881	884.7	885.1
Kinematik Viskozite (40 °C'de)	mm <sup>2</sup> /s	4.491	4.701	4.547
Parlama Noktası	°C	141	161.2	174.8
Setan Sayısı	-	57.3	56	57
Alt Isıl Değer	kJ/kg	37560	37350	37230
Soğuk Filtre Tıkanma Noktası	°C	-10	-4	+3
Serbest Gliserol İçeriği	%(m/m)	0.002	0.01	<0.01
Toplam Gliserol İçeriği	%(m/m)	0.014	0.34	0.40

Yosun yağı biyodizeli diğer biyodizel yakıtları ile karşılaştırıldığında genel olarak daha düşük vizkosite, yoğunluk ve parlama noktası değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Buna karşın ısıl değeri ve setan sayısı biraz yüksek çıkmıştır. Üretim kalitesi ile ilgili olan toplam ve serbest gliserol içerikleri ise yosun yağı biyodizelinde daha az olduğu ve dolayısıyla daha başarılı bir üretimin gerçekleştiği söylenebilir. Yosun yağı biyodizelinin en dikkat çekici özelliği ise diğer biyodizel yakıtları ile karşılaştırıldığında çok iyi olan soğuk filtre tıkanma noktasıdır. Bu özelliği ile pratik kullanımda diğer biyodizel yakıtlara göre önemli avantaj sağlamaktadır.

#### 4.3. Motor Test Sonuçları ve Tartışma

Bu bölümde petrol kökenli dizel yakıtı (B0), yosun yağından elde edilen biyodizel (B100) ve bunların B20 olarak bilinen karışımının (%80 B0+%20 B100) dört silindirli ve dört zamanlı, direkt püskürtmeli, doğal emişli ve su soğutmalı dizel motorda sabit motor devir sayısında (1500 dev/dk) ve değişik yüklerde kullanılmaları ile elde edilen özgül yakıt tüketimi (ÖYT), efektif verim, silindir gaz basıncı, ısı salınımı, yanmamış hidrokarbon (HC) ve NO<sub>x</sub> emisyonları ile duman koyuluğu sonuçları incelenmiştir.

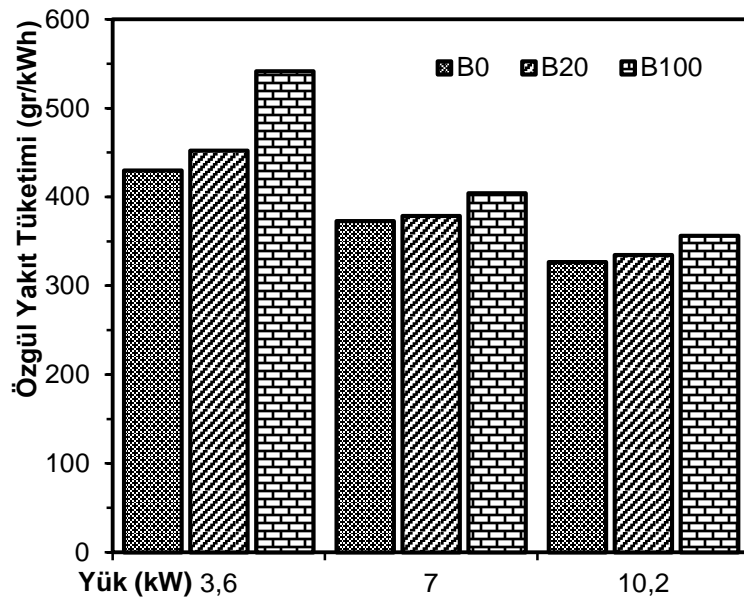
#### 4.4. Özgül Yakıt Tüketimi ve Efektif Verim

Şekil 4.11'da test yakıtları için özgül yakıt tüketiminin (ÖYT) motor yükü ile değişimi gösterilmiştir. Şekilde tüm test yakıtları için özgül yakıt tüketiminin motor

yükünün artmasıyla düştüğü görülmektedir. Yüksek motor yüklerinde yanmanın iyileşmesi ve ısı kayıplarının azalması neticesinde silindir içi sıcaklığın yükselmesi ve motor çıkış gücünün artması özgül yakıt tüketiminin düşmesine neden olmaktadır.

En yüksek ÖYT 3,6 kW'ta sırasıyla B0, B20 ve B100 için yaklaşık olarak 429.7 g/kW-saat, 452 g/kW-saat ve 541.3 gr/kW-saat olarak hesaplanmıştır. Bu yük şartlarında B20 ve B100 kullanımında B0 kullanımına göre ÖYT sırasıyla %5.2 ve %25.9 oranında artmıştır. Motor yükü sırasıyla 7 kW ve 10,2 kW'ta çıkarıldığında ÖYT'deki artış yaklaşık olarak B20 için %1.5-%2.4 ve B100 için %8.4-%9 oranında olmuştur. Görüldüğü gibi düşük yüklerdeki fark yükün artmasıyla azalmıştır. Bu durum, düşük yüklerde biyodizelin yüksek viskozitesi gibi bazı olumsuz özelliklerinin etkisinin yükün artmasıyla azaldığını göstermektedir. Bununla beraber biyodizel ve karışım yakıt kullanıldığında ÖYT tüm motor yüklerinde petrol kökenli dizel yakıtına göre yüksek olmuştur. Ortalama olarak ÖYT B20 ve B100 kullanımı ile B0'a göre sırasıyla yaklaşık %3.2 ve %15.3 oranında artmıştır.

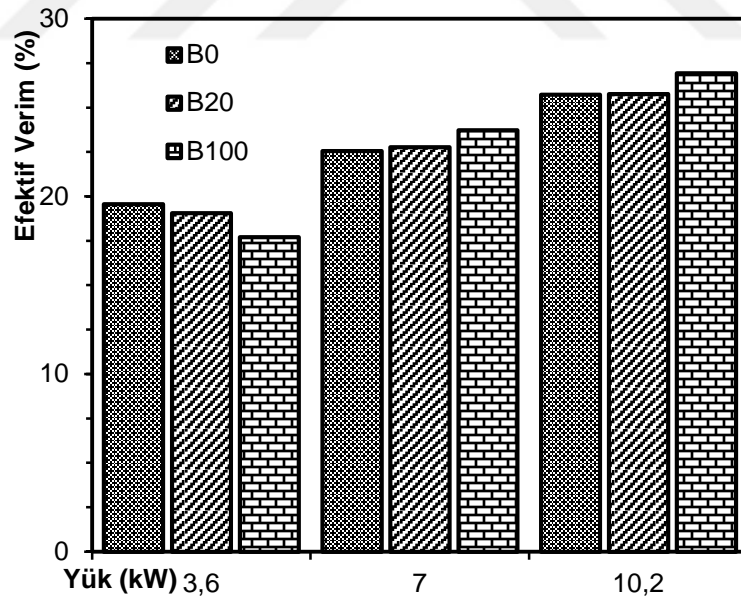
ÖYT'deki artışın temel nedeni biyodizelin ısı değeri petrol kökenli dizel yakıtına göre düşük olmasıdır. Dolayısıyla aynı çıkış gücünün elde edilebilmesi için biyodizelin ısı değeriindeki kayıp yakıt tüketimindeki artış ile karşılanmıştır. Literatürde biyodizel yakıtların kullanımında petrol kökenli dizel yakıtına göre ısı değeri kaybın karşılanması için özgül yakıt tüketiminin artması en fazla bildirilen sonuçlardan biridir (Lapuerta ve ark., 2008).



Şekil 4.11. Özgül yakıt tüketimin değişimi



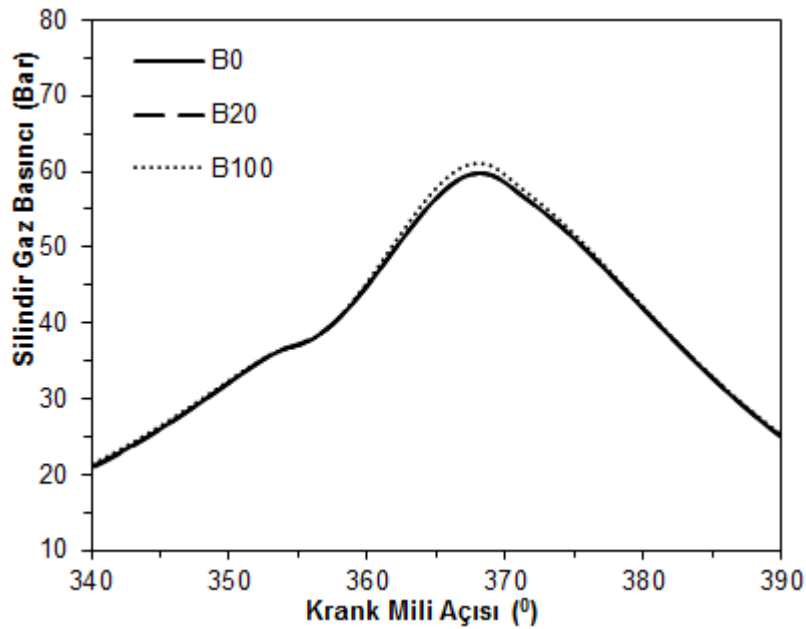
Motordan elde edilen çıkış gücünün motora yakıt ile verilen enerji miktarına bölünmesi ile hesaplanan efektif verim, farklı yakıtların karşılaştırılması açısından özgül yakıt tüketiminden daha uygun bir parametre olmaktadır (Cardone ve ark., 2002). Bu çalışmada farklı yakıtlar için elde edilen efektif verim değerlerinin motor yükü ile değişimi Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Efektif verim yükün artmasıyla tüm test edilen yakıtlar için artmıştır. Maksimum efektif verim tüm yakıtlar için 10,2 kW’ta elde edilmiştir. Bunun nedeni motor yükündeki artış ile çıkış gücünün artmasıdır. Öte yandan biyodizel ve karışım yakıt kullanıldığında efektif verim, dizel yakıtı kullanımına göre düşük yüklerde azalmıştır. Ancak 7 kW ve 10,2 kW çıkış gücü şartlarında özellikle B20 kullanımı ile elde edilen efektif verim değerleri B0 kullanımına göre elde edilen değerlere çok yakın olmuş, B100 kullanımında ise yaklaşık %5 civarında bir artış tespit edilmiştir. 3,6 kW gibi düşük motor yüklerinde efektif verimdeki düşüş belirgin olmuştur. Bu yük şartlarında B20 ve B100 kullanımında B0 kullanımına göre efektif verim sırasıyla yaklaşık olarak %2.5 ve %9.4 oranında daha düşük çıkmıştır. Ortalama değerler dikkate alındığında ise B20 ve B100 kullanımı ile efektif verimde, B0’a göre önemli bir değişim olmamıştır.



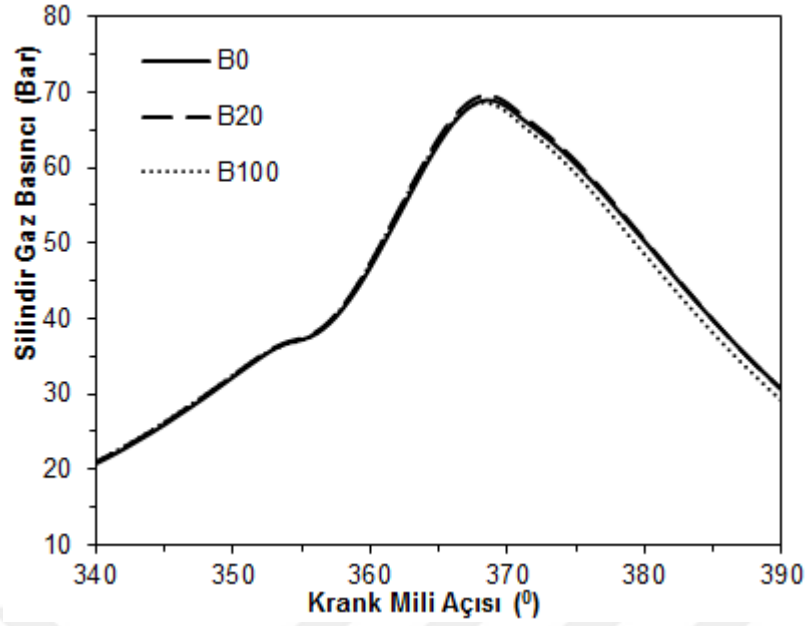
Şekil 4.12. Efektif verimin değişimi

#### 4.5. Silindir Gaz Basıncı

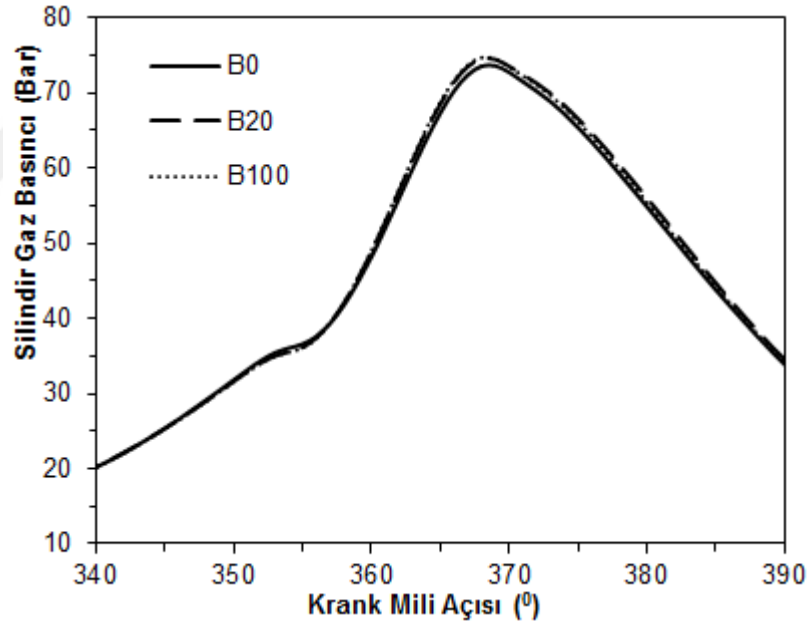
Test yakıtları için sabit devir ve değişik yüklerde elde edilen silindir gaz basıncı değerlerinin krank mili açısına göre değişimi Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'te verilmiştir. Tüm test edilen yakıtlar için silindir gaz basıncı motor yükünün artması ile artmıştır. Yükün artmasıyla silindir gaz basıncının artması; yakıt tüketimindeki artışa bağlanabilir. Maksimum silindir gaz basıncı tüm test edilen yakıtlar için 10,2 kW yük şartlarında elde edilmiştir. Bu şartlarda silindir gaz basıncı yaklaşık olarak B0 için 73.6 bar, B20 için 74.5 bar ve B100 için 74.7 bar olarak ölçülmüştür. Bu değerler B0, B20 ve B100 için üst ölü noktadan sonra 8 KMA'da elde edilmiştir. 3,6 kW ve 7 kW çıkış gücü şartlarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Görüldüğü gibi biyodizel ve karışım yakıtın kullanılmasıyla maksimum basınç değerlerinde küçük bir artış olmuştur. Bunu nedeni biyodizel ve karışım yakıtın kullanılmasıyla yakıt tüketiminin artması ile bunların oksijen içeriğine bağlanabilir. Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'ten görüleceği üzere tüm test edilen yakıtlar silindir gaz basıncı oluşumunda benzer eğilim göstermiştir. Bu durum, yosun yağından üretilen biyodizelin ve karışım yakıtın petrol kökenli dizele benzer bir yanma karakteristiğine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13. 3,6 kW yükte test yakıtları için silindir gaz basıncının krank mili açısı ile değişimi



Şekil 4.14. 7 kW yükte test yakıtları için silindir gaz basıncının krank mili açısı ile değişimi

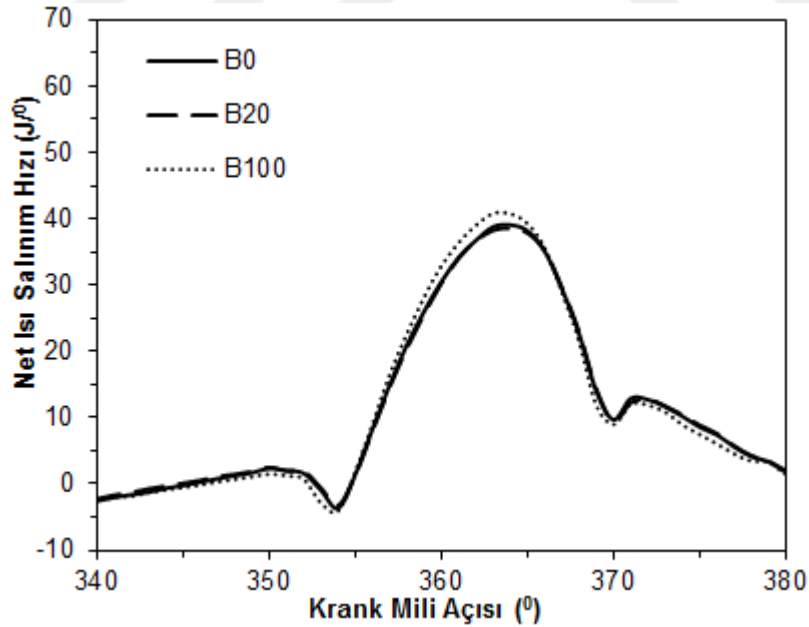


Şekil 4.15. 10,2 kW yükte test yakıtları için silindir gaz basıncının krank mili açısı ile değişimi

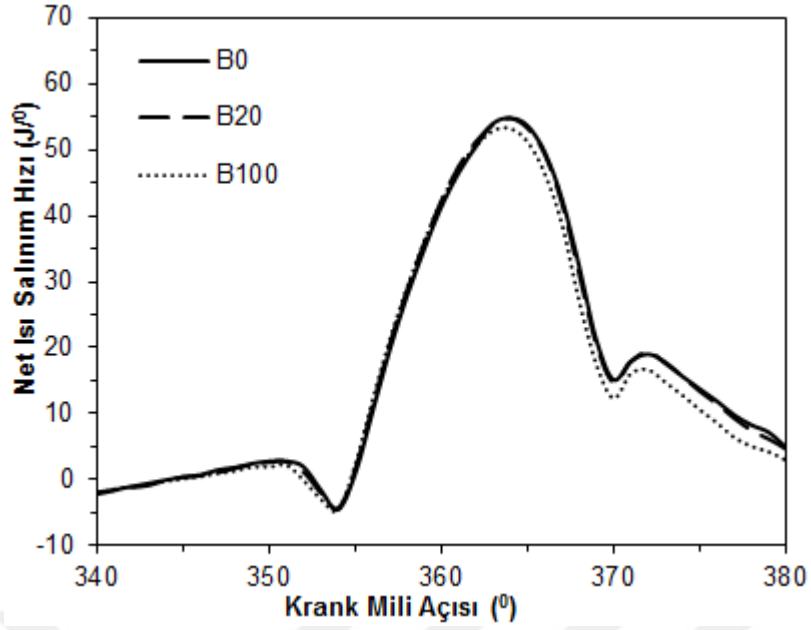
#### 4.6. Isı Salınımı

Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18'de test yakıtları için sabit devir ve değişik yüklerde net ısı salınımının krank mili açısına göre değişimi gösterilmiştir. Tüm test edilen yakıtlar için net ısı salınımı değerleri motor yükünün artması ile artmıştır. Bu, yükün artmasıyla

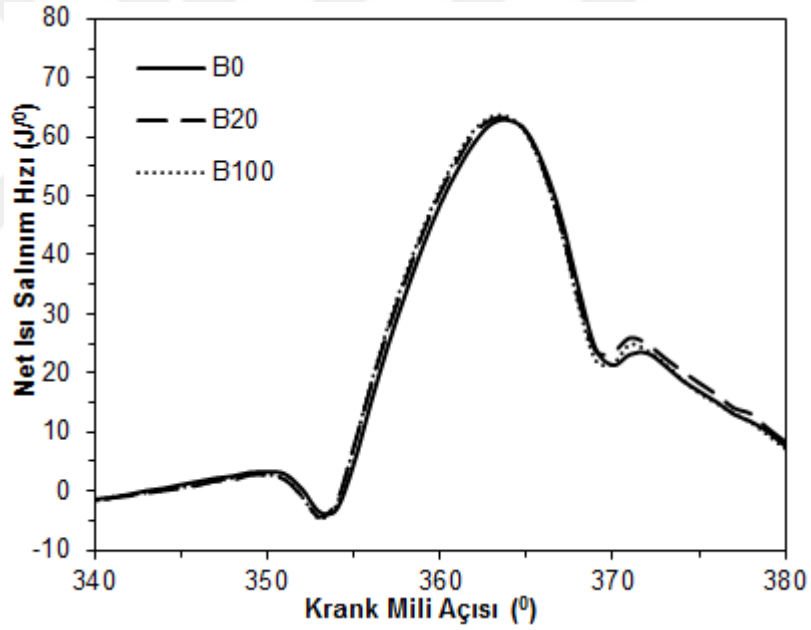
silindir gaz basıncındaki artışa bağlanabilir. Ayrıca, tüm test edilen yakıtlar için her bir yük şartlarında ısı salınımı başlangıcından önce ısı salınımının negatif değerde seyrettiği şekillerden görülmektedir. Bu durum püskürtülen yakıtın buharlaşması için silindir içerisinde ortamdaki ısı çekmesinden kaynaklanmaktadır. Maksimum ısı salınımı tüm yakıtlar için 10,2 kW yükte yaklaşık olarak B0 için  $62.8 \text{ J}^0/\text{KMA}$ , B20 için  $63 \text{ J}^0/\text{KMA}$  ve B100 için  $63.4 \text{ J}^0/\text{KMA}$  olarak hesaplanmıştır. Bu değerler B0 ve B20 için üst ölü noktadan sonra 4 KMA'da, B100 için ise üst ölü noktadan sonra 3.5 KMA'da elde edilmiştir. 3,6 kW ve 7 kW yükte çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu değerlerden de anlaşılacağı gibi maksimum ısı salınımı biyodizel kullanımında biraz yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni olarak biyodizelin petrol kökenli dizel yakıtına göre düşük ısıl değerinden dolayı yakıt tüketiminin artması ve ön karışım yanma fazında daha fazla yakıtın yanmaya katılması gösterilebilir. Bununla beraber biyodizelin yüksek setan sayısından dolayı tutuşmanın erken başlaması da daha yüksek ısı salınımına neden olarak gösterilebilir. Nitekim B100 kullanıldığında maksimum ısı salınımı noktası B0 ve B20 kullanımına göre ÜÖN'ya daha yakın olmuştur. Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18'ye bakıldığında kontrollü yanma safhasında biyodizel kullanımında daha düşük ısı salınımının olması bu düşüncüyü kuvvetlendirmektedir.



Şekil 4.16. 3,6 kW yükte test yakıtları için ısı salınımının krank mili açısı ile değişimi



Şekil 4.17. 7 kW yükte test yakıtları için ısı salınımının krank mili açısı ile değişimi



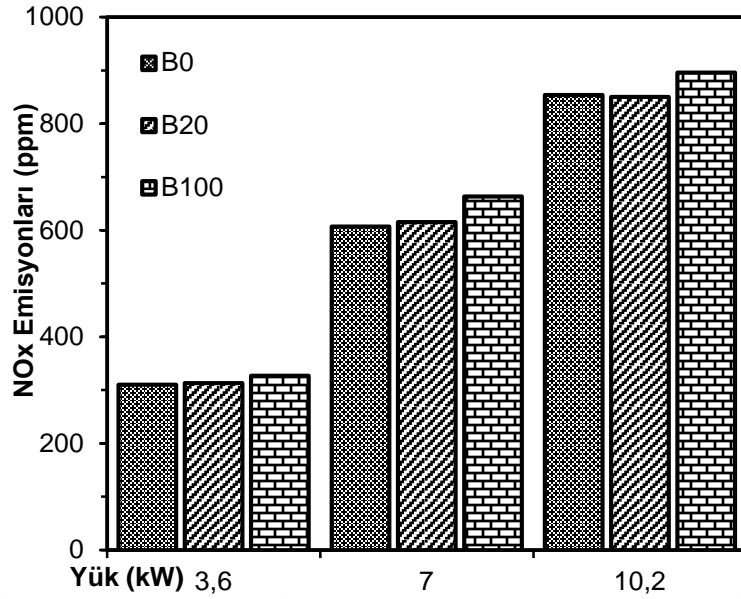
Şekil 4.18. 10,2 kW yükte test yakıtları için ısı salınımının krank mili açısı ile değişimi

#### 4.7. Egzoz Emisyonlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada test yakıtları için  $\text{NO}_x$  emisyonlarının motor yükü ile değişimi Şekil 4.19'de gösterilmiştir.  $\text{NO}_x$  emisyonları yükün artmasıyla tüm test edilen yakıtlar için artmıştır. Bunun nedeni motor yükündeki artış ile silindir içi sıcaklığın artmasıdır. Bilindiği gibi  $\text{NO}_x$  oluşumunda yüksek sıcaklık ve yüksek sıcaklıkta kalma süresi ile

hava miktarı büyük öneme sahiptir. Bu çalışmada deneyler sabit motor devir sayısında yürütüldüğünden, motor yükündeki artış ile yakıt tüketiminin artması ve silindir içi sıcaklığın artması sonucu  $\text{NO}_x$  emisyonu da tüm test edilen yakıtlar için artmıştır. Maksimum  $\text{NO}_x$  tüm yakıtlar için 10,2 kW yükte B0 için 854 ppm, B20 için 850 ppm ve B100 için ise 892 ppm olarak ölçülmüştür. Öte yandan 10,2 kW yükte B20 kullanımında dizele göre çok küçük bir düşüşün dışında biyodizel ve karışım yakıtı kullanıldığında  $\text{NO}_x$  emisyonları dizel yakıtı kullanımına göre artmıştır. Ayrıca, bu artış motor yükündeki artış ile daha belirgin olmuştur. 3,6 kW yük şartlarında B20 ve B100 kullanımında B0 kullanımına göre  $\text{NO}_x$  sırasıyla yaklaşık olarak %1.0 ve %5.5 oranında daha fazla çıkmıştır. Çıkış gücü sırasıyla 7 kW ve 10,2 kW'a çıkarıldığında  $\text{NO}_x$ 'teki değişim B20 için %1.3-%0.5 ve B100 için %9.2-%4.5 oranında olmuştur. Ortalama olarak ise B20 ve B100 kullanımı ile  $\text{NO}_x$  emisyonları B0'a göre sırasıyla %0.4 ve %6.5 oranında artmıştır. Çevre Koruma Ajansı'na (Environmental Protection Agency) göre B100 kullanımında konvensiyonel dizel kullanımına göre  $\text{NO}_x$  emisyonları %10 civarında artmaktadır. Bununla beraber B20 kullanımında ise  $\text{NO}_x$  emisyonlarındaki değişim %2 veya %2 yönünde olmaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada yosun yağı biyodizeli ve bunun dizel ile %20 oranında olan karışımı için elde edilen sonuçlar anlaşılır olmaktadır.

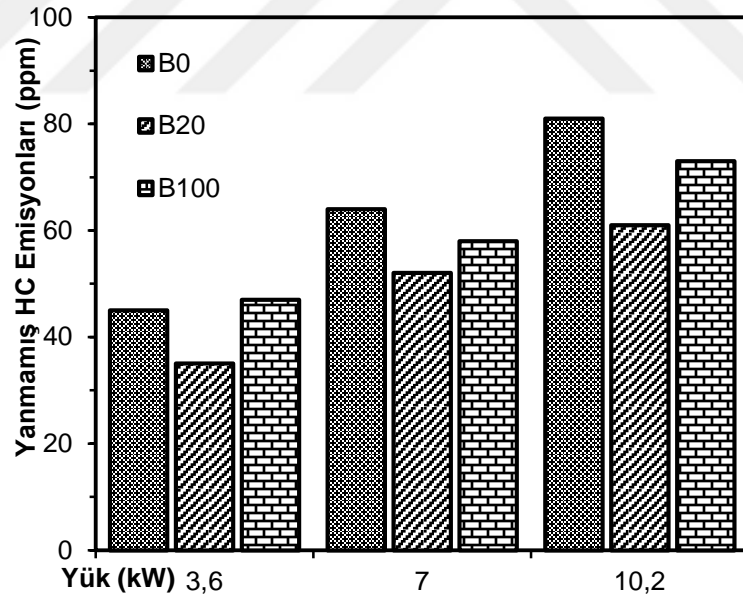
Yanma sırasında ortamdaki ek oksijen yanma odasında hidrokarbon oksidasyonunu artırarak yanmayı iyileştirdiği bilinmektedir (Özsezen, 2007). Bu durumda silindir içi sıcaklığın yükselmesi sonucu  $\text{NO}_x$  emisyonlarının artması beklenen bir sonuçtur (Özsezen ve ark., 2008). Nitekim bu çalışmada da B100 kullanımında B20 kullanımına göre  $\text{NO}_x$ 'teki artış (B0 ile karşılaştırıldığında) daha fazla olmuştur. Öte yandan yakıt püskürtme avansının da  $\text{NO}_x$  emisyonları üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Kegl, 2007). Mekanik kontrollü ve modifikasyon yapılmamış yakıt püskürtme sistemli dizel motorlarında petrol kökenli dizel yakıtına göre belirlenmiş yakıt püskürtme zamanı; yüksek viskozite değerlerine sahip biyodizel yakıtların kullanılması durumunda daha erken olabilmektedir (Lapuerta ve ark., 2008). Bu durumda yanmanın başlaması öncesinde silindir içerisinde daha fazla miktarda yakıt birikeceğinden yanmanın başlamasıyla daha yüksek yanma sıcaklığı ve basıncı oluşacaktır (Lapuerta ve ark., 2005). Sonuç olarak yüksek sıcaklık daha yüksek azot oksit oluşumu meydana getirmektedir.



Şekil 4.19. Farklı yüklerde test yakıtları için NO<sub>x</sub> emisyonlarının değişimi

Test yakıtları için yanmamış HC emisyonlarının motor yükü ile değişimi Şekil 4.20’de gösterilmiştir. Yanmamış HC emisyonları motor yükünün artmasıyla tüm test edilen yakıtlar için artmıştır. Bilindiği gibi yanmamış HC emisyonları düşük ortam sıcaklığı veya ortamda yetersiz miktarda oksijen bulunmasından dolayı yakıtın yanmaması veya eksik yanması sonucu oluşmaktadır (Challen ve Baranescu, 1999). Motor yükündeki artış ile silindir içi sıcaklığın artmasına karşın yakıt tüketiminin artması ile hava miktarının sabit kalması (sabit motor devir sayısından dolayı) gibi nedenlerden dolayı yanmamış HC emisyonları motor yükündeki artış ile artmıştır. Maksimum HC tüm yakıtlar için 10,2 kW çıkış gücünde B0 için 81 ppm, B20 için 61 ppm, B100 için ise 73 ppm olarak ölçülmüştür. Bu yük şartlarında B20 ve B100 kullanımında B0 kullanımına göre yanmamış HC emisyonları sırasıyla yaklaşık olarak %24.7 ve %9.8 oranında daha düşük çıkmıştır. Ancak düşük motor yüklerinde HC’deki azalma daha az olmuştur. Genel olarak; 3,6 kW çıkış gücünde B100 (47 ppm) kullanımında B0’a (45 ppm) göre çok küçük bir artışın dışında biyodizel ve karışım yakıtı kullanıldığında yanmamış HC emisyonları petrol kökenli dizel yakıtı kullanımına göre azalmıştır. Ortalama olarak B20 ve B100 kullanımı ile yanmamış HC sırasıyla yaklaşık %22 ve %6.3 oranında azalmıştır. Yanmamış HC emisyonlarındaki azalmanın nedeni olarak biyodizelin oksijen içermesi ile gösterilebilir. Ancak Şekil 4.20’den ve yukarıda verilen değerlerden de anlaşılacağı üzere bu emisyonlarındaki azalma yakıttaki biyodizel içeriği ile orantılı olmamıştır. Petrol kökenli dizel yakıtına hacimsel olarak %20 oranında biyodizel

katıldığında (B20) yanmamış HC emisyonlarında görülen düşüş %100 biyodizel (B100) kullanımında aynı oranda devam etmemiştir. Literatürde Agarval ve Das (2001) B20 yakıtının hem yakıt özellikleri hem de emisyon azaltımı açısından uygun bir dizel/biyodizel karışımı olduğu ve bu oranda biyodizel kullanımından biyodizelin petrol kökenli dizele göre sahip olduğu üstün özelliklerinden faydalanılabildiği bildirilmiş olsa da; elde edilen sonuçlar yanmamış HC emisyonlarındaki değişim üzerinde başka faktörlerinde etkili olduğunu göstermektedir. Biyodizelin petrol kökenli dizel yakıtına göre sahip olduğu yüksek setan sayısı ve oksijen içeriği gibi özelliklerinin B20 kullanımında eksik yanma emisyonlarının azaltımı üzerinde etkili olduğu; ancak B100 kullanımında yakıtın atomizasyonu ve buharlaşması üzerinde etkili olan biyodizelin yüksek viskozitesi ve düşük uçuculuğu gibi özelliklerinin daha baskın geldiği düşünülmektedir. Bu etkiler özellikle bu çalışmada kullanılan test motoru gibi mekanik kontrollü ve düşük püskürtme basınçlı bir yakıt püskürtme sisteminde daha önemli olmaktadır. Bununla beraber düşük püskürtme basıncının yanmamış HC emisyonlarının artışına neden olduğu literatürde de bildirilmiştir (Jindal ve ark., 2010; Altun, 2014).

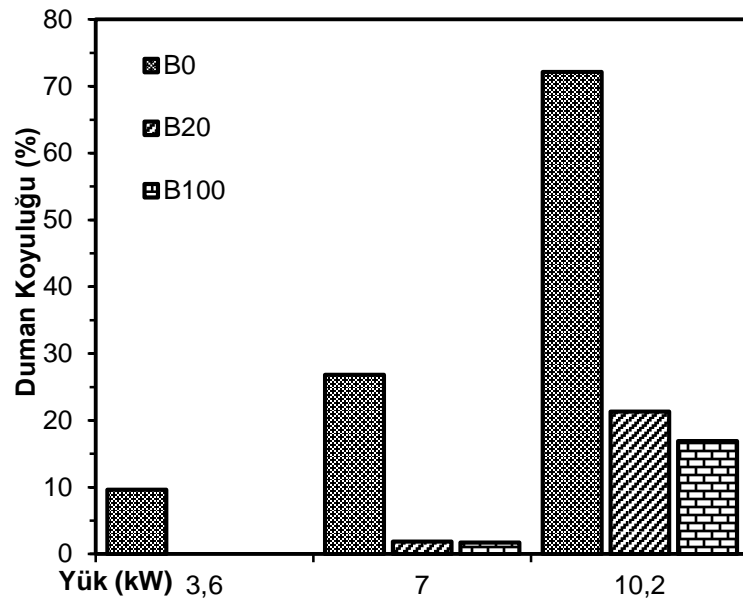


Şekil 4.20. Farklı yüklerde test yakıtları için yanmamış HC emisyonlarının değişimi

Sabit devir ve değişik yüklerde test yakıtları için ölçülen duman koyuluğu değerleri Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Şekil 4.21’de görüleceği üzere duman koyuluğu tüm test edilen yakıtlar için motor yükündeki artış ile önemli bir derecede artış göstermiştir. Motor yükü artırıldığında silindire gönderilen yakıt miktarı da artmaktadır.



Bu durum difüzyon yanma süresinin uzamasına sebep olarak; genişleme zamanı sırasında difüzyon yanmanın sonundan sonraki zamanın kısalması ve daha az oksijen bulunmasından dolayı karbon oksidasyonunun düşmesi daha fazla duman oluşumuna neden olmaktadır. Maksimum duman koyuluğu tüm test edilen yakıtlar için 10,2 kW çıkış gücü şartlarında ölçülmüştür. Bu şartlarda duman koyuluğu B0 için %72.1, B20 için %21.3, B100 için ise %16.9 olarak ölçülmüştür. Bu yük şartlarında B20 ve B100 kullanımında B0 kullanımına göre duman koyuluğu sırasıyla yaklaşık %70.4 ve %76.6 oranında daha düşük çıkmıştır. 3,6 kW şartlarında ise B0 ile duman koyuluğu %9.6 olarak ölçülmesine karşın B20 ve B100 kullanımında duman koyuluğu ölçülmeyecek derecede düşük olmuştur. 7 kW yükte ise B0 ile %26.8, B20 ile %1.8 ve B100 ile %1.7 duman koyuluğu değerleri ölçülmüştür. Ortalama olarak B20 ve B100 kullanımı ile duman koyuluğu B0'a göre sırasıyla %78.6 ve %82.8 oranında daha düşük çıkmıştır. Biyodizel kullanımı ile özellikle içerdiği extra oksijenden dolayı duman koyuluğunun petrol dizeli kullanımına göre önemli miktarlarda azalma olduğu rapor edilmiştir. EPA verilerine göre B100 ve B20 kullanımında PM emisyonlarının %47 ve %12 oranında azaldığı bildirilmiş olsa da %90'a kadar bir düşüşün olduğunu bildiren çalışmalarda mevcuttur (Lapuerta ve ark., 2008). Bu çalışmada da yüksek oranlarda bir düşüş elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak yosun yağı biyodizelinin yüksek setan sayısı gibi özelliklerinin etkisinin yanında petrol dizeli için düşük motor yüklerinde %0 oranında ölçülen duman koyuluğu değerlerinin etkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.21. Farklı yüklerde test yakıtları için duman emisyonunun değişimi

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Dünyanın pek çok ülkesi ihtiyaç duyduğu enerjinin büyük bir kısmını petrolden karşılamakta olup bu petrolün büyük çoğunluğu da ithal etmekte ve bu durum enerji bağımlılığı gibi çok kritik bir problem oluşturmaktadır. Ülkemiz gibi fosil kaynaklı enerjilerinin büyük çoğunluğu ithal eden ülkeler için yerli kaynaklarla üretilebilir alternatif enerji kaynakları çok kritik bir konudur. Alternatif enerji kaynakları içerisinde dünyada giderek önem kazanan biyoyakıtların, fosil kökenli yakıtlara alternatif olarak kullanılabilmesi, enerji konusunda dikkatlerin bu noktaya çekilmesine neden olmaktadır. Bütün dünyada giderek yaygınlaşan biyoyakıtlar, ülkelerin enerji arzına katkılar sağlamakta ve özellikle kırsal alanlarda biyoyakıt hammaddesi üretimini gerçekleştiren üreticilere alternatif gelir ve istihdam olanakları sağlamaktadır. Ülkemizde alternatif yakıtlar söz konusu olduğunda, biyoyakıtların özellikle de biyodizelin ön plana çıktığı görülmektedir. Biyodizel konusunda; tarım alanlarının enerji amaçlı kullanımı, gıda ve tarım ürünlerinin fiyatlarının yükselmesi, mono kültür tarım yapılması eğilimi gibi önemli eleştiriler yapılsa da, biyodizelin önümüzdeki yıllarda da popüleritesinin devam edeceği görülmektedir. Yemeklik yağ kalitesi yüksek olan bitkisel ve hayvansal yağların biyodizel üretiminde kullanılması, yağ ihtiyacının büyük bir kısmını ithal eden ülkeler için ilave maliyet demektir. Özellikle gıda fiyatlarındaki artış karşısında var olan kaynaklara dokunmadan ve tarım arazilerini kullanmadan, çevre dostu enerji kaynak arayışlarına hız verilmiştir. Bu bağlamda son zamanlarda farklı yosun türlerinden biyodizel üretimi ile ilgili çok kapsamlı çalışmalar yürütülmektedir. Bazı yosun türlerinin tarla bitkilerine göre daha fazla yağ içermeleri, gelişim süreçlerinin daha kolay olması, değişen mevsim ve iklim şartlarından etkilenmemeleri ve kısa sürede yüksek miktarda üretilebilmeleri nedeniyle avantajlı olmaktadır. Bununla birlikte yetiştirilmeleri sırasında tarımsal alanların kullanılmaması, çok küçük alanlarda bile büyük bir hızla çoğalabilmeleri ve gelişmeleri için verimli topraklara ihtiyacın olmaması, küçük göletlerde yetişebilmesi, çöl koşullarına uyum sağlaması, çevreye karbon dioksit saçan enerji santrallerinin çevrelerinde, naylon torbalarda veya tanklarda yetişebilir olması en önemli avantajlarından.

Bu çalışmada; %5 termal su eklenmiş tatlı suda ve tam otomatik closed-loop sistem yüksek teknolojili piramit fotobiyoreaktörlerde yetiştirilen tek hücreli ve yağ üretimi için adapte edilmiş *Chlorella protothecoides* elde edilen yosun yağından biyodizel üretimi araştırılmıştır. Mevcut yağın karakterizasyonu yapıldıktan sonra sırasıyla transesterifikasyon yöntemiyle laboratuvar ölçekli ve motor testlerinde kullanılan biyodizel üretilmiştir. Yosun yağının düşük asit değerinden dolayı (0.22 mgKOH/gr) baz katalizörlü transesterifikasyon tercih edilmiş ve katalizör olarak potasyum hidroksit (KOH) ile alkol olarak metil alkol kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli ön deneylerde yosun yağından biyodizel üretimi için sabit metil alkol/yağ molar oranında (6/1) katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresinin etkisi incelenerek en iyi çalışma şartları belirlenmiştir. Üretilen biyodizelin fiziksel ve kimyasal analizleri yapılarak EN 14214 ve ASTM 6751 standartları ile karşılaştırılmıştır. Motor testleri için üretilen biyodizel daha sonra dört zamanlı ve direkt püskürtmeli dizel motorunda kullanılarak performans, yanma ve egzoz emisyonları petrol kökenli dizel yakıtı ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Bu çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda gibi özetlenebilir:

1. Optimizasyon çalışmalarına geçilmeden önce mevcut yağın yoğunluk, kinematik viskozite, asit değeri, su içeriği ve ısıl değer gibi özellikleri belirlenmiştir. Yapılan analizde yosun yağının özellikle su içeriği, viskozite ve yoğunluk değerlerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yosun yağının su içeriğini kısmen düşürmek için numune yağ filtrelendikten sonra bir behere alınarak 110 °C'de 2 saat süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak ön ısıtmaya tabi tutulmuştur. Ön ısıtma işleminde sonra yağ uygun bir ortamda dinlendirildikten sonra tekrar aynı parametrelerin analizi yapılmıştır. Analizlerde yosun yağı bir ön ısıtma ve filtreleme işlemine tabi tutulduktan sonra su içeriği 734.7 ppm'den 220 ppm'e düşmüştür. Aynı şekilde asit değeri, yoğunluk ve viskozite değerlerinde de bir miktar düşüşün olduğu görülmüştür.
2. Optimizasyon çalışmalarında ilk etapta uygun katalizör miktarının belirlenmesi için 6:1 molar metil alkol: yosun yağı oranı, 60 °C sıcaklık ve 60 dakikalık reaksiyon süresi ile kütleli olarak yağın %0.5, %0.75 ve %1'i kadar KOH kullanılarak en yüksek ester verimi ile en düşük viskozite ve yoğunluk değerleri tespit edilmiştir.

Çalışma sonunda en yüksek ester verimi (%91.93) ile en düşük viskozite (4.812 mm<sup>2</sup>/s) ve yoğunluk (886 kg/m<sup>3</sup>) değerleri, %0.75 KOH kullanıldığında elde edilmiştir. Uygun katalizör miktarının belirlenmesinden sonra reaksiyon sıcaklığının optimize edilebilmesi için; 6:1 molar metanol: yosun yağı oranı, %0.75 KOH ile 60 dakikalık sabit transesterifikasyon şartlarında farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucunda reaksiyon sıcaklığı 68°C ye kadar kademeli olarak artırıldığında ester veriminin arttığı, ester viskozitesi ve yoğunluğunun düştüğü görülmektedir. Ancak sıcaklık biraz daha artırıldığında ester veriminin düştüğü gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin etkisi ile ilgili çalışma sonunda en yüksek ester verimi (%98.67) ile en düşük viskozite (4.491 mm<sup>2</sup>/s) ve yoğunluk (881 kg/m<sup>3</sup>) değerleri 80 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Sonuç olarak 6:1 molar metil alkol:yosun yağı oranı, %0.75 KOH, 68 °C reaksiyon sıcaklığı ve 80 dakikalık reaksiyon süreleri optimum şartlar olarak tespit edilmiş ve sonraki biyodizel üretimlerin tamamı bu şartlarda gerçekleştirilmiştir.

3. Optimum şartlarda motor testleri için üretilen biyodizelin yağ asidi dağılımı belirlenmiş ve elde edilen sonuçların ham yosun yağı asit dağılımından çok az bir farka sahip olduğu gözlenmiştir. Analizde toplam 8 yağ asidinden oluştuğu, yosun yağı biyodizeline egemen yağ asitleri oleik asit (kütleli %63.96) ve linoleik asit (kütleli %20.506) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yosun yağının doymamışlık oranı %92.67 gibi oldukça yüksek bir değerde olduğu görülmüştür. Yüksek doymamış yağ asidi içeriği ve özellikle oleik asit ihtiva etmesi bu yağın kaliteli bir biyodizele dönüşme potansiyelini göstermektedir. Bununla beraber, üretilen biyodizelin fiziksel-kimyasal özellikleri tespit edilerek standart biyodizel yakıt kalitesinde olup olmadığı belirlenmiş ve sonuçlar EN14214 ile ASTM D6751 biyodizel standart değerleri ile karşılaştırılmıştır.
4. Yosun yağı biyodizelinin belirlenen tüm özelliklerinin standartlar dâhilinde olduğu görülmüştür. Biyodizelin ester içeriği % 96.6 olarak ölçülmüş ve bu değer EN 14214 standartlarında belirtilen minimum değer üstünde bir değer olmaktadır. Ayrıca toplam ve serbest gliserol içeriği, metanol içeriği ile mono-, di- ve trigliserit içerikleri standartlarda belirtilen değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür.

5. Yosun yağının yüksek olan kinematik viskozite ve yoğunluğu metil ester şekline dönüştükten sonra önemli bir şekilde azalmıştır. Biyodizelin sahip olduğu kinematik viskozite (4.491 mm<sup>2</sup>/s) ve yoğunluk (881 kg/m<sup>3</sup>) değerleri EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarında belirtilen sınır değerlerin arasında çıkmıştır. Bununla beraber, biyodizelin kinematik viskozitesi ve yoğunluğu petrol kökenli dizel yakıtının değerleri ile karşılaştırıldığında yaklaşık %41 ve %4.8 oranında daha yüksek olduğu görülmektedir. Dizel yakıtı ve biyodizel karışımlarının viskozite ve yoğunluk değerleri de belirtilen sınırlar içerisinde kalmıştır.
6. Biyodizelin parlama noktası 141°C olarak ölçülmüş ve bu değer EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarının uygun olduğu görülmektedir. Üretilen biyodizel kükürt içeriği petrol kökenli dizel yakıtına göre daha düşük olduğu ve standartlara uygun olduğu görülmektedir. Biyodizelin sahip olduğu ısıl değer dizel yakıtının ısıl değerinden yaklaşık %12.3 daha düşük olarak bulunmuştur.
7. Biyodizelin yağlayıcılık özelliği petrol kaynaklı dizel yakıtına göre çok daha iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca, dizel yakıtına biyodizel eklenmesi ile aşınma iz çapının küçüldüğü tespit edilmiştir. Yosun yağı biyodizelin su içeriği ve asit değerleri de standartlara uygun olduğu yapılan analizler ile tespit edilmiştir.
8. Bunlara ek olarak üretilen biyodizelin bazı dikkat çekici özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Örneğin, yüksek setan sayısı (57.3) ve iyi soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN, -10 °C) gibi değerler dizel motorlarında kullanılan yakıtlarda yanma ve kullanım açısından aranan özellikler olmaktadır. Önceki bölümlerde gösterildiği gibi elde edilen biyodizel yakıtı soğukta akış özellikleri bakımından iyi özelliklere sahip çoğunlukla doymamış yağ asitlerinden oluşmaktadır. Ancak doymamış yağ asitleri ayrıca dizel motorlarında yanma açısından tercih edilmeyen düşük setan sayısına sahiptirler. Bu çalışmada elde edilen hem yüksek setan sayısı hemde iyi SFTN değerleri ise biyodizelin, yakıt özellikleri açısından iyi bir dengeye sahip olan yüksek oleik asit içeriğine bağlanabilir.
9. Biyodizel ve karışım yakıt kullanıldığında özgül yakıt tüketimi (ÖYT) ve efektif verim tüm motor yüklerinde petrol kökenli dizel yakıtına göre yüksek olmuştur. Ortalama olarak B20 ve B100 kullanımı ile B0'a göre ÖYT sırasıyla yaklaşık %3.2 ve %15.3 oranında artmıştır. Efektif verim ise B20 ve B100 kullanımı ile B0'a göre

önemli bir oranda değişmemiştir. Bu sonuçların nedeni olarak biyodizel ve karışım yakıtın kullanılması ile yakıt tüketiminin artması ve biyodizelin ısıl değerinin düşük olması gösterilebilir.

10. Maksimum silindir gaz basıncı tüm test edilen yakıtlar için 10,2 kW çıkış gücü şartlarında elde edilmiştir. Bu şartlarda silindir gaz basıncı yaklaşık olarak B0 için 73.6 bar, B20 için 74.5 bar ve B100 için 74.7 bar olarak ölçülmüştür. Bununla beraber tüm test edilen yakıtlar silindir gaz basıncı oluşumunda benzer eğilim göstermiştir. Bu durum, yosun yağından üretilen biyodizelin ve karışım yakıtın petrol kökenli dizele benzer bir yanma karakteristiğine sahip olduğunu göstermektedir.
11. Maksimum ısı salınımı tüm yakıtlar için 10,2 kW çıkış gücü şartlarında yaklaşık olarak B0 için 62.8 J<sup>0</sup>/KMA, B20 için 63 J<sup>0</sup>/KMA ve B100 için 63.4 J<sup>0</sup>/KMA olarak hesaplanmıştır. Bu değerler B0 ve B20 için üst ölü noktadan sonra 4 KMA'da, B100 için ise üst ölü noktadan sonra 3.5 KMA'da elde edilmiştir.
12. Ortalama olarak B20 ve B100 kullanımı ile NO<sub>x</sub> emisyonları B0'a göre sırasıyla yaklaşık %0.4 ve %6.5 oranında artmıştır. Yanma sırasında ortamdaki ek oksijen yanma odasında hidrokarbon oksidasyonunu artırarak yanmayı iyileştirdiği bilinmektedir. Bu durumda silindir içi sıcaklığın yükselmesi sonucu NO<sub>x</sub> emisyonlarının artması beklenen bir sonuçtur. Nitekim bu çalışmada B100 kullanımında B20 kullanımına göre NO<sub>x</sub>'teki artış (B0 ile karşılaştırıldığında) daha fazla olmuştur.
13. Genel olarak; biyodizel ve karışım yakıtı kullanıldığında yanmamış HC emisyonları petrol kökenli dizel yakıtı kullanımına göre azalmıştır. Ortalama olarak B20 ve B100 kullanımı ile yanmamış HC sırasıyla yaklaşık %22 ve %6.3 oranında azalmıştır. Yanmamış HC emisyonlarındaki azalmanın nedeni olarak biyodizelin oksijen içermesi ile gösterilebilir. Ancak bu emisyonlarındaki azalma yakıttaki biyodizel içeriği ile orantılı olmamıştır. B20 ile yanmamış HC emisyonlarında görülen düşüş B100 kullanımında aynı oranda devam etmemiştir. Biyodizelin petrol kökenli dizel yakıtına göre sahip olduğu yüksek setan sayısı ve oksijen içeriği gibi özelliklerinin B20 kullanımında eksik yanma emisyonlarının azaltımı üzerinde etkili olduğu; ancak B100 kullanımında yakıtın atomizasyonu ve buharlaşması üzerinde

etkili olan biyodizelin yüksek viskozitesi ve düşük uçuculuğu gibi özelliklerinin daha baskın geldiği düşünülmektedir.

- 14.** Maksimum duman koyuluğu tüm test edilen yakıtlar için motor yükünün artmasıyla artmıştır ve 10,2 kW çıkış gücü şartlarında duman koyuluğu B0 için %72.1, B20 için %21.3, B100 için ise %16.9 olarak ölçülmüştür. 3,6 kW şartlarında ise B0 ile duman koyuluğu %9.6 olarak ölçülmesine karşın B20 ve B100 kullanımında duman koyuluğu ölçülmeyecek derecede düşük olmuştur. Ortalama olarak B20 ve B100 kullanımı ile duman koyuluğu B0'a göre sırasıyla yaklaşık %78.6 ve %82.8 oranında daha düşük çıkmıştır. Duman koyuluğunun düşük çıkmasının temel nedeni biyodizelin oksijen içermesidir.

## 5.2. Öneriler

Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, yosun yağından elde edilen biyodizel yakıtının soya, kanola ve palm yağı gibi biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılan hammaddelerden elde edilen yakıtlar ile benzer karakteristiklere sahip olduğu anlaşılmıştır. Buna ek olarak; günümüzde birçok bitkisel ve hayvansal yağlardan biyodizel üretimi yapılmasına karşın yosun yağlarının üretimde kullanılması yemeklik yağ üretimine karşın biyoyakıt üretimi konusunda gelecekte ortaya çıkabilecek endişelerin giderilmesine yardımcı olabilecektir. Üretilen biyodizelin belirlenen bütün özellikleri EN 14214 ve ASTM D6751 gibi uluslararası biyodizel standartlarında belirtilen sınırlar içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber günümüzde biyodizel yakıtlarının kullanımı açısından bir sorun olan fakir soğukta akış özellikleri bu çalışmada elde edilen biyodizel için daha iyi olduğu görülmüştür. Ayrıca petrol kökenli dizel yakıtı ile karşılaştırıldığında elde edilen biyodizelin yüksek setan sayısına sahip olması onu önemli bir dizel motor yakıtı yapmaktadır. Bu çalışmada hem çok silindri hemde tek silindri dizel motorunda yapılan testlerde literatürde biyodizel yakıtları için bildirilen sonuçlar ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bununla beraber özellikle bazı egzoz emisyonlarında yakıt içerisindeki biyodizel miktarı ile orantılı olmayan değişimlerin daha iyi anlaşılabilmesi için farklı yakıt karışımları ile daha uygun laboratuvar şartlarında ileri testlerin yapılması gerekmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Abdel-Rahman, A.A., 1998, On the emissions from internal-combustion engines: A Review, *International Journal of Energy Research*, 22, 483-513.
- Adler, U., 1993, Automotive Handbook, Robert Bosch GmbH, Stuttgart
- Afify, Abd El-Moneim M. R., Shalaby, Emad A., Shanab, Sanaa M. M., 2010, Enhancement of biodiesel production from different species of algae, *Grasasy Aceites*, *International Journal of Fats and Oils*, 61 (4), 416-422.
- Agarwal, A.K., Das L.M., 2001, Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression engines. *J Eng Gas Turbines Power*, 123, 440–447.
- Ahmad, F., Khan, A.U., Yasar, A., 2013, The potential of chlorella vulgaris for wastewater treatment and biodiesel production, *Pakistan Botanical Society*, 45(S1), 461-465.
- Ahmad, F., Khan, A.U., Yasar, A., 2013, Transesterification of oil extracted from different species of algae for biodiesel production, *African Journal of Environmental Science and Technology*, 7, 358-364.
- Ahmia, A.C., Danane, F., Bessah, R., Boumesbah, I., 2014, Raw material for biodiesel production. Valorization of used edible oil, *Revue des Energies Renouvelables*, 17, 335 – 343.
- Akhihiero E. T., Oghenejoboh K. M., Umukoro P. O., 2008, Effects of Process Variables on Transesterification Reaction of *Jatropha Curcas* Seed Oil for the Production of Biodiesel, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 3
- Akın, E., 2005, Türkiye biyoyakıt (biyodizel-biyoetanol) raporu, Ankara.
- Al-lwayzy, S.H., Talal Yusaf, T., Al-Juboori, R.A., 2014, Biofuels from the Fresh Water Microalgae *Chlorella vulgaris*(FWM-CV) for Diesel Engines, *Energies*, 7, 1829-1851.
- Al-lwayzy, S.H., Yusaf, T., 2013, *Chlorella protothecoides* microalgae as an alternative fuel for tractor diesel engines, *Energies*, 6, 766-783.
- Al-lwayzy, S.H., Yusaf, T., McCabe, B., Pittaway, P, Aravinthan, V., 2010, Microalgae as alternative fuel for compressionignition (CI) engines, *Southern Region Engineering Conference* 11-12 November 2010, Toowoomba, Australia SREC2010-F2-4



- Alptekin E., Çanakçı M., 2011, Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat, *Fuel*, 90, 2630-2638.
- Alptekin E., Çanakçı M., 2011, Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat, *Fuel*, 90, 2630-2638.
- Alptekin, E., Çanakçı, M., 2006, Biyodizel ve Türkiye'deki durumu, *Mühendis ve Makine*, 47, 561.
- Altınsoy, A.S., 2006, Biyodizel üretimi, motorlarda kullanımı ve Türkiye'deki kaynakların incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Altun, Ş., 2009, Hayvansal yağlardan biyo-yakıt üretimi ve bir dizel motorunda kullanılabilirliğinin deneysel araştırılması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 133.
- Altun, Ş., 2010. Dizel motor performansı ve egzoz emisyonları üzerinde biyodizel yakıtların etkisi, *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi (TATED)*, 2 (1) 9–19.
- Altun, Ş., 2011, Fuel properties of biodiesels produced from different feedstocks, *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, 26(2), 165-174.
- Altun, Ş., 2014, Effect of the degree of unsaturation of biodiesel fuels on the exhaust emissions of a diesel power generator *Fuel*, 117, 450–457.
- Altun, Ş., 2015, Emissions from a diesel power generator fuelled with biodiesel and fossil diesel fuels, *Energy & Environment*, 26, 562-571.
- Altun, Ş., Öner, C., 2009, Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine, *Applied Energy*, 86, 2114–2120.
- Altun, Ş., Öner, C., 2013, Gaseous emission comparison of a compression–ignition engine fueled with different biodiesels, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 10, 371-376.
- Altun, Ş., Yaşar, F., Öner, C., 2011, Biodiesel production from raw cottonseed oil and its characterization, *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, 27(2), 375-382
- Altun, Ş., Yaşar, F., 2013a, Biodiesel production from leather industry wastes as an alternative feedstock and its use in diesel engines. *Energy Exploration & Exploitation*, 31(5), 759–770.
- Altun, Ş., Lapuerta, M., 2014, Properties and emission indicators of biodiesel fuels obtained from waste oils from the Turkish industry, *Fuel*, 128, 288–295.

- Altun, Ş., Yasar, F., 2013b, A comparison of performance and emissions of a diesel power generator fueled with biodiesels from waste frying oils, in: Proceedings of EuroTecS-2013, vol. 1, 2013, pp.139-143. Sarajevo, Bosnia and Herzegovina.
- Altun, Ş., Adin, H., Yasar, F., 2012, Batman İlindeki Atık Kızartma Yağlarından Dizel Motor Yakıtı Üretimi ve Kullanılması, Batman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi, BAP-2010-MF-01.
- Aminul Islam, M., Magnusson, M., J. Brown, R.J., Ayoko, G.A., Nabi, Md.N., Heimann, K., 2013, Microalgal species selection for biodiesel production based on fuel properties derived from fatty acid profiles, *Energies*, 6, 5676- 5702.
- Amish P. Vyas, Jaswant L. Verma, Subrahmanyam,N., 2011, Effects of molar ratio, alkali catalyst concentration and temperature on transesterification of jatropha oil with methanol under ultrasonic irradiation, *Advances in Chemical Engineering and Science*,1, 45-50.
- Artukoğlu, B.D., 2006, Hayvansal atık yağlardan biyodizel üretimi ve özelliklerini geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Aydın, H., Bayındır, H., 2010, Performance and emission analysis of cottonseed oil methyl ester in a diesel engine, *Renewable Energy*, 35, 588–592.
- Balcı, M. 1995, Motorlu taşıtlarda kirletici denetimi, *IV. Yanma Sempozyumu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Uludağ Üniversitesi*, Bursa.
- Behçet, R., Oktay, H., Çakmak, A., Aydın, H., 2015, Comparison of exhaust emissions of biodiesel–diesel fuel blends produced from animal fats, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 157–165
- Borat, O., 1993, Hava kirlenmesi ve kontrol tekniği, *Sınai Eğitim ve Geliştirme Merkezi Genel Müdürlüğü*, Yayın No.107.
- Borat, O., Balcı, M., Sürmen A., 1995, İçten yanmalı motorlar, *Kitap, Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası*, Ankara, 513.
- Borman, G.L., Ragland, K.W., 1998, Combustion Engineering, *McGraw-Hill, New York*.
- Bruland, K.W., Donat, J.R., 1991, Hutchins, D.A. Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnol. Oceanogr.*, 36, 1555–1577.

- Buğra Otken, B., Gümüşay, M.Ü, 2009, Karayolunda hareket halindeki taşıtların çevreye yaydıkları emisyonların analizi için CBS’de ara yüzlerin hazırlanması, [www.hkmo.org.tr/resimler/ekler/88f9153ac4fd966\\_ek.pdf](http://www.hkmo.org.tr/resimler/ekler/88f9153ac4fd966_ek.pdf).
- Campenni, L., Nobre, B.P., Santos, C. A., Oliveira, A.C., Aires-Barros, M.R., Palavra, A.M., Gouveia, F.L., 2013, Carotenoid and lipid production by the autotrophic microalga *Chlorella protothecoides* under nutritional, salinity, and luminosity stress conditions, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97, 1383-1393.
- Cardone, M., Prati, M.V., Rocco, V., Seggiani, M., Senatore, A., Vitolo, S., 2002. Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: engine performance and regulated and unregulated exhaust emissions. *Environmental Science and Technology*, 36 (21), 4656–4662.
- Challen, B., Baranescu, R., 1999, *Diesel Engine Reference Book*, Second Edition, Butterworth Heinemann, 79-120.
- challenges, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol*, 35, 421-430.
- Chen, Z., Wang, X., Pei, Y., Zhang, C., Xiao, M., He, J., 2015, Experimental investigation of the performance and emissions of diesel engines by a novel emulsified diesel fuel, *Energy Conversion and Management*, 95, 334–341.
- Cowan, A.K., Render, D.S., 2012, Integrated algae ponding system technical description, *Institute for Environmental Biotechnology*, Rhodes University.
- Çanakçı M., 2001, Production of biodiesel from feedstocks with high free fatty acids and its effects on diesel engine performance and emissions, Doktora Tezi, *Iowa State University*.
- Çanakçı M., Van Gerpen J., 2001, Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, *T. ASABE.*, 44, 1429-1436.
- Çanakçı, M., 2007, Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel, *Bioresource Technology*, 98, 1167–1175.
- Çildir, O., Çanakçı, M., 2006, Çeşitli bitkisel yağlardan biyodizel üretiminde katalizör ve alkol miktarının yakıt özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 21(2), 367-372.
- Demirbas, A., 2010, Use of algae as biofuel sources, *Energy Conversion and Management*, 51, 2738–2749.

- Demirbaş, A., Karşlıoğlu, S., 2007, Biodiesel production facilities from vegetable oils and animal fats, *Energy Sources, Part A*, 29, 133–141.
- El Maghraby, D.M., Fakhry, E.M., 2015, Lipid content and fatty acid composition of Mediterranean macro-algae as dynamic factors for biodiesel production, *Oceanologia*, 57, 86-92.
- El-Khair, A., El-Sayed, B., Mahamoud, M.G., Hamed, S.R., 2015, Complementary production of biofuels by the green alga *Chlorella vulgaris*, *International Journal of Renewable Energy Research*, 3, No:3
- El-Shimi, H.I., Attia, N.K., El-Sheltawy, S.T., El-Diwani, G.I., 2013, Biodiesel production from *Spirulina-Platensis* microalgae by in-situ transesterification process, *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 3, 224-233.
- ester production from chicken fat, *Fuel*, 89, 4035-4039.
- Fabregas, J., Abalde, J., Herrero, C., Cabezas, B., Veiga, M., 1984, Growth of the marine microalga *Tetraselmis suecica* in batch cultures with different salinities and nutrient concentrations, *Aquaculture*, 42, 207–215.
- FebriS V1.0 Kullanım kılavuzu, 2015, 39.
- Gami, B., Patelb, J.P., Kothari, I.L., 2014, Cultivation of *Chlorella protothecoides* (ISIBES –101) under autotrophic and heterotrophic conditions for biofuel production, *J. Algal Biomass Utln.*, 5 (2), 20 – 29.
- Guo, Y., Yeh, T., Song, W., Xu, D., Wang, S., 2015, A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 776–790.
- Haik, Y., Selim, M.Y.E., Abdulrehman, T., 2011, Combustion of algae oil methyl ester in an indirect injection diesel engine, *Energy*, 36, 1827-1835.
- Haşimoğlu, C., İcingür, Y., Öğüt, H., 2002, Dizel motorlarında egzoz gazları resirkülasyonunun motor performansı ve egzoz emisyonlarına etkisinin deneysel analizi, *Turkish J. Engin Environ Sci.*, 26, 127-135.
- Hatunoğlu, E.E., 2010, Biyoyakıt politikalarının tarım sektörüne etkileri, *DPT Uzmanlık Tezi*, Yayın No: 2814, Ankara.
- Heywood, J.B., 1988, Internal combustion engine fundamentals, *McGraw-Hill*,
- Hossain, A.B.M.S., Mazen, M.A., 2010, Effects of catalyst types and concentrations on biodiesel production from waste soybean oil biomass as renewable energy and environmental recycling process, *Australian Journal of Crop Science*, 4(7), 550-555.

- Hu, Q., 2004, Environmental effects on cell composition. In handbook of microalgal culture: *Biotechnology and Applied Phycology*; Richmond, A., Ed.; Blackwell: Oxford, UK, 83–93.
- Hu, Z., Tan, P., Yan, X., Lou, D., 2008, Life cycle energy, environment and economic assessment of soybean-based biodiesel as an alternative automotive fuel in China, *Energy*, 33, 1654–1658.
- Işıklı, İ., E. Açıkkalp, E., Yamık, H., Kurban, M., 2011, Biyodizelin dizel santrallerde kullanım analizi, *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*, , Elazığ, Turkey.
- İ. Sugözü, C. Öner, Ş. Altun, 2010, The performance and emissions characteristics of a diesel engine fueled with biodiesel and diesel fuel, *International Journal of Engineering Research and Development*, 2(1), 50–53.
- Jeba Kumar, T.S., Balavigneswaran, C.K., Srinivasakumar, K.P, 2013, Biodiesel fuel production from marine microalgae *Isochrysis galbana*, *Pavlova lutheri*, *Dunaliella salina* and measurement of its viscosity and density, *International Journal of Marine Science*, 3, No.5, 33-35.
- Jindal, S., Nandwana, B.P, Rathore, N.S., Vashistha, V., 2010, Experimental investigation of the effect of compression ratio and injection pressure in a direct injection diesel engine running on *Jatropha methyl ester*. *Appl. Therm. Eng.*, 30, 442–448.
- Juneja, A., Ceballos, R.M., Murthy, G.S., 2013, Effects of Environmental Factors and Nutrient Availability on the Biochemical Composition of Algae for Biofuels Production: A Review, *Energies*, 6, 4607-4638.
- Kafadar A.B., 2010, Yağlardan biyodizel eldesine etki eden faktörlerin araştırılması, Doktora Tezi, *Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır
- Kamyar Nikzadfar, K., Shamekhi, A.H., 2015, An extended mean value model (EMVM) for control-oriented modeling of diesel engines transient performance and emissions, *Fuel*, 154, 275–292.
- Kegl, B., 2007, NOx and particulate matter (pm) emissions reduction potential by biodiesel usage. *Energy & Fuels*, 21, 3310–3316.
- Kegl, B., 2008, Biodiesel usage at low temperature, *Fuel*, 87(7), 1306-1317.
- Khola, G., Ghazal, B., 2012, Biodiesel production from algae, *Algal Biorefineries Pak. J. Bot.*, 44, 379-381.

- Kiran, B., Kumar, R., Deshmukh, D., 2014, Perspectives of microalgal biofuels as a renewable source of energy, *Energy Conversion and Management*, 88, 1228-1244.
- Knothe, G., 2001, Historical perspectives on vegetableoil-based diesel fuels, *Industrial Oil*, 121, 1103-1107.
- Knothe, G., 2005, Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Processing Technology*, 86, 1059 – 1070.
- Knothe, G., 2006, Analyzing biodiesel: standards and other methods, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83, 823-833.
- Knothe, G., Steidley, K.R., 2005, Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity. *Energy & Fuels*, 19, 1192-1200.
- Koç, M., 2011, Biyodizel üretimine uygun Türkiye’de yetişen ve yetiştirilecek bitkilerin ve biyodizel teknolojilerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Krzemińska, I., Piasecka, A., Nosalewicz, A., Simionato, D., Wawrzykowski, J., 2015, Alterations of the lipid content and fatty acid profile of *Chlorella protothecoides* under different light intensities, *Bioresource Technology*, 196, 72-77.
- Kumar, M., Sharma, M.P., 2014, Potential assessment of microalgal oils for biodiesel production: A review, *J. Mater. Environ. Sci.*, 5, 757-766.
- Kumar, M.S., Kerihuel, A., Bellettre, J. and Tazerout, M., 2006, Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 2: Engine Test Analysis, *Fuel*, 85, 2646–2652.
- Kumar, M.S., Kerihuel, A., Bellettre, J. and Tazerout, M., 2006, Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 2: Engine Test Analysis, *Fuel*, 85, 2646–2652.
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., Avcı, E.D., 2005, Türkiye’de geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyeli ve çevresel etkilerinin karşılaştırılması, *III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi*, Mersin
- Kutlar, O.A. Ergeneman, M., Arslan, H., Mutlu, M., 1998, Taşıt egzozundan kaynaklanan kirleticiler, *Kitap, Birsen Yayınevi*, İstanbul.
- Lapuerta M., Armas O., Rodríguez-Fernández J., 2008, Effects of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Prog. Energy Combust.* 34, 198-223.

- Lapuerta, M., Armas, O., Ballesteros, R., Fernández, J., 2005, Diesel Emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils, *Fuel*, 84, 773–780.
- Lapuerta, M.; Rodríguez-Fernández, J.; Armas, O. 2010, Correlation for the estimation of the density of fatty acid esters and its implications. A proposed Biodiesel Cetane Index. *Chemistry and Physics of Lipids*, 163, 720-727.
- Larned, S., 1998, Nitrogen-versus phosphorus-limited growth and sources of nutrients for coral reef microalgae. *Mar. Biol.*, 132, 409–421.
- Lee C. S., Park S. W., Kwon S. I., 2005, An experimental study on the atomization and combustion characteristics of biodiesel-blended fuels, *Energ. Fuel*, 19, 2201-2208.
- Leung D. Y. C., Koo B. C. P., Guo Y., 2006, Degradation of biodiesel under different storage conditions, *Bioresource Technol*, 97, 250-256.
- Li, X., Hu, H.Y., Gan, K., Sun, Y.X., 2010, Effects of different nitrogen and phosphorus concentrations on the growth, nutrient uptake, and lipid accumulation of a freshwater microalga *Scenedesmus* sp., *Bioresour. Technol.*, 101, 5494–5500.
- Liang, Y., Sarkany, N., Cui, Y., 2009, Biomass and lipid productivities of *Chlorella vulgaris* under autotrophic, heterotrophic and mixotrophic growth conditions, *Biotechnology Letters*, 31, 1043–1049
- Lin, C.H. and Lin, H.A., 2006, Diesel engine performance and emissions characteristics of biodiesel produced by the peroxidation process, *Fuel*, 85, 298-305.
- Lin, Y.F., Wu, Y.P.G. and Chang, C.T., 2007, Combustion characteristics of waste-oil produced biodiesel/diesel fuel blends, *Fuel*, 86, 1772–1780.
- Liu, K., Wang, R., 2013, Biodiesel production by transesterification of duck oil with methanol in the presence of alkali catalyst, *Petroleum & Coal*, 55(1), 68-72.
- Lorenz, R.T., Cysewski, G.R., 2000, Commercial potential for *Haematococcus* microalgae as a natural source of astaxanthin, *Trends in Biotechnology*, 18,160-167
- Mata, T.M., Martins, A.A., Caetano, N.S., 2010, Microalgae for biodiesel production and other applications: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 217–232.
- Menga, X., Chena, G., Wang, Y., 2008, Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test, *Fuel Processing Technology*, 89, 851– 857.

- Miao, X., Wu, Q., 2006, Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil, *Bioresource Technology*, 97, 841–846.
- Monyem A., Van Gerpen J. H., Çanakçı M., 2001, The effect of timing and oxidation on emissions from biodiesel fueled engines, *T. ASABE*, 44, 35-42.
- Muthukumar, A., Elayaraja, S., Ajithkumar, T.T., Kumaresan, S., Balasubramanian, T., 2012, Biodiesel production from marine microalgae *Chlorella marina* and *Nannochloropsis salina*, *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, 3(5), 58-62.
- Mutlu, L., Yavuz, H., Bayrakçeken, H., 2006, Biyodizel yakıtların performanslarının karşılaştırılması, 9. *Yanma Sempozyumu*, 40-49, Kırıkkale.
- Nautiyal, P., Subramanian, K.A., Dastidar, M.G., 2014, Production and characterization of biodiesel from algae, *Fuel Processing Technology*, 120, 79–88. 491-558.
- Nişancı, S., 2007, Biyodizel yakıt karışımlarının performans ve emisyon üzerine etkilerinin deneysel araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- No, S.Y., 2011, Inedible vegetable oils and their derivatives for alternative diesel fuels in CI engines: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 131–149.
- Öğüt, H., Oğuz, H., 2006, Üçüncü milenyumun yakıtı biyodizel, *Kitap*, 48-49.
- Özsezen A. N., 2007 Atık palmye yağından üretilen biyodizelin motor performans ve emisyon karakterleri üzerine etkisinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, 197933.
- Özsezen, A.N., Çanakçı, M., Sayın, C., 2008, Effects of biodiesel from used frying palm oil on the exhaust emissions of an Indirect Injection (IDI) Diesel Engine, *Energy & Fuels*, 22, 2796–2800.
- Öztürk, Ö., 2007, Dizel motorlarında karışimsız olarak kullanılan biyodizellerin motor performansına olan etkilerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Rajvanshi, S., Sharma, M.P., 2012, Microalgae: A potential source of biodiesel, *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 2, 49-59
- Ramadas A. S., Jayaraj S., Muraleedharan C., 2005, Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel*, 84, 335-340.



- Rao, A.R., Dayananda, C., Sarada, R., Shamala, T., Ravishankar, G., 2007, Effect of salinity on growth of green alga *Botryococcus braunii* and its constituents, *Bioresour. Technol.*, 98, 560–564.
- Reif, K., 2014, Diesel Engine Management Systems and Components, Book
- Renita A, A., Sreedhar, N., Pete, M., 2014, Optimization of algal methyl esters using RSM and evaluation of biodiesel storage characteristics, *Bioresources and Bioprocessing*, 1, 1-19.
- Ribeiro, A., , Castro, F., Carvalho, J., 2011, Influence of free fatty acid content in biodiesel production on non-edible oils, *WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities 1 St International Conference*.
- Sabancı, A., Ören, M.N., Yaşar, B., Öztürk, H., Atal, M., 2010, Türkiye’de biyodizel ve biyoetanol üretiminin tarım sektörü açısından değerlendirilmesi, *Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi*, Ankara.
- Satputaley, S. S., Chawane, C., Deshpande N. V., 2012, A critical review of biofuels from algae for sustainable development, *National Conference on Innovative Paradigms in Engineering & Technology*, 9, 7-11.
- Seyhaneyıldız Can, Ş., 2010, *Botryococcus Braunii* ve *Spirulina Platensis* mikroalglerinden temiz ve yenilenebilir bir enerji çeşidi olan biyodizelin elde edilmesi, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
- Sidibe’, S.S., Blin, J., Vaitilingom, G., Azoumah, Y., 2010, Use of crude filtered vegetable oil as a fuel in diesel engines state of the art: Literature review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2748–2759.
- Singh,D., Singala,S.K., Garga, M.O., Maitib, P., Mishrab,S., Ghoshb,P.K., 2015, Transient performance and emission characteristics of a heavy-duty diesel engine fuelled with microalga *Chlorella variabilis* and *Jatropha curcas* biodiesels, *Energy Conversion and Management*, 106, 892–900.
- Soruşbay, C., 1999, İçten yanmalı motorlarda egzoz gazları emisyonu, *Ders notları, İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- Szybist, J.P., Song, J., Alam, M. and Boehman, A.L., 2007, Biodiesel combustion, emissions and emission control, *Fuel Processing Technology*, 88, 679–691.
- Şanlı, H., 2014, Atık kızartma yağlarının karakterizasyonu ve biyodizel üretiminde değerlendirilmesi, Doktora Tezi, *Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.  
Kocaeli

- Takagi, M., Yoshida, T., 2006, Effect of salt concentration on intracellular accumulation of lipids and triacylglyceride in marine microalgae *Dunaliella* cells. *J. Biosci. Bioeng*, 101, 223–226.
- Tan, K.T., Lee, K.T., Mohamed, A.R., 2010, Effects of free fatty acids, water content and co solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction, *The Journal of Supercritical Fluids*, 53, 88–91.
- Taşkaya Top, B., Aralık 2011, Tarımsal ekonomi ve politika geliştirme enstitüsü (TEPGE), /ISSN: 1303-8346 / Nüsha : 1
- Tat M. E., Van Gerpen J. H., Soylu S., Canakci M., Monyem A., Wormley S., 2000, The speed of sound and isentropic bulk modulus of biodiesel at 21 °C from atmospheric pressure to 35 MPa, *J. Am. Oil Chem. Soc*, 77, 285-289.
- Teo, S.H., Islam, A., Yusaf, T., Taufiq-Yap, Y.H., 2014, Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's oil to biodiesel using calcium methoxide catalyst, *Energy*, 78, 63-71.
- Titman, D., 1976, Ecological competition between algae: Experimental confirmation of resource-based competition theory. *Science*, 192, 463–465.
- Topare, N.S., Renge, V.C., Khedkar, S.V., Chavan, Y.P., Bhagat, S.L., 2011, Biodiesel from algae oil as an alternative fuel for diesel engine, *ijCEPr*, 2, 116-120.
- Tsaousisa, P., Wanga, Y., P.Roskillya, A.P., Caldwellb, G.S., 2014, Algae to energy: Engine performance using raw algal oil, *Energy Procedia*, 61, 656 – 659.
- Tunalıoğlu, R., Taşkaya B., Odabaşı, S., 2006, Alternatif enerji kaynağı olarak biyodizelin AB’de ve Türkiye’deki durumu, *Biyoyakıt Dünyası, Albiyobir Yayınları*, Sayı:3, Ankara.
- Türkay, S., 2005, Biyodizel üretim teknolojileri, Türkiye’de biyodizel üretimindeki mevcut durum sorunlar ve öneriler çalıştayı, 2 Aralık, Ankara.
- Vasuden P. T., Briggs M., 2008, Biodiesel production-current state of the art and challenges, *J Ind Microbiol Biotechnol*, 35, 421–430.
- Veillette, M., Chamoumi, M., Faucheux, N., Heitz, M., 2011, Microalgae-based oil for biodiesel production, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 5, 12-27.
- Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., 2004, Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology*, 92, 297-305.

- Viêgas, C.V., Hachemi, I., Freitas, S.P., Arvela, P.M., Aho, A., Jarl, H., Smeds, A., Heinmaa, I., Fontes, F.B., da Silva Pereira, D.C., Kumar, N., Aranda, D.A.G., Murzin, D.Y., 2015, A route to produce renewable diesel from algae: Synthesis and characterization of biodiesel via in situ transesterification of *Chlorella* alga and its catalytic deoxygenation to renewable diesel, *Fuel*, 155, 144–154.
- Wang B, Li Y, Wu N, Lan CQ., 2008, CO<sub>2</sub> bio-mitigation using microalgae, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79(5), 707–718.
- World Energy Council For Sustainable Energy, Turkish National Committee, Aralık 2011, ISSN:1301-6318
- Xu, H., Miao, X., Wu, Q., 2006, High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters, *Journal of Biotechnology*, 126, 499–507.
- Xu, X.Q., Beardall, J., 1997, Effect of salinity on fatty acid composition of a green microalga from an Antarctic hypersaline lake, *Phytochemistry*, 45, 655–658.
- Yang, Z., Hollebone B. P., Wang Z., Yang C., Brown C., Landriault M., 2014, Storage stability of commercially available biodiesels and their blends under different storage, *Fuel*, 115, 366-377.
- Zheng, M., Mulenga, M.C., Reader, G.T., Wang, M., Ting, D.S.K. and Tjong, J., 2008, Biodiesel engine performance and emissions in low temperature combustion, *Fuel*, 87, 6, 714-722.
- Zhila, N.O., Kalacheva, G.S., Volova, T.G., 2011, Effect of salinity on the biochemical composition of the alga *Botryococcus braunii* Kütz *IPPAS H-252*. *J.Appl.Phycol*, 23, 47–52.
- [www.en.wikipedia.org/wiki/European\\_emission\\_standards](http://www.en.wikipedia.org/wiki/European_emission_standards), [22 Ekim 2015]
- [www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review](http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review), BP statistical review of world energy, [25 Kasım 2015]
- [www.ebb-eu.org](http://www.ebb-eu.org), European biodiesel board [10Aralık 2015]
- [www.eie.gov.tr/eie-web/turkce/YEK/biyoenjerji/02-biyodizel/bd\\_uretim.html](http://www.eie.gov.tr/eie-web/turkce/YEK/biyoenjerji/02-biyodizel/bd_uretim.html), [25 Aralık 2015]
- [www.mikroalg.com/tag/mikroalg-a](http://www.mikroalg.com/tag/mikroalg-a), [28 Aralık 2015]
- [www.atlasakvaryum.com/index.php](http://www.atlasakvaryum.com/index.php), [5 Ocak 2016]
- [www.tr.wikipedia.org/wiki/Chlorella](http://www.tr.wikipedia.org/wiki/Chlorella), [7 Ocak 2016]
- [www.allaboutalgae.com/open-pond](http://www.allaboutalgae.com/open-pond), [10 Ocak 2016]
- [www.enlightened-designs.com/growing\\_algae.html](http://www.enlightened-designs.com/growing_algae.html), [12 Ocak 2016]

[www.gazi.edu.tr/tahir/alg/ana.htm](http://www.gazi.edu.tr/tahir/alg/ana.htm), [15 Ocak 2016]

[www.en.wikipedia.org/wiki/Algae\\_fuel](http://www.en.wikipedia.org/wiki/Algae_fuel), [16 Ocak 2016]

[www.enerji.gov.tr](http://www.enerji.gov.tr), Dünya ve ülkemiz enerji ve tabii kaynaklar görünümü,01 Ocak 2016  
[27 Mart 2016]

[www.biodieselfillingstations.co.uk/approvals.htm](http://www.biodieselfillingstations.co.uk/approvals.htm), [8 Nisan 2016]

[www.dieselnet.com/tech/fuel\\_biodiesel\\_std.php](http://www.dieselnet.com/tech/fuel_biodiesel_std.php), [9 Nisan 2016]

[www.dieselnet.com/standards/eu/hd.php](http://www.dieselnet.com/standards/eu/hd.php), [11 Nisan 2016]



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Fevzi YAŞAR  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Sason /10.03.1975  
**Telefon** : 0488 2173500/3639  
**Faks** : 0488 2173601  
**e-mail** : fevzi.yasar@batman.edu.tr

### EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	: Sason Lisesi	Sason	Batman	1993
Üniversite	: Atatürk Üniv.	Merkez	Erzurum	2000
Yüksek Lisans	: Fırat Üniv.	Merkez	Elazığ	2005

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2000-2002	Tüpraş Batman Rafinerisi	Kimya Mühendisi
2002-2006	Dicle Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu	Derslere Girme
2006-	Batman Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu	Öğretim Görevlisi

**UZMANLIK ALANI:** Alternatif Enerji Kaynakları, Kimyasal Teknolojiler

**YABANCI DİLLER:** İngilizce (Orta Düzey)

### YAYINLAR

1. Yaşar, F., Altun, Ş., Adin, H., 2011, Fuel properties of biodiesels produced from blends of canola oil and animal tallow, *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, 27 (1), 199-208.
2. Altun, Ş., Yaşar, F., Öner, C., 2011, Biodiesel production from raw cottonseed oil and its characterization, *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, 27(2), 375-382.
3. Altun, Ş., Yaşar, F., 2013, Biodiesel production from leather industry wastes as an alternative feedstock and its use in diesel engines, *Energy Exploration & Exploitation*, 31(5), 759-770.
4. Altun, Ş., Öner, C., Yaşar, F., Adin, H., 2011, Effect of n-Butanol Blending with a Blend of Diesel and Biodiesel on Performance and Exhaust Emissions of a Diesel Engine Ind. *Eng. Chem. Res.*, 50 (15), 9425-9430.
5. Yaşar, F., Toğrul, H., Arslan, N., 2007, Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel, *Journal of Food Engineering*, 81(1), 187-199.