

T.C  
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
KOORDİNASYON BİRİMİ (NKUBAP)

BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
SONUÇ RAPORU

NKUBAP.00.24.AR.14.08

MİKRODALGA YÖNTEMİYLE

MİKROALG YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİNDE  
OPTİMUM REAKSİYON KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Yürütücü: Yard.Doç.Dr. M. Recai DURGUT

Araştırmacı: Prof.Dr. Türkan AKTAŞ

Araştırmacı: Yard.Doç.Dr. Serap KAYIŞOĞLU

Araştırmacı: Öğr. Gör. Dr. Çetin YAĞCILAR

2015

**Proje No:** NKUBAP.00.24.AR.14.08

**Proje Adı:** Mikrodalga yöntemiyle mikroalg yağından biyodizel üretiminde optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi

## **Önsöz**

Büyüyen dünya ekonomisinde artan petrol kullanımının yanı sıra petrol kaynaklarının azalması, pazardaki değişkenlik ve ham petrole ulaşılabilirliğin sınırlı olması alternatif enerji kaynaklarına olan talebi arttırmaktadır. Bununla birlikte petrol kökenli yakıtların hava kirliliğine neden olması ciddi boyutlara ulaşmaktadır. Sürdürülebilir gelecek ve sağlıklı bir kalkınma için dünya çapında biyodizelin önemi alternatif yakıt olarak gün geçtikçe artmaktadır.

Ancak, biyodizel elde edilen bitkisel kökenli aspir, kanola, fıstık vb yağların aynı zamanda gıda sektöründe önemli yer tutması, biyodizel üretiminin en önemli kısıtlayıcı faktörüdür.

Yağ bitkilerden elde edilen yağlar biyodizelin hammadde kaynakları içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda alglerden elde edilen yağlar biyodizel üretiminde kullanılmaya başlamıştır. Mikroalgler hızlı büyüyen, çevre koşullarına kolaylıkla uyum sağlayan geniş bir alana yayılan önemli bir türdür. Mikroalgler, protein, vitamin ve bazı türlerinin yüksek oranlarda yağ içermesinden dolayı gıda teknolojisinde önemli bir yer tutmaktadır. Bazı türlerinde yüksek oranlarda yağ bulunmasından dolayı enerji teknolojisinde biyokütle hammaddesi olarak ele alınmakta ve biyodizel eldesinde kullanılmaktadır.

Transesterifikasyon reaksiyonu ile elde edilen biyodizel, ayrıca non-toksik ve biyobozunur alternatif bir dizel yakıttır. Geleneksel yöntemle biyodizel üretiminde, asit veya baz katalizörü kullanılarak termal ısıtma ile yağ asidi alkil esteri elde edilmektedir. Biyodizel üretiminde transesterifikasyon reaksiyonu farklı ısıtma sistemleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Geleneksel ısıtma sistemiyle yaklaşık 1 saatte gerçekleşen reaksiyon süresi mikrodalga ısıtma sistemi kullanılması durumunda 3 ila 7 dakikaya indirgenmektedir.

Bu nedenle Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi desteği ile yürütülen bu çalışmada, geleneksel yolla biyodizel üretiminden farklı olarak mikrodalga enerjisi ısı kaynağı olarak kullanılmıştır. Mikrodalga enerjisi, reaksiyonu hızlandırıcı ve ayırma işlemlerini kolaylaştırıcı avantajlarıyla birlikte, kontrolü kolay bir reaksiyona olanak sağlar. Bu çalışmada farklı proses şartlarında, metanol varlığında mikroalg yağından mikrodalga yöntemi ile biyodizel sentezi (yağ asidi metil esteri) yapılmıştır. Katalizör oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin biyodizelin kalite parametreleri üzerine etkileri saptanmıştır.

## Özet

Biyodizel gibi alternatif yakıtlara talep, çevresel kaygılardan ve fosil kaynakların azalmasından dolayı sürekli artmaktadır. Ancak, biyodizel elde edilen bitkisel kökenli aspir, kanola, fıstık vb yağların aynı zamanda gıda sektöründe önemli yer tutması, biyodizel üretiminin en önemli kısıtlayıcı faktörüdür.

Mikroalgler yüksek yağ içeriğinden dolayı (%31–68), biyodizel üretimi için önemli bitkisel yağ kaynaklarından biridir. Ayrıca, mikroalg yağının alkol içerisinde iyi çözünbilme özelliği, transesterifikasyon reaksiyonunu daha verimli hale getirir. Bu çalışmada, mikroalg yağından mikrodalga ısıtma ile biyodizel üretiminin parametrik olarak incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

Transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak KOH kullanılmıştır. Katalizör oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi çeşitli reaksiyon parametrelerinin ürün verimine ve kalitesine etkisi incelenmiştir. Mikroalg yağının mikrodalga ısıtma ile %1,5 katalizör oranı, 60°C sıcaklık ve 6 dakika transesterifikasyonu sonucunda %91,7 biyodizel verimine ulaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Mikroalg, Mikrodalga, Biyodizel, biyokütle, transesterifikasyon, biyoyakıtlar

## **Abstract**

Demands for alternative fuels such as biodiesel are increasing because of decreasing of fossil fuel sources and its environmental concerns. However, the resulting biodiesel plant origin safflower, canola, peanut oil, etc. at the same time hold an important place in the food sector, the biodiesel production is the most important limiting factor.

One of the most important vegetable oil source is microalgae oil, because of high oil content of the seeds such as %31-68. The yield of transesterification reaction is too high because microalgae oil can be dissolved in alcohol easily.

In this study, parametric experiments were done using microwave heating system in order to obtain biodiesel by transesterification reaction of microalgae oil using KOH as a catalyst. Effect of catalyst ratio, reaction temperature and time on transesterification of microalgae oil were investigated. Microwave assisted transesterification of cottonseed oil under the conditions of 1.5% catalyst-oil ratio, 60°C temperature and 6 minutes reaction time, resulted in a biodiesel yield of 91.7%.

**Key Words:** Microalgae, Microwave, Biodiesel, biomass, transesterification, biofuels.

## İçindekiler

Giriş .....	8
Gereç ve Yöntem.....	14
Gereç.....	14
Fotobiyoreaktör tasarımı ve kurulması.....	14
Alglerin Yetiştirilmesi.....	15
Alglerin Hasat Edilmesi.....	17
Alglerden Yağ çıkarılması (Ekstraksiyonu) .....	18
Alg yağından mikrodalga yöntemiyle biyodizel eldesi.....	20
Yöntem .....	20
Biyodizelin Özelliklerinin saptanması.....	21
Bulgular ve Tartışma/Sonuç .....	22
Sonuç .....	25
Kaynaklar.....	25

## Şekiller

Şekil 1. Transesterifikasyon sonucu metil esterlerin (Biyodizel) oluşumu.....	9
Şekil 2. Biyodizel üretiminde akış diyagramı.....	9
Şekil 3. Geleneksel Isıtma ve Mikroalga Isıtma.....	13
Şekil 4. Alglerden Biyodizel Üretim Aşamaları.....	14
Şekil 5. Tasarımı yapılan fotobiyoreaktör.....	15
Şekil 6. Stok kültürün çoğaltılması.....	16
Şekil 7. Hettich Universal 32-R model santrifüj.....	17
Şekil 8. Shimadzu UV-1208 model spektrofotometre.....	17
Şekil 9. Hasadı yapılmış mikroalg örneği.....	18
Şekil 10. Kurutulmuş mikroalg örneği.....	18
Şekil 11. Soğuk preste alg yağının çıkartılması.....	19
Şekil 12. Soğuk preslemeden sonra oluşan mikroalg peletleri.....	19
Şekil 13. Deneyler için modifiye edilmiş mikroalga fırın.....	20
Şekil 14. Parlama noktası test cihazı.....	21
Şekil 15. Akma ve bulutlanma noktası test cihazı.....	22

## Çizelgeler

Çizelge 1. Bazı biyodizel kaynaklarının karşılaştırılması (Chisti, 2007) .....	11
Çizelge 2. Bazı mikroalglerin lipit içerikleri (Spolaore ve ark., 2006; Carioca ve ark., 2009) .....	12
Çizelge 3. Nannochloropsis sp. üretimi için kullanılan besin ortamı (F/2).....	16
Çizelge 4. 60°C sıcaklık ve 6 dakika reaksiyon süresinde katalizör oranının biyodizel verimi .....	23
Çizelge 5. %1,5 katalizör oranı, 6 dk reaksiyon koşullarında sıcaklığın biyodizel verim değerleri.....	23
Çizelge 6. 60oC, % 1,5 KOH reaksiyon koşullarında sürenin biyodizel verim değerleri .....	23
Çizelge 7. Elde edilen biyodizelin yakıt özellikleri .....	24

## Giriş

Araştırmanın konusu, yağ içeriği yüksek olan veya yoğun ve ucuz bir şekilde üreyebilen mikroalglerden elde edilen yağlardan, mikrodalga yöntemiyle biyodizel yakıtı üretmektir.

Alternatif enerji kaynaklarından biri olan biyodizel, bitkisel ya da hayvansal kokenli yağların bir katalizör eşliğinde, kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyonu sonucunda acığa çıkan ve dizel motorlarda kullanılan yenilenebilir, çevre dostu bir yakıt türüdür (Oğut vd., 2003).

Motorlarda bitkisel kokenli yağların yakıt olarak kullanımı, Rudolf Diesel'in 10 Ağustos 1900 yılında Paris Fuarında sergilediği ve yerfıstığı yağı ile çalışmak üzere tasarladığı motora kadar uzanmaktadır. Rudolf Diesel o tarihte "bitkisel yağlar önemli bir motor yakıtıdır, bugün için onemsiz görünse de ileride önemi anlaşılacaktır" demiştir. Bu fuarda, dizel motor bitkisel yağla çalıştırılmış ve dizel motordaki benzer çalışmalar St.Petersburg'da bitkisel ve hayvansal yağlarla devam etmiştir. Bitkisel yağlar II. Dünya Savaşı sırasında bazı ülkelerde acil durum yakıtı olarak kullanılmıştır. Yine bu yıllarda Ohio State Üniversitesi'nde, pamuk ve mısır yağının petrodizel ile karışımı üzerine yoğunlaştığı ikiz yakıt projeleri yapılmıştır (Oğut ve Oğuz, 2006).

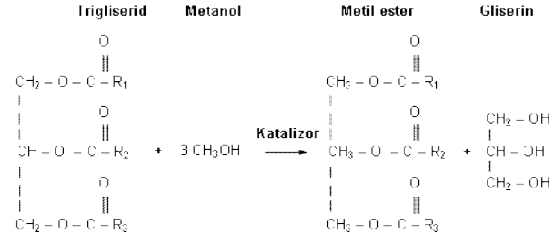
Avrupa Birliği'nin 2003/30/EC Direktifi 2005 sonunda piyasaya arz edilen fosil yakıtlarına %2 oranında biyoyakıt konulması zorunluluğunu getirmiştir. Her yıl bu oranın artırılarak; 2006 yılında %2.75, 2007 yılında %3.50, 2008 yılında % 4.25, 2009 yılında %5.00, 2010 yılında %5,75 olması hedeflenmektedir. Bu yüzden, 2005 yılı verilerine göre yılda 12 milyon ton motorin kullanan Türkiye'nin 2005 yılı verilerine göre 240 bin ton, 2006 yılı verilerine göre ise 330 bin ton biyodizeli ulaşımda kullanması gerekmektedir. 2010 yılına kadar ulaşımda kullanılan motorin miktarı değişmez ise 2010 yılında kullanılması gerekli biyodizel miktarı 690 bin ton olacaktır (Alptekin ve Çanakçı, 2005).

Yağlarda bulunan ve yanmayı destekleyen bileşimler biyodizelin temelini oluşturmaktadır. Bunlar bileşimlerindeki karbon ve hidrojene bağlı olarak farklı özelliklere sahip yağ asitleridir. Bu yağ asitlerine stearic, oleic, linoleic, linolenic örnek olarak gösterilebilir.

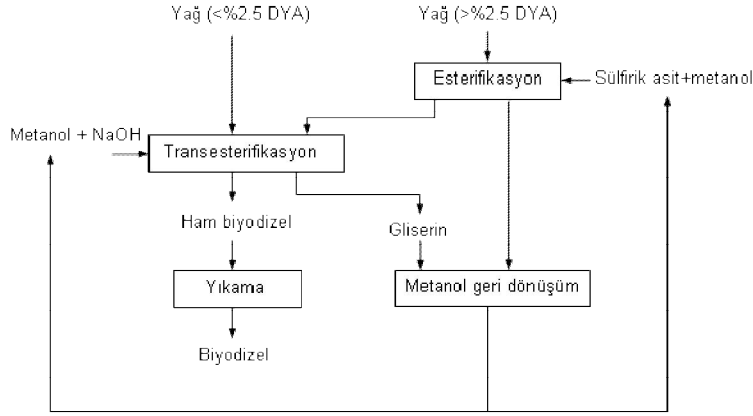
Bitkisel ve hayvansal yağlarda olduğu gibi alglerden biyodizel işlemi de transesterifikasyon ile gerçekleştirilir. Transesterifikasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşmesi, trigliserid ve alkolün sudan arınmış olmasına bağlıdır. Çünkü su reaksiyonu önleyici etkiye sahiptir (Schuchardt, et al., 1998; Pintoa et al., 2005; Agarwal, 2007).

Bu işlem sırasında yağ ve metanol katalizör etkisiyle reaksiyona girmekte ve bu işlem sonucunda metil esterler (biyodizel) ve gliserin oluşmaktadır. Oluşan biyodizelin hacimsel olarak hammadde kaynağı olarak giren yağdan çok fazla farkı olmaz. Biyodizel üretim aşamasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar Şekil 1'de verilmiştir.





**Şekil 1.** Transesterifikasyon sonucu metil esterlerin (Biyodizel) oluşumu  
Biyodizel üretim aşamalarının akış diyagramı Şekil 2’de verilmiştir.



**Şekil 2.** Biyodizel üretiminde akış diyagramı

Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için katalizör kullanılmaktadır. Katalizörler reaksiyon sırasında ortadan kaybolmazlar ve yıkama suyu ve gliserinle ortamdan uzaklaştırılırlar. Transesterifikasyon reaksiyonu sırasında ester verimini etkileyen değişkenler, yağın kalitesi, alkolün yağa göre molar oranı, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı, reaksiyon süresi, katalizör çeşidi ve miktarıdır. Reaksiyon sonucunda gerçekleşen dönüşümün miktarı, oluşan üst fazın gaz kromatografisinde veya ince tabaka kromatografisinde analiz edilmesiyle bulunabilmektedir.

Yağ bitkilerinden elde edilen yağlar biyodizelin hammadde kaynakları içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Ayrıca, atık yağlar ve son yıllarda alglerden elde edilen yağlarda biyodizel üretiminde kullanılmaya başlamıştır.

Alternatif bir enerji kaynağı olarak gündeme gelmesinden çok daha önce mikroalglerin enerji kaynağı olarak kullanılması birçok araştırmacı tarafından yıllardır önerilmektedir (Thomsen, 2010). Uzun yıllar hayvan yetiştiriciliğinde besin katkısı olarak üretilen mikroalgler son yıllarda artan petrol fiyatlarının da etkisiyle hızlanan biyokütle enerjisi araştırmaları sonucu umut vadeden bir enerji kaynağı olarak görülmeye başlanmıştır. Üçüncü nesil biyoyakıt teknolojisi olarak da adlandırılan ve doğada yer alan birçok mikroalg türünü birer enerji kaynağı olarak kullanmayı

hedefleyen çalışmalar genelde prosten kaynaklanan zorluklardan dolayı teknolojik olarak fazla gelişmemiş, ancak laboratuvar araştırmaları, pilot ve küçük ölçekli denemelerle sınırlı kalmıştır.

İlk olarak Solar Enerji Araştırma Enstitüsü biyoyakıt olarak algal yağların kullanımını üzerinde durmuştur (Neenan ve ark., 1986).

Enerji kaynağı olarak yenilenebilir, toksik olmayan, biyodizel yakıt kaynağı mikroalglerden yararlanma olanakları konusunda çalışmalar sürdürülmektedir. Bu amaçla yağ içeriği ve büyüme hızı yüksek mikroalg türlerinin belirlenmesi çalışmalarının yanında, hücre içinde mevcut yağ içeriğinin arttırılmasını uyaran stres koşullarının belirlenmesi araştırmaları pek çok ülkede sürdürülmektedir. Mikroalgler kara bitkileri ile güneş ışığı ve karbondioksiti kullanarak organik madde üretmeleri bakımından benzerlik gösterirken, saatler içerisinde bölünerek çoğalmaları ve yıl boyunca üretilibilmeleri sebebiyle kara bitkilerinden daha fazla ürün verimliliğine sahip organizmalardır. Bu fotosentetik canlılar fotosentez sonucu ortama oksijen vermektedirler ve olumsuz çevre koşullarına (yüksek ışık, yüksek sıcaklık gibi) karşı tepki olarak metabolizmalarında değişiklikler yapabilmektedirler. Chlorophyceae sınıfına ait Chlorella ve Neochloris türlerinin N eksikliği olan ortamda kültüre alınmaları durumunda kuru hücre ağırlıklarında yağ oranlarını %60'a çıkardıkları belirlenmiştir (Siaut ve ark., 2007).

Mikroalgal kütleden yağ eldesi konusunda dünyanın pek çok ülkesinde çalışmalar gizlilik içerisinde sürdürülmektedir. Yağ içeriği yüksek tür arayışının yanında mevcut türler içerisinde yağ içeriğini yükseltme olanakları da araştırılmaktadır. Mikroalg üretiminin ve hasadının nispeten maliyetli olmasına rağmen, kara bitkilerine göre avantajlarının olması ve suyu en verimli kullanan sistemler olmaları, araştırmacıların konuya ilgisini arttırmaktadır. Büyük hacimlerde mikroalgal üretimi, verimsiz arazilerde gerçekleştirilebilmektedir. Enerji kaynağı depo ürünleri, hücre çeperi bileşenleri gibi fonksiyonel lipidler ve yağ asitleri tüm bitki hücrelerinin bileşenleridir. Alglerde lipid sentezi yüksek bitkilerdeki lipid sentezi ile benzerdir (Sawayama ve ark., 1995).

Mikroalglerin yakıt kaynağı olarak kullanılabilceği fikri birçok araştırmacı tarafından farklı yıllarda bildirilmiştir. Ancak fosil yakıtların kullanımının artması sonucunda küresel ısınmanın yükselmesi ve buna bağlı gelişen çevre bilinci son yıllarda konuyu daha da önemli hale getirmiştir (Chisti, 1980, 1981; Nagle and Lemke, 1990; Chisti, 2007; Hu et al., 2008). Çizelge 1.'de mikroalglerin ve biyodizel amaçlı üretimi yapılan karasal yağlı tohumlu bitkilerin hektar başına yıllık lipid üretim miktarları verilmiştir.

**Çizelge 1.** Bazı biyodizel kaynaklarının karşılaştırılması (Chisti, 2007)

Tür	Lipit (L.ha <sup>-1</sup> )	ABD'de Ulaşım için İhtiyaç Duyulan Arazi (Milyon hektar)
Mısır	172	1540
Soya	446	594
Kanola	1190	223
Jatropha	1892	140
Hindistan cevizi	2689	99
Mikroalga	136,900	2
Mikroalgb	58,700	4,5

<sup>a</sup>Kuru ağırlığının %70'i lipit olan algler  
<sup>b</sup>Kuru ağırlığının %30'u lipit olan algler

Biyodizel üretimi için temel olarak yağ oranı yüksek yağlı tohum bitkileri kullanılmaktadır. Fakat bu bitkilerden elde edilen ve gıda sektöründe önemli olan bu yağların; yağ konusunda ciddi sorunları olan ve ithalatçı konumunda bulunan ülkemizde biyodizel üretimi amacıyla kullanılması önemli bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 1.'deki verilere göre mikroalglerden elde edilen biyodizel fosil yakıtlar yerine geçebilecek tek kaynak olma potansiyeline sahiptir. Soya, kanola, aspir, ayçiçeği gibi yağlı tohumlu bitkilere oranla daha hızlı çoğalma kapasitesi olan mikroalglerin birçoğu 24 saat içinde biyomaslarını iki katına çıkarabilmektedirler. Hızlı biyomas artışından dolayı mikroalglerin, biyodizel üretiminde karasal bitkilere oranla daha verimli olacağı düşünülmektedir (Metting, 1996; Spolaore et al., 2006).

Yenilenebilir biyoyakıt üretimi için kullanılacak, yağ içeriği yüksek farklı birçok mikroalg türü bulunmaktadır (Metting and Pyne, 1986; Banerjee et al., 2002; Spolaore et al., 2006; Chisti, 2007). Çizelge 2.'de biyodizel üretiminde kullanılacak bazı mikroalglerin lipit içerikleri verilmiştir.

Biyodizel üretimi için algal yağların çoğu kullanılabilir. Fakat tıp, gıda, sanayi, gibi alanlarda iz miktarda ki ürünlerin eldesinde kullanılan mikroalgleri biyodizel üretimi için harcamak ekonomik değildir. Biyodizel üretiminde kullanılmak üzere, özellikle yağ içeriği yüksek olan mikroalgler tercih edilmelidir (Ratledge, 1993; Ratledge and Wynn, 2002). Türlerine bağlı olarak mikroalgler, çok sayıda ve farklı türde lipitleri, hidrokarbonları ve diğer kompleks yağları üretebilmektedirler (Banerjee et al., 2002; Metzger and Largeau, 2005; Guschina and Harwood, 2006).

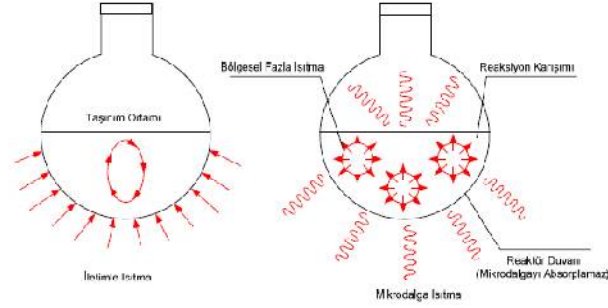
**Çizelge 2.** Bazı mikroalglerin lipit içerikleri (Spolaore ve ark., 2006; Carioca ve ark., 2009)

<b>Alg Türü</b>	<b>Lipit Miktarı (% Kuru Ağırlık)</b>	<b>Alg Türü</b>	<b>Lipit Miktarı (% Kuru Ağırlık)</b>
Botryococcus braunii	25–75	Nannochloropsis sp.	31-68
Chlorella sp.	28–32	Neochloris oleoabundans	35-54
Cryptocodinium cohnii	20	Nitzschia sp.	45-47
Cylindrotheca sp.	16–37	Phaeodactylum tricornutum	20-30
Dunaliella sp.	23	Schizochytrium sp.	50-57
Isochrysis sp.	25-33	Tetraselmis sueica	15-23
Monallanthus salina	20	Spirulina platensis	5-7
Nannochloris sp.	20-35		

Biyodizel üretiminde kullanılması düşünülen alglerde bulunması gereken en önemli özellik, yağ içeriğinin yüksek olması veya yoğun ve ucuz bir şekilde üreyebilmesidir. Nannochloropsis sp, Neochloris oleoabundans ve Chlorella sp. mikroalgleri Çizelge 3.'ten anlaşılacağı gibi yüksek oranda lipit içeriğine sahiptirler. Yüksek lipit içeriğinden dolayı, biyodizel üretiminde kullanılabilecek potansiyel kaynak olarak görülmektedirler.

Biyodizel üretiminde transesterifikasyon reaksiyonu farklı ısıtma sistemleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Geleneksel ısıtma yöntemlerinin hepsinde ısı, reaksiyon kabının duvarlarına ve buradan da reaksiyon ortamına iletilir. Bu işlem oldukça yavaş gerçekleşmektedir (Kingston, 1997). Mikrodalga ısıtmada ise reaksiyon ortamındaki maddeler mikrodalga enerjisini belirli koşullarda absorplamakta olup sistemin içinden dışına doğru bir ısınma gerçekleşmektedir. Bu ısınma şekli, sistemin dışından içeriye doğru ısınmasını sağlayan iletim-taşıyım ile ters olarak çalışmaktadır (Nüchter, 2003). Mikrodalga ışınımının reaksiyon ortamında eşit bir dağılım gösterdiği ve reaktiflerin etkin karıştığı düşünülürse mikrodalga ile ısıtmadan sıcaklık değişimi oluşmaz. Böylece istenmeyen yan reaksiyonlar minimum düzeyde olur ve diğer geleneksel ısıtma sistemleri kullanıldığında, kaynağının reaksiyon karışımı ile doğrudan temasta olmadığı ve sıcak reaktör duvarları ile daha soğuk olan reaksiyon ortamı arasındaki sıcaklık değişiminin olduğu sistemlerden

daha avantajlıdır. Mikrodalga ısıtmanın gerçekleştiği reaksiyonlarda reaktör duvarı reaksiyon karışımından daha soğuktur. Klasik ısıtma ve mikrodalga ile ısıtmada ısının akış şekli şematik olarak Şekil 3'te verilmektedir (Bogdal, 2005).



**Şekil 3.** Geleneksel Isıtma ve Mikrodalga Isıtma

Hızlı ısıtma, düşük ısıl iletkenlikten bağımsız olarak katalizör ya da herhangi bir kimyasalın mikrodalgayı absorplayarak ısınmasıdır. Mikrodalga ile ısıtma reaksiyon hızını artırır çünkü mikrodalgada, geleneksel ısıtmada olduğu gibi düşük ısı transferi yoktur. Hacimsel ısıtma, mikrodalga fırın içindeki numunenin tüm hacmini merkezden yani geleneksel ısıtmaya göre zıt yönden (reaksiyon ortamından reaktöre doğru) ısıtmak anlamına gelmektedir. Böylece numune daha hızlı ısıtılmaktadır (Loupy, 2002).

Es zamanlı soğutma işleminde, reaksiyon ortamına mikrodalga verilirken aynı zamanda, ortam hava ile dışarıdan soğutulmaktadır. Bu işlem, reaksiyon ortamına daha fazla mikrodalga gönderilmesini neden olmakta fakat reaksiyon sonucu açığa çıkan ısının sürekli olarak uzaklaştırılmasını sağlamakta ve böylece fazla ısınmayı önlemektedir (Kappe, 2005).

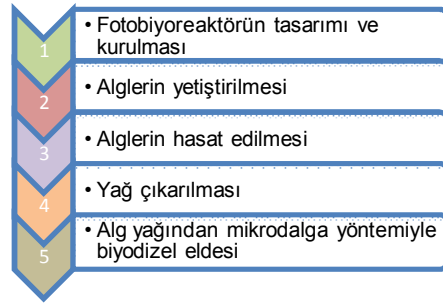
Geleneksel ısıtma sistemiyle yaklaşık 1 saatte gerçekleşen reaksiyon süresi mikrodalga ısıtma sistemi kullanılması durumunda 3 ila 7 dakikaya indirgenmektedir (Azcan, 2007; Sinha, 2008).

Bu sebeple proje bu konuya uygun olarak mikroalglerden elde edilen yağlar, laboratuvar ölçekli modifiye edilmiş standart bir mikrodalga fırın kullanılarak biyodizel elde edilmesini, elde edilecek biyodizelin kalitesi üzerine etki edecek faktörlerin saptanmasını kapsamaktadır.

## Gereç ve Yöntem

### Gereç

Araştırma Namık Kemal Üniversitesi, Biyosistem Mühendisliği Bölümü Biyoyakıt laboratuvarında yürütülmüştür. Mikroalglerden biyodizel üretiminin tamamı beş ana adımdan oluşmaktadır (Şekil 4).



Şekil 4. Alglerden Biyodizel Üretim Aşamaları

### Fotobiyoreaktör tasarımı ve kurulması

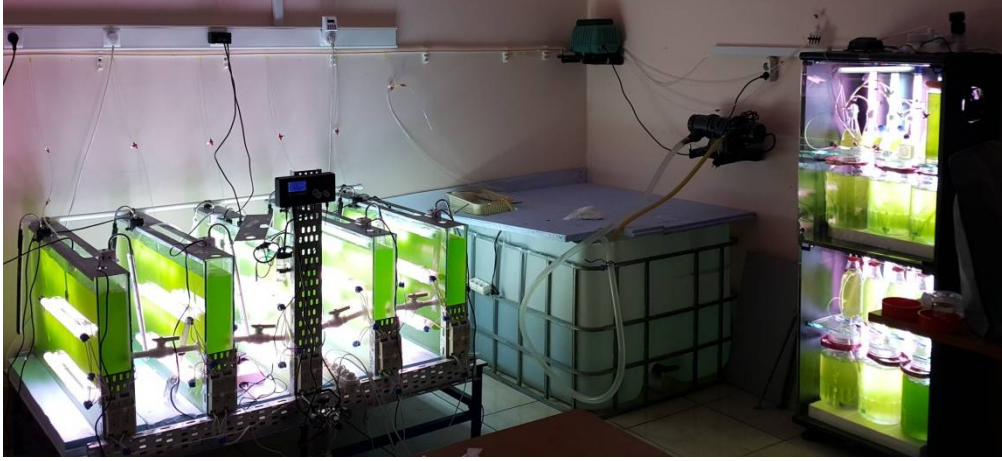
Günümüzde alg üretimi açık havuzlarda ve fotobiyoreaktörlerde yapılmaktadır. Fotobiyoreaktörler, alg kültüründen yüksek verimin alındığı tam kontrollü kapalı sistemlerdir. Alg kültürünün ihtiyacına göre sisteme besin ve CO<sub>2</sub> girişi otomatik olarak yapılır. Fotobiyoreaktörler; CO<sub>2</sub>, su, sıcaklık, ışık geçirgenliği, kültür yoğunluğu, karışım ve pH gibi değerleri optimal seviyede tutarak üretimi kolaylaştırır.

Araştırmada diğer kapalı sistemlere göre daha kolay temizlenmesi, havalandırma işleminin daha kolay olması ve maliyetlerinin diğer sistemlere göre daha düşük olmasından dolayı panel tip fotobiyoreaktör kullanılmıştır (Şekil 5.) (Richmond and Zou, 1999; Posten, 2009).

Paneller dikdörtgen şeklindedirler. Yükseklik ve genişlikleri yetiştirilen mikroalge göre değişiklik gösterebilir. Her mikroalg için uygun ışık yolu uzunluğu fotobiyoreaktör yapımında önemli bir rol oyar. Kullanılan sistemlerde karıştırma işlemi; karıştırılmadan, hava taşınması veya hava köpükleri şeklindedir.

Tasarlanan panel tip fotobioreaktörün boyutları 90x60x10 cm. uzunluğa sahiptir (Richmond and Cheng-Wu, 2000; Cheng-Wu ve ark., 2001; Richmond and

Cheng-Wu, 2001). Karıştırma işlemi hava pompası tarafından sağlanan %1,5 - 2 CO<sub>2</sub> ile zenginleştirilmiş basınçlı havanın fotobiyoreaktörün tabanına yerleştirilen hava taşıyıcı kabarcıklar şeklinde çıkması ile sağlanmıştır. Böylece mikroalg hücreleri mekanik bir zarar görmemiştir (Posten, 2009; Dipasmita ve ark. 2011; Zou ve Richmand, 2000).



**Şekil 5.** Tasarımı yapılan fotobiyoreaktör

Deneyler boyunca suyun sıcaklığı, elektrikli ısıtıcı yardımı ile mikroalg türünün yetiştirilmesi için optimum sıcaklık olan 25 ° C'de tutulmuştur (Dipasmita ve ark. 2011; Tüccar 2011; Zitelli ve ark., 2000; Zitelli ve ark., 2003). PH değeri CO<sub>2</sub> gazı dahil edilmesi ile 8,22 ayarlanmıştır (.Richmond and Cheng-Wu, 2001)

Aydınlatma 12 saat aydınlık 12 saat karanlık olacak şekilde ayarlanmış ve aydınlatma için 18 w/m<sup>2</sup> yoğunluğunda harici beyaz floresan lambalar kullanılmıştır. Aydınlatma panel tip fotobiyoreaktörün her iki yüzünden yapılmıştır. Yapılan çalışmalar her iki yüzden yapılan aydınlatmanın mikroalg yağ verimini %14 artırdığını göstermiştir (Dipasmita ve ark. 2011; Dogan ve Obbard, 2011; Reichardt ve ark., 2012; Sukenik ve Carmeli, 1990; Shen ve ark., 2013; Zou ve Richmand, 2000; Doan ve ark, 2011)

### **Alglerin Yetiştirilmesi**

Nannochloropsis sp. Mikroalg türü Ege Biyoteknoloji A.Ş. firmasından temin edilmiştir.. Elde edilen stok kültür 250 ml'lik erlenler'de üretime alınarak ve laboratuvar koşullarında 500 ml, 1L'ye çoğaltılıp ve 5 litrelik kavanozlara aşılmasından sonra panel tipi fotobiyoreaktörde üretime alınmıştır (Şekil 6). Erlenlerde yapılan üretimlerde karıştırma el ile yapılmıştır. 5 lt'lik çoğaltma kabında hava yardımı ile karıştırma sağlanmıştır.



**Şekil 6.** Stok kültürün çoğaltılması

Nannochloropsis sp. mikroalginin kültürü için besin ortamı olarak F/2 solüsyonu kullanılmıştır (Guillard, 1975). Kültür ortamının içeriği (Çizelge 3)'da verilmiştir.

**Çizelge 3.** Nannochloropsis sp. üretimi için kullanılan besin ortamı (F/2)

F/2 solüsyonu		F/2 İz Element Solüsyonu		F/2 Vitamin Solüsyonu	
Kimyasal Bileşik	Miktar (g)	Kimyasal Bileşik	Miktar (g)	Kimyasal Bileşik	Miktar (g)
NaNO <sub>3</sub>	75 g	MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	18 g	Thiamin	2 g
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	5 g	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1 g	B12	0,1 g
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	3,15 g	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	1 g	Biotin	0,1 g
Na <sub>2</sub> EDTA	4,35 g	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2,2 g	Saf su	1000 ml
İz element solüsyonu	10 ml	NaMoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,6 g		
Vitamin solüsyonu	0,1 ml	Saf su	1000 ml		
Tatlı su	1000 ml				



## Alglerin Hasat Edilmesi

Yapılan alışmalar algal lipit üretiminin logaritmik büyüme evresi sonrasında gelen durgunluk evresinde olduğunu göstermiştir (Casadevall et al., 1985; McGinnis et al., 1997; Tüccar 2011). Bu nedenle alg hasatı için uygun zamanı seçmek çok önemlidir. Uygun zaman, pH, optik yoğunluk (OD) ve kuru ağırlık değerlerini belirlemek için, her bir aşılamadan sonra günlük olarak takip edilmiştir. Durgunluk fazına ulaşan algal üretim periyodunun sonunda Hettich Universal 32-R model santrifüj (şekil 7) kullanılarak 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiş ve üstte kalan besin ortamı uzaklaştırılmıştır. Bu işlemden sonra geriye kalan iz miktardaki besin ortamını da temizlemek için üç kez algal biyomasın üzerine saf su ilave edilerek santrifüjlenmiştir (Cirik ve ark., 2011).



**şekil 7.** Hettich Universal 32-R model santrifüj

Nannochloropsis sp. denemeler boyunca optik yoğunluğu ölçmek için günlük olarak kültürler homojen olarak karıştırıldıktan sonra bir pipet yardımıyla 3 ml örnek alınmıştır. Tüplere alınan örnekler kuartz tüplere konularak görünür spektrofotometrede 750 nm dalga boyunda okuma yapılmıştır (Liu ve ark., 2007). Her bir ölçüm için 4 tekrar uygulanmıştır. Optik yoğunluğu ölçmek için Shimadzu UV-1208 model spektrofotometre kullanılmıştır (şekil 8).



**şekil 8.** Shimadzu UV-1208 model spektrofotometre

Laboratuarda yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda, biyomasın ve lipit üretiminin en iyi olduğu şartlarda algal, biyodizel üretiminde kullanılmak üzere yoğun kültüre alınmıştır.

Kültürü tamamlanan algler, kurutma işlemi için santrifüjlenmiş, önceden darası alınan petri kaplarına konulmuş ve 100 °C'ye ayarlanan etüvde 12 saat boyunca kurutulmuştur (Lee et al.,1998). Kurutma işleminden sonra tekrar ağırlıkları ölçülerek ve petri kabının darası çıkarılarak alglerin kuru ağırlıkları bulunmuştur.



**Şekil 9.** Hasadı yapılmış mikroalg örneği



**Şekil 10.** Kurutulmuş mikroalg örneği

### **Alglerden Yağ çıkarılması (Ekstraksiyonu)**

Lipit ekstraksiyonu için kurutulan algler tüplere koyulacaktır. Santrifüjde 4800 rpm'de 3 dakika çalıştırılarak alglerin parçalanması sağlanmıştır (Lee et al., 1998). Santrifüj tüplerine alınan alglerin üzerine yağ çözücü olarak hekzan ilave edilerek ve 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Oran olarak 1 g kuru örnek 6 mL hekzan ile karıştırılarak, 24 saat bekletildikten sonra filtre kâğıdından süzülerek alg posası, yağ hekzan karışımından ayrılmıştır. Hekzan ve lipit karışımının içinden, hekzan 60 °C'ye ayarlanan etüvde uçurulmuş ve geriye kalan algal lipitler gravimetrik olarak

ölçülmüştür (Cirik ve ark., 2011). Kurutulan alger ayrıca solventle karıştırılıp mekanik preste yağ çıkarma işlemi uygulanmıştır (Şekil 11).



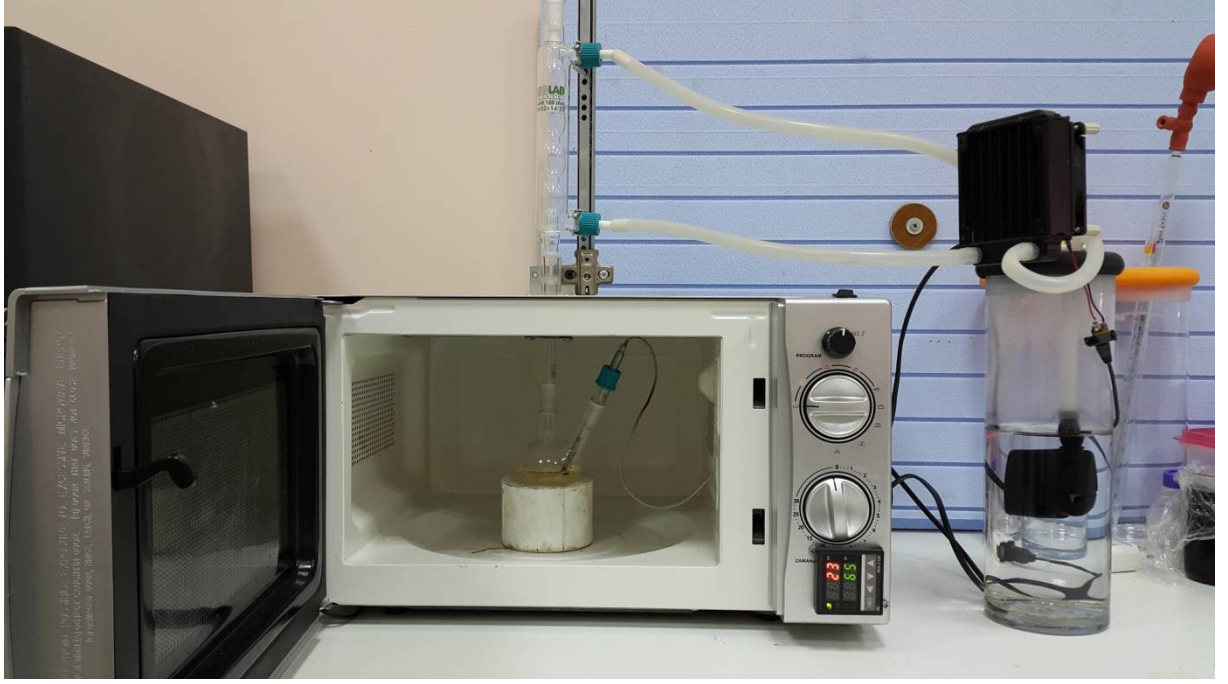
**Şekil 11.** Soğuk preste alg yağının çıkartılması



**Şekil 12.** Soğuk preslemeden sonra oluşan mikroalg peletleri

## Alg yağından mikrodalga yöntemiyle biyodizel eldesi

Araştırmada mikroalg yağından transesterifikasyon ile biyodizel eldesinde modifiye edilmiş mikrodalga fırın ısıtma sistemi kullanılmıştır (Şekil 13).



Şekil 13. Deneyler için modifiye edilmiş mikrodalga fırın

## Yöntem

### Biyodizel üretimi

Biyodizel üretimi için gerçekleştirilecek aşamalar aşağıda verilmiştir;

1. Metanol ve katalizörün karıştırılması : Bu aşamada üretim yöntemlerinde belirtilen oranlarda metanol ve katalizör karıştırılmaktadır.
2. Yağın hazırlanması : Biyodizel elde edilecek algal yağ yönteme göre ön ısıtmaya tabi tutulur ve bu sırada karıştırma işlemi yapılır.
3. Metanol-katalizör karışımının reaktördeki algal yağa eklenmesi: Reaktördeki yağ istenen reaksiyon sıcaklığına getirildikten sonra metanol-katalizör karışımı reaktöre eklenir. Bu işlemden sonra belirlenen reaksiyon süresince karıştırma işlemi yapılır.
4. Gliserinin uzaklaştırılması : Transesterifikasyon işlemi bittikten sonra oluşan biyodizel ve gliserin karışımının ayrışması işlemi yapılır. Yoğunlukça daha fazla olan gliserinin dibeye çökmesi için bir müddet beklenir. Bekleme süresi 8 saate kadar ulaşabilir. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra reaktörün altındaki vanadan gliserin alınarak gliserin tankında toplanır.
5. Biyodizelin yıkanması : Gliserinin alınması işleminden sonra biyodizel bir vana yardımıyla reaktörden alınarak yıkama tankına gönderilir. Burada tankın üst

kısımından çiseleme yöntemiyle su uygulanır. Su biyodizelin içinden geçerken katalizör ve diğer yabancı maddeleri de alarak alt tarafta toplanır. Bu işlem bittikten sonra yıkama tankının altındaki vana açılarak su uzaklaştırılır.

6. Biyodizelin depolanması : Yıkama işleminden sonra elde edilen biyodizel filtrasyon işlemine tabi tutularak depolanır.

Mikroalglerden biyodizel üretiminin enerji girdisini azalmak için mikrodalga yöntemiyle biyodizel üretiminin optimum reaksiyon koşullarını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneylerde 6:1 metanol/yağ molar oranı sabit tutularak; katalizör (KOH) oranı (%0,5, %1,0, %1,5), reaksiyon sıcaklığı (50°C, 55°C, 60°C, 65°C) ve reaksiyon sürelerinin (3, 4, 5, 6, 7, 8 dakika) transesterifikasyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir (Danışman, 2008). Çalışmalarda, öncelikle katalizör alkol içerisinde çözülüp ve daha sonra yağın üzerine ilave edilerek, mikrodalga ünitesinde geri soğutucu altında belirlenen sıcaklık ve sürede reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Reaksiyon süresince karıştırma işlemi 600 d/d'da tutulmuştur (Noureddini ve Zhu, 1997; Tüccar, 2011).

Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon ürünü buz banyosunda oda sıcaklığına soğutularak, 4000 d/d' da 10 dk santrifüj işlemine tabi tutulup metil ester ve gliserin fazları ayrılmıştır. Metil ester (üst faz) fazının içermiş olduğu safsızlıkları uzaklaştırmak için distile su ile yıkanıp, pH değeri 7'ye ulaşınca kadar yıkamaya devam edilmiştir. Yıkama sonrasında kalan su ve metanolün aşırısı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır (Azcan, N. ve Ö. Yılmaz, 2011).

### **Biyodizelin Özelliklerinin saptanması**

Mikroalg yağından elde edilen biyodizelin kalitesini karşılaştırmak amacıyla aşağıda belirtilen fiziksel ve kimyasal analizler yapılmıştır. Bu amaçlar için Parlama Noktası (Flash Point) testi ve Akma Bulutlanma Noktası test cihazları bu proje kapsamında alınmıştır (Şekil 14 ve Şekil 15).

Alevlenme noktası, sıvı buharının alevlenebilir bir atmosfer meydana getirdiği en yüksek sıcaklık olarak ifade edilebilir. Bu özellik biyodizelin kullanım, taşınım ve depolanmasında daha güvenli bir yakıt olmasını sağlar. Bu bakımdan önemlidir.



**Şekil 14.** Parlama noktası test cihazı



**Şekil 15.** Akma ve bulutlanma noktası test cihazı

Akma ve Bulutlanma noktası; öngörülen koşullar altında sıvının soğutulmasıyla kristal bulutlarının ilk görüldüğü noktadır. Soğuk havalarda dizel yakıtların performansı için bulutlanma noktası kritik faktördür. Bu durum yakıtların çok soğuk hava şartlarında kullanımında sorun çıkarır. Bulutlanma noktası  $\pm\%5$  hatayla ester bileşimine bağlı olarak tahmin edilen diğer bir parametre olmasına rağmen üreticilerin spesifik cihazla belirlemeleri tavsiye edilmektedir.

1. Biyodizel veriminin saptanması : Reaksiyon sonucu elde edilen biyodizel ile kullanılan yağ oranlanarak saptanacaktır (Zheng ve ark., 2006; Lou ve ark., 2008)
2. Parlama noktası tayini (TS EN ISO 3679 )
3. Kinematik viskozite tayini (TS 1451 EN ISO 3104)
4. Yoğunluk tayini (TS EN ISO 12185)
5. Akma bulutlanma noktası tayini (TS 1233 ISO 3016)

## **Bulgular ve Tartışma/Sonuç**

Mikroalg yağının mikrodalga ısıtma ile transesterifikasyonunda 60°C sıcaklık ve 6 dakika reaksiyon süresinde katalizör oranının biyodizel verimi üzerindeki etkisi incelenmiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 4'de verilmiştir.

**Çizelge 4.** 60°C sıcaklık ve 6 dakika reaksiyon süresinde katalizör oranının biyodizel verimi

<b>Katalizör Oranı (%)</b>	<b>Biyodizel Verimi (%)</b>
0,5	88,3
1	91,2
1,5	91,7

Katalizör oranının ürün verimine etkisi incelendiğinde (Çizelge 4), %1,5 KOH kullanılarak en yüksek verim değerine ulaşıldığı görülmüştür. mikroalg yağının mikrodalga ünitesinde transesterifikasyonunda %1,5 katalizör oranı optimum değer olarak belirlenmiştir.

Bu katalizör oranı kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen biyodizel verim değerleri Çizelge 5'te verilmektedir.

**Çizelge 5.** %1,5 katalizör oranı, 6 dk reaksiyon koşullarında sıcaklığın biyodizel verim değerleri

<b>Sıcaklık (°C)</b>	<b>Biyodizel Verimi (%)</b>
50	91,3
55	91,2
60	92,3
65	91,4

Farklı sıcaklıklarda %1,5 KOH kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar sonucu en uygun çalışma sıcaklığının 60°C olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada %92,3 biyodizel verimine ulaşılmıştır (Çizelge 5).

60°C sıcaklık, %1,5 KOH katalizör kullanılarak farklı sürelerde yapılan çalışmaların sonucu Çizelge 6'da verilmiştir.

**Çizelge 6.** 60°C, % 1,5 KOH reaksiyon koşullarında sürenin biyodizel verim değerleri

<b>Süre (dk)</b>	<b>Biyodizel Verimi (%)</b>
3	91,3
4	91,3
5	92,2
6	92,5
7	91,6
8	90,4

Belirlenen reaksiyon koşullarında 6 dakika reaksiyon süresinin en uygun değer olduğu belirlenmiştir (Çizelge 6).

%1,5 KOH, 60°C, 6 dk reaksiyon koşullarında verimi %92,5 olan biyodizel örneğinin bazı yakıt özellikleri belirlenmiş olup yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır (Çizelge 7).

**Çizelge 7.** Elde edilen biyodizelin yakıt özellikleri

ÖZELLİK	BİRİM	AVRUPA STANDART SINIRLARI		BİYODİZEL ÖRNEĞİ
		En az	En Çok	KOH
Verim	%	90	-	92,5
Yoğunluk 25°C'de	kg/m <sup>3</sup>	860	900	892
Viskozite 40°C'de	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	4,37
Parlama noktası	°C	120	-	152
Bulutlanma noktası	°C	-	-	3
Akma noktası	°C	-	-	-1

Yoğunluk biyodizelin akışkanlığının ölçüsüdür. Yoğunluğun 860-900 kg/m<sup>3</sup> arasında olması istenmektedir. Bu değer 892 kg/m<sup>3</sup> değeriyle istenen değerler arasında olmuştur.

Viskozite biyodizelin en önemli karakteristik özelliklerinden birisidir. Yüksek viskozite yakıtın fakir atomizasyonuna, kötü yanmaya, enjektörlerin tıkanmasına ve segmanlarda karbon birikmesine neden olmaktadır. Biyodizel için bu değer 3.5-6 mm<sup>2</sup>/s arasında olmalıdır. Viskozite değeri 4,37 mm<sup>2</sup>/s ile sınır ölçüler içerisinde olmuştur.

Akma ve Bulutlanma noktası; öngörülen koşullar altında sıvının soğutulmasıyla kristal bulutlarının ilk görüldüğü noktadır. Soğuk havalarda dizel yakıtların performansı için bulutlanma noktası kritik faktördür. Bu durum yakıtların çok soğuk hava şartlarında kullanımında sorun çıkarır.

Bulutlanma noktası biyodizelin elde edildiği hammadde yağın özelliklerine göre değişmektedir. Örneğin ASTM D2500 standartlarıyla yapılan ölçümde, kolza yağı ile elde edilen biyodizelde bulutlanma noktası -3 °C iken, gıda nitelikli don yağında bu değer 19 °C olmaktadır (Öğüt ve Oğuz, 2006). Mikroalg yağı kullanılarak biyodizel elde edilen bu araştırmada, akma ve bulutlanma noktası sırasıyla -1 °C ve 3 °C olmuştur.



## Sonuç

Yürütülen bu projede Mikroalg yağından biyodizel eldesinde mikroalg ısıtmanın etkisi incelenmiştir.

Mikroalg ısıtma ile gerçekleştirilen çalışmalarda öncelikle sabit sıcaklık (60°C) ve reaksiyon süresinde (6 dakika) katalizör oranının etkisi incelenmiştir (Çizelge 4). Artan katalizör oranı ile biyodizel saflığı artmış olup, %1,5 katalizör oranı ile en yüksek saflığa ulaşıldığından deneysel çalışmalarda bu oran optimum değer kabul edilmiştir.

Mikroalg ısıtma ile farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde (Çizelge 5), en iyi sonuçlara 60°C sıcaklık ve 6 dakika süre sonunda %92,5 verime ulaşılmıştır. En yüksek verimin elde edildiği koşulda biyodizel saflığının belirtilen minimum değerinin üstünde hatta elde edilen en yüksek değerde olması nedeniyle bu koşul mikroalg ısıtma ile biyodizel eldesi için en iyi koşul olarak belirlenmiştir.

Bu koşullarda elde edilen biyodizel örneğine yapılan analizlerin sonuçları Avrupa Biyodizel Standart değerleriyle karşılaştırılması sonucunda biyodizel örneğinin standartlara uygun olduğunu göstermektedir.

Ayrıca proje neticesinde üniversitemiz biyoyakıt üretiminin ve analizlerinin yapılabileceği, sonraki projelere altyapı olabilecek, ayrıca bu konuda eğitim gören öğrencilerimize tanıtım ve uygulama olanakları sağlayabileceği modern bir laboratuvar, fakültemize kazandırılmıştır.

## Kaynaklar

Agarwal AK., 2007. Biofuel (alcohol and biodiesel) applications as fuel for internal combustion engine. Prog Energy Combust Sci. 33:233–71. Almanya, 1-6, (2005).

Alptekin E., M. Çanakçı (2005). Biyodizel ve Türkiye’de ki durumu, Mühendislik ve Makine, Cilt : 47, Sayı: 561, 57-64

Azcan N. ve Ö. Yılmaz, 2011. Yemeklik Atık Yağın Mikroalg Destekli Transesterifikasyonu İle Biyodizel Eldesi Ve Moleküler Distilasyonla Saflaştırılması, TUBITAK Proje No: 110M011.

Azcan, N., Danisman, A., 2008. Microwave assisted transesterification of rapeseed oil, Fuel, 87, 1781–1788, (2008).

Azcan, N., Danisman, A., 2007. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation, Fuel, 86, 2639–2644, (2007).

Barnard, T. M., Leadbeater, N. E., Boucher, M. B., Stencil, L. M., ve Wilhite, B. A., 2007. Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating, Energy & Fuels, 21: 1777-1781

- Banerjee A, Sharma R, Chisti Y, Banerjee UC., 2002. *Botryococcus braunii*: a renewable source of hydrocarbons and other chemicals. *Crit Rev Biotechnology*. 22:245–79.
- Bogdal, D., 2005. Microwave assisted organic synthesis-one hundred reaction procedures, Elsevier Publications, Londra, ngiltere, (2005). Pp 13–14.
- Borowitzka M.A., 1992, Algal biotechnology products and processes: matching science and economics. *J Appl Phycol* 4; 267–279.
- Borowitzka, M.A., and Borowitzka, L.J., 1992, *Microalgal biotechnology*, Cambridge University Press.
- Borowitzka, M.A., 1999. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes, and fermenters, *Journal of Biotechnology*, 70, 313-321, (1999).
- Carioca, J.O.B., Filho, J.J.H., Leal, M.R.L.V., Macambira, F.S., 2009, “The hard choice for alternative biofuels to diesel in Brazil”, *Biotechnology Advances*. (In press)
- Casadevall, E, Dif, D, Largeau, C, Gudin, C, Chaumont, D and Desant, O. 1985. Studies on batch and continuous cultures of *Botryococcus braunii*: Hydrocarbon production in relation to physiological state, cell ultrastructure, and phosphate nutrition. *Biotechnology and Bioengineering* Vol. 27, pp. 286–295.
- Cheng-Wu Z, Zmora O, Kopel R, Richmond A. An industrial-size flat plate glass reactor for mass production of *Nannochloropsis* sp. (*Eustigmatophyceae*) *Aquaculture*. 2001;195:35–49. doi: 10.1016/S0044-8486(00)00533-0.
- Chisti, Y., 1980. An unusual hydrocarbon. *J Ramsay Soc.* 27–28.
- Chisti, Y., 1981. An unusual hydrocarbon. *J Ramsay Soc.* 24–6.
- Chisti, Y., 2007, “Biodiesel from microalgae”, *Biotechnology Advances* 25, 294–306.
- Cirik S, E.Koru, Ş.S.Can, G.Turan, H.Tekoğul, 2011. Mikroalglerden Yenilenebilir Temiz Bir Enerji Kaynağı Olan Biyodizelin Elde Edilmesi, TUBİTAK PROJE NO: 107Y013.
- Cohen, Z., *Chemicals from microalgae*, Taylor& Francis publishers, (2000). Pp 419.
- Converti, A., Casazza, A.A., Ortiz, E.Y., Perego, P. and Del Borghi, M., 2009, Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris* for biodiesel production, *Chemical Engineering and Processing*, 48: 1146- 1151p.
- Coutteau P., 1996, *Microalgae, Manual on the production and use of live food for aquaculture*, Lavens,P.; Sorgeloos,P. (Eds). *FAO Fisheries Technical Paper* No. 361. (<http://www.aquaculture.ugent.be/coursmat/online%20courses/faoman/mc d/micro/index.htm>)

- Danışman, A., 2008. Bitkisel Yağlardan Değerli Kimyasallar Ve Biyodizel Üretimi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
- Demirbaş A., (2009). Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Convers Manage* (50),923–927.
- Dipasmita, P., I. Khozin Goldberg, Z. Cohen and S.Boussiba, 2011. The effect of light, salinity, and nitrogen availability on lipid production by *Nannochloropsis* sp. *Applied Microbial And Cell Physiology* (2011) 90:1429–1441. DOI 10.1007/s00253-011-3170-1
- Doan T. Y., B. Sivaloganathan, J.P. Obbard, 2011. Screening of Marine Microalgae for Biodiesel Feedstock. *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 2534e2544.
- Doan T.Y., J. P. Obbard, 2011. Improved Nile Red staining of *Nannochloropsis* sp. *J Appl Phycol* (2011) 23:895–901, DOI 10.1007/s10811-010-9608-5.
- Duz M. Z., A. Saydut, G. Ozturk, 2011. Alkali catalyzed transesterification of safflower seed oil assisted by microwave irradiation *Fuel Processing Technology*, Volume 92, Issue 3, March 2011, Pages 308–313
- El Sherbiny, S.A., Refaat, A.A. and El Sheltawy, S. T. 2010. Production of biodiesel using the microwave technique. *Journal of Advanced Research* 1:309-314.
- Freedman B, Pryde EH, Mounts TL. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J Am Oil Soc Chem* 1984;61:1638.
- Goff JM, Bauer SN, Lopes S, Sutterlin RW, Suppes JG. Acid-Catalyzed Alcoholysis of Soybean Oil. *J Am Oil Chem Soc* 2004;81: 415.
- Guillard, R.R.L. 1975. Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates. pp 26- 60. In Smith W.L. and Chanley M.H (Eds.) *Culture of Marine Invertebrate Animals*. Plenum Press, New York, USA.
- Guschina, I.A. and Harwood, J.L., 2006. Lipids and lipid metabolism in eukaryotic algae. *Prog. Lipid Res.* 45:160–86.
- Hernando, J., Leton, P., Matia, M.P., Novella, J.L. ve Alvarez-Builla, J., 2007. Biodiesel and FAME Synthesis Assisted by Microwaves: Homogeneous Batch and Flow Processes, *Fuel*, 86:1641–1644.
- Hsiao M.C., C. Lin, Y. Chang,2011. Microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by nanopowder calcium oxide , *Fuel* 90 (2011) 1963–1967.
- Hu, Q., Guterman, H. and Richmond, A., 1996b, A flat inclined modular photobioreactor for outdoor mass cultivation of photoautotrophs, *Biotech & Bioeng*, 51: 51-60p.

- Jeyashoke, N., Krisnangkura, K. ve Chen, S.T., 1998. Microwave induced rapid transmethylation of fatty acids for analysis of food oil, *Journal of Chromatography*, 818, 133-137, (1998).
- Kappe, C.O. ve Stadler, A., 2005. *Microwaves in organic and medicinal chemistry*, Wiley-VCH,
- Kingston, H.M. ve Haswell, S.J., *Microwave-enhanced chemistry: fundamentals, sample preparatipon, and applications*, ACS Basım, A.B.D., (1997). Pp 20-250.
- Klán P., M. Hájek, V. C'irkva, 2001. The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry Part 3. The microwave photochemistry reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140 (2001) 185–189
- Kumar, R., Kumar, G.R., Chandrashekar, N., 2011. Microwave assisted alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* seed oil for biodiesel production, *Bioresources Technology*, 2011 doi: 10.1016/j.biortech.2011.03.024.
- Lee, S.L., Yoon, B.D., Oh, H.M., 1998. Rapid method for the determination of lipid from the green alga *Botryococcus braunii*. *Biotechnology Techniques*, Vol. 12, pp. 553–556.
- Lertsathapornsuk, V., Pairintra, R., Aryasuk, K., Krisnangkura, K., 2008. Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator, *Fuel Processing Technology*, 89, 1330-1336, (2008).
- Liu ZY., Wang GC., Zhou BC., 2007. Effect of Iron on Growth and Lipid Accumulation in *Chlorella vulgaris*, *Bioresour. Technol.*, 99, (2007) pp.4717–4722.
- Lou W., M. Zong, Z. Duan (2008). Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts, *Bioresource Technology* (99), 8752-8758
- Loupy, A., 2002. *Microwaves in organic synthesis*, Wiley-VCH, Almanya, (2002). Pp 345–373.
- Majewski, M. W., Pollack, S. V. ve Curtis-Palmer, V. A., (2009), "Diphenylammonium Salt Catalysts for Microwave Assisted Triglyceride Transesterification of Corn and Soybean Oil for Biodiesel Production", *Tetrahedron Letters*, 50: 5175–5177.
- Makulla, A., 2000, Fatty Acid Composition of *Scenedesmus obliquus*: Correlation to Dilution Rates, *Limnologica* 30: 162-168.
- Maruyama, I., Nakamura, T., Matsubayashi, Y., and Naeda, O, T., 1986, Identification of the alga known as 'marine chlorella' as a member of the Eustigmatophyceae, *Jap. J. Phyco*, 34: 319-325p.
- Mayo, A. W., 1997, Effects of temperature and ph on the kinetic growth of unialga *Chlorella vulgaris* cultures containing bacteria, *Water Environment Research*, 69(1): 64-72p.
- McGinnis, K.M., Dempster, T.A., and Sommerfeld, M.R., 1997. Characterization of the growth and lipid content of the diatom *Chaetoceros muelleri*. *Journal of Applied Phycology* Vol. 9, pp. 19–24.

- Metting, F.B., 1996. Biodiversity and application of microalgae. *J. Ind. Microbiol.* 17:477–89.
- Metzger, P. and Largeau, C., 2005. *Botryococcus braunii*: a rich source for hydrocarbons and related ether lipids. *Appl Microbiol Biotechnol.* 66:486–96.
- Miao, X. And Wu, Q., 2006. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource Technology* 97 841–846
- Nagle, N, Lemke, P., 1990. Production of methyl-ester fuel from microalgae. *Appl Biochem Biotechnol.* 24–5:355–61.
- Neenan, B., Feinberg, D., Hill, A., Mcintosh, R., Terry, K., 1986. Fuels from microalgae: Technology status, potential, and research requirements. Publ. No. SERI/SP-231-2550, Solar Energy Research institute.
- Noureddini H, Zhu D., 1997. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J Am Oil Soc Chem* 1997;74:1457.
- Nüchter, M., Müller, U., Ondruschka, B., Tied, A. ve Lautenschlager, W., 2003. Microwaveassisted chemical reactions (review), *Chemical Engineering Technology*, 26, 1207- 1216, (2003).
- Nurfitri I., G.P. Maniam, N. Hindryawati, M.M. Yusoff, S. Ganesan (2013). Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: a review, *Energy Conversion and Management* (74), 395-402
- Oğut, H. ve Oğuz, H., 2006. Biyodizel (Ucuncu Milenyum Yakıtı). Nobel Yayınları. 13-24, 169-176.
- Oğut, H., Oğuz, H., Arısoy, H., 2003. Kolzadan Biyodizel Üretimini Analizi. *Tarımsal Mekanizasyon* 21. Ulusal Kongresi 3-5 Eylül 2003. Konya.
- Pintoa, A.C., Guarieiroa, L.L.N., Rezendea, G.M.J.C., Ribeiroa, N.M., Torresb, E.A., Lopesc, W.A., 2005. Biodiesel: an overview. *J Braz Chem Soc.* 15:1313–30.
- Pushparaj B., Pelosi E., Tredici M.R., Pinzani E., Materassi R., An integrated culture system for outdoor production of microalgae and cyanobacteria, *Journal of Applied Phycology*, 9, 113–119, (1997).
- Ratledge, C. and Wynn, J.P., 2002. The biochemistry and molecular biology of lipid accumulation in oleaginous microorganisms. *Adv. Appl. Microbiol.* 51:1–51.
- Ratledge, C., 1993 Single cell oils have they a biotechnological future? *Trends Biotechnol* 1993;11:278–84.
- Reichardt T. A. , A. M. Collins, O. F. Garcia, A. M. Ruffing, H.D.T. Jones, J.A. Timlin, 2012. Spectroradiometric Monitoring of *Nannochloropsis salina* Growth. *Algal Research* 1 (2012) 22–31
- Richmond A., Z. Cheng-Wu, 2001. Optimization of a flat plate glass reactor for mass production of *Nannochloropsis* sp. Outdoors. *Journal of Biotechnology* 85 (2001) 259–269

- Richmond, A. and Cheng-Wu, Z., 2000, Optimization of a flat plate glass reactor for mass production of *Nannochloropsis* sp. outdoors, *Journal of Biotechnology* 85: 259-269p.
- Richmond, A. and Zou, N., 1999, Effect of light-path length in outdoor flat plate reactors on output rate of cell mass and of EPA in *Nannochloropsis* sp., *J Biotechnol*, 70: 351–356p.
- Richmond, A., 2004, *Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology*, Blackwell Publishing Ltd.
- Richmond, A., Cheng-Wu, Z. and Zarmi, Y., 2003. Efficient use of strong light for high photosynthetic productivity: interrelationships between the optical path, the optimal population density and cell-growth inhibition, *Biomolecular Engineering*, 1, 8, (2003).
- Rodolfi, L., Zittelli, G.C., Bassi, N., Padovani, G., Biondi, N., Bonini, G. and Tredici, M.R., 2009. Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 102(1): 100- 112.
- Sawayama, S., Inoue, S., Dote, Y., Yokoyama, S.Y., 1995. CO<sub>2</sub> fixation and oil production through microalga. *Energy Convers Manag.*, 36: 729–31.
- Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.M., 1998. Transesterification of vegetable oils a review. *J Braz Chem Soc.* 9:199–210.
- Shen Y., Y. Cui, W. Yuan, 2013. Flocculation Optimization of Microalga *Nannochloropsis oculata* *Appl Biochem Biotechnol* (2013) 169:2049–2063, DOI 10.1007/s12010-013-0123-4
- Shifrin, N.S., Chisholm, S.W., 1981. Phytoplankton lipids: interspecific differences and effects of nitrate, silicate and light/dark cycles. *J. Phycol.* 17: 372–84.
- Siaut, M., Heijde, M., Mangogna, M., Montsant, A., Coesel, S., Allen, A., Manfredonia, A., Falcatore, A., Bowler, C., 2007. Molecular toolbox for studying diatom biology in *Phaeodactylum tricorutum*. *Gene*.doi:10.1016/j.gene.2007.05.022 Golden, CO, 149p.
- Sinha, S., Agarwal, A.K., Garg, S., 2008. Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization, *Energy Conversion and Management*, 49, 1248–1257, (2008).
- Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambert, A., 2006. Commercial applications of microalgae. *J Biosci Bioeng.* 101:87–96.
- Sukenik A. and Y. Carmeli, 1990. Lipid Synthesis and Fatty Acid Composition in *Nannochloropsis* Sp. (*Eustigmatophyceae*) Grown in a Light-Dark Cycle, *Phycol.* 26, 463-469 (1990).
- Thomsen, L. (2010). "How 'green' are algae farms for biofuel production". *Biofuels.* 1(4): 515-517

- Tredici, M.R., Abdulqader, G. and Barsanti, L., Harvest of *Arthrospira platensis* from Lake Kossorom (Chad) and its household usage among the Kanembu, *Journal of Applied Phycology*, 12, 493–498, (2000).
- Tredici, M.R., Rodolfi, L., Zittelli, G. C., Barsanti, L., Rosati, G., Growth medium recycling in *Nannochloropsis* sp. mass cultivation, *Biomolecular Engineering*, 1, 6, (2003).
- Tsuzuki, M., Ohnuma, E., Sato, N., Takaku, T. and Kawaguchi, A., 1990, Effects of CO<sub>2</sub> concentration during growth on fatty acid composition in microalgae, *Plant Physiol*, 93: 851-856p.
- Tüccar, G., 2011. Biodiesel Production from Microalgae. Çukurova University, Institute of Natural and Applied Sciences, Department of Mechanical Engineering, MSc Thesis.
- Yaakob Z.; B.H. Ong; M.N. Satheesh Kumar; S.K. Kamarudin, 2009. Microwave-assisted transesterification of jatropha and waste frying palm oil *International Journal of Sustainable Energy*. 2009;28(4):195-201.
- Zhang, S., Zu, Y., Fu, Y., Luo, M., Zhang, D. ve Efferth, T., 2010. "Rapid Microwave-Assisted Transesterification of Yellow Horn Oil to Biodiesel Using a Heteropolyacid Solid Catalyst", *Biosource Tech.*, 101:931-936
- Zheng S, M. Kates, M.A. Dube, D.D. McLean (2006). Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass Bioenergy* (30), 267–272.
- Zittelli C. G., R. Pastorelli, M. R. Tredici, 2000. A Modular Flat Panel Photobioreactor (MFPP) for indoor mass cultivation of *Nannochloropsis* sp. under artificial illumination, *Journal of Applied Phycology* 12: 521–526, 2000.
- Zittelli G.C., L. Rodolfi and M.R. Tredici, 2003. Mass cultivation of *Nannochloropsis* sp. in annular reactors. *Journal of Applied Phycology* 15: 107–114, 2003.
- Zou N., A. Richmond, 2000. Light-path length and population density in photoacclimation of *Nannochloropsis* sp. (Eustigmatophyceae) *Journal of Applied Phycology* 12: 349–354, 2000.