



## Yakıt Katkısı Gliserin Karbonatın Pervaporasyon Destekli Sentezi

Güler HASIRCI , Nazlı YENİHAN YÜZER , Nilüfer HİLMİOĞLU\*

Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye

### Anahtar Kelimeler:

Gliserol Karbonat,  
Pervaporasyon,  
Membran

### Özet

Son yıllarda benzinin çevre dostu bir alternatifi olan biyodizelin üretimi ve tüketimi artmıştır. Biyodizel üretimi ile bu endüstride yan ürün olarak elde edilen ham gliserolün miktarı artmış ve ham gliserol fiyatını düşürmüştür. Bu fazla ve ucuz olan gliserolün başka kimyasallara dönüştürülerek dögüsel ekonomiye katkı sağlaması büyük öneme sahiptir. Düşük toksisiteli ve biyobozunur olan Gliserol karbonat (GC) gliserolden sentezlenen bir halka karbonattır. Çevre dostu ve ılımlı koşullar altında dimetil karbonatın (DMC) gliserol ile reaksiyonundan üretilebilir. GC in yakıt katkı maddesi olarak kullanımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Pervaporasyon sıvı-sıvı karışımların uygulanan vakum yardımı ve membran aracılığıyla ayrıldığı bir yöntemdir. Klasik ayırma yöntemlerine kıyasla daha temiz ve çevre dostu bir işlemdir. Burada kullanılan yarı geçirgen bir bariyer olarak membranlar, seçici ayırma taşıma işlemini gerçekleştirirler. Membranlar, reaksiyon işlemlerinde ürünleri reaktantlardan ayırmak için de kullanılabilir. Böylece reaksiyon sonunda oluşan istenmeyen ürünleri ortamdan uzaklaştırarak reaksiyon dengesini ürünler tarafına kaydırıp reaksiyon dönüşümünü arttırabilirler. Bu çalışmada literatürdeki GC üretim yöntemleri, transesterleşme reaksiyon şartları, kullanılan katalizör tipleri, hidrofilik membran türleri incelenmiştir.

## Pervaporation Supported Synthesis of Fuel Additive Glycerine Carbonate

### Keywords:

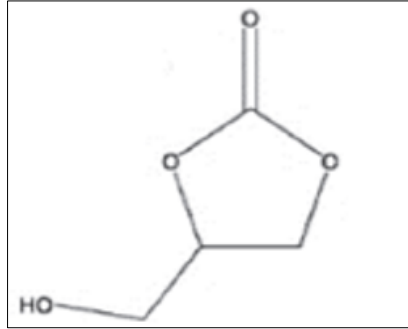
Glycerol  
Carbonate,  
Pervaporation,  
Membrane

### Abstract

Production and consumption of biodiesel which is an environmentally friendly alternative to gasoline, has increased in recent years. The amount of crude glycerol obtained as a by-product in this industry has increased with the production of biodiesel, and the crude glycerol price has been reduced. It is important to convert excess and cheap crude glycerol to other valuable chemicals for sustainable economy. Glycerol carbonate, which is low toxicity and biodegradable, is a ring carbonate that synthesized from glycerol. It can be produced by reaction of glycerol and dimethyl carbonate (DMC) or Diethyl carbonate (DEC) in the presence of basic catalysts under environmental and mild conditions. Glycerol Carbonate has wide applications in plastics, pharmaceuticals and cosmetics. In addition, it is used in the electrolyte structure in li-ion batteries and studies are carried out on its use as fuel additive. Pervaporation is a separation method in which liquid-liquid mixtures are separated by means of vacuum and membrane. It is a cleaner and more environmentally friendly process compared to conventional separation methods. Membranes, which is a semi-permeable barrier used here, perform selective separation and transport. Membranes can also be used to separate products from reactants in reaction processes. Thus, they can remove the unwanted by-products formed at the end of the reaction from the environment and increase the reaction conversion by shifting the reaction equilibrium to the products side. In this study, GC production methods, transesterification reaction conditions, catalyst types used, hydrophilic membrane types in literature were investigated.

## 1 GİRİŞ

Dünyada fosil yakıt kullanımına bağlı meydana gelen çevre kirliliğini önlemek için ülkeler yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmişlerdir. Bu sebeple yenilenebilir, çevre dostu bir yakıt olan biyodizelin zamanla üretimi ve tüketimi de artmaktadır. Hatta Küresel biyodizel üretiminin 2025 yılına kadar 23,57 milyar litreye ulaşacağı düşünülmektedir [1]. Biyodizel hayvansal veya bitkisel yağların bazik veya asidik katalizör eşliğinde transesterifikasyonundan elde edilir. Yan ürün olarak 1/10 ağırlık oranında (gliserol/biyodizel) ham gliserol elde edilir [2]. Fazla üretilen bu gliserolün katma değeri yüksek ürünlere dönüştürerek değerlendirmek, sürdürülebilir ve çevreci bir yaklaşımdır. Gliserol, her karbona bağlı bir hidroksil grubu olan düşük toksisiteli bir alkol olan organik bir bileşiktir. Fiziksel olarak berrak, renksiz, kokusuz, viskoz ve tatlı bir sıvıdır. Tekstil yiyecek, içecek, kozmetik, ilaç gibi birçok endüstride kullanılmaktadır [3]. Gliserolün çeşitli reaksiyonlarla farklı kimyasallara dönüştürülebilmesi kullanım alanını genişletmektedir. Örneğin, transesterifikasyonla Gliserol karbonata (GC) dönüştürülebilmektedir. Gliserol karbonat, (GC) veya 4-hidroksimetil-1,3-dioksolan-2-on, genellikle gliserolden sentezlenen 5 üyeli bir siklik karbonattır ve suda iyi çözünürlük, yüksek kaynama noktası, düşük toksisite, düşük yanıcılık, iyi biyolojik bozunabilirlik ve yüksek parlama noktası gibi yeşil ve çevreci özelliklere sahiptir [1]. Şekil 1'de kimyasal yapısı gösterilmiştir. Gliserol karbonat sahip olduğu fonksiyonel grupları (OH grubu ve 2-okso-1,3-dioksolan halkası) sayesinde geniş reaktivite alanına sahip olmaktadır ve çok sayıda ticari uygulamaya konu olma potansiyeline sahip olması son yıllarda GC ile ilgili yayınların sayısında doğrusal bir artışa yol açmıştır [4]. Gliserol karbonat kimya, ilaç, kozmetik, polimer, tarım endüstrilerinde, sürfaktan, solvent ve plastikleştirici olarak ve li-ion pillerdeki elektrolitlerde kullanılır [5]. Ağırlıkça %59 gibi yüksek oksijen içeriğinden dolayı yakıt katkı maddesi olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Önceki çalışmalar, karbonat esterlerinin motorun yanması sırasında partikül emisyonlarını önemli ölçüde azaltabildiğini göstermiştir [6]. Pervaporasyon sıvı-sıvı karışımların vakum altında yüksek bir seçicilikle ayrılabilirdiği bir membran prosesidir. Ayırma olayını tetikleyen itici güç, konsantrasyon gradyanına karşılık gelen kimyasal potansiyel farktır. [7,8]. Pervaporasyon, klasik distilasyon yöntemleri ile ayrılamayan azeotrop karışımların ayrılmasında oldukça etkilidir. Pervaporasyon işleminde membranda taşınım, çözünme difüzyon mekanizması ile açıklanır. Bu mekanizma üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama olan sorpsiyon aşamasında bileşenin sıvı sınır tabakası boyunca membran yüzeyine difüzyonu gerçekleşir. İkinci aşama olan difüzyon aşaması bileşenin membran boyunca taşınmasıdır. Son olarak desorpsiyon aşaması ise bileşenin membranın alt kısmından buhar halinde desorbe olmasıdır [8]. Pervaporasyon sistemlerinde kilit rol oynayan membranlar seçici ayırma ve taşınmanın gerçekleştiği bariyerlerdir. Kullanım amaçlarına bağlı hidrofilik veya hidrofobik olabilmektedir. Aynı zamanda reaktörlerde reaksiyon sonucu yan ürünleri reaksiyon ortamından uzaklaştırarak reaksiyon dengesinin ürünler tarafına kaymasını sağlayıp reaksiyon verimini arttırabilirler.

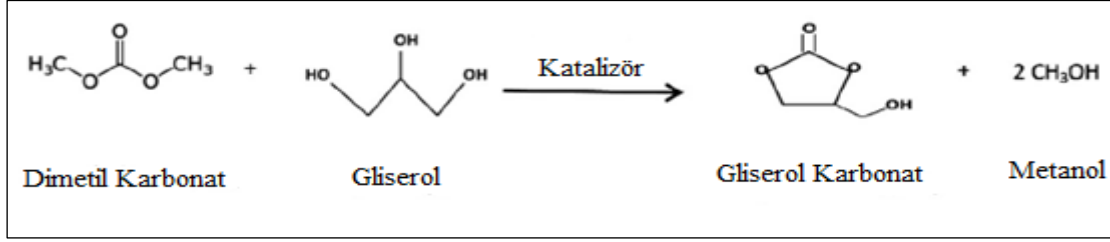


Şekil 1. Gliserol Karbonat [1]

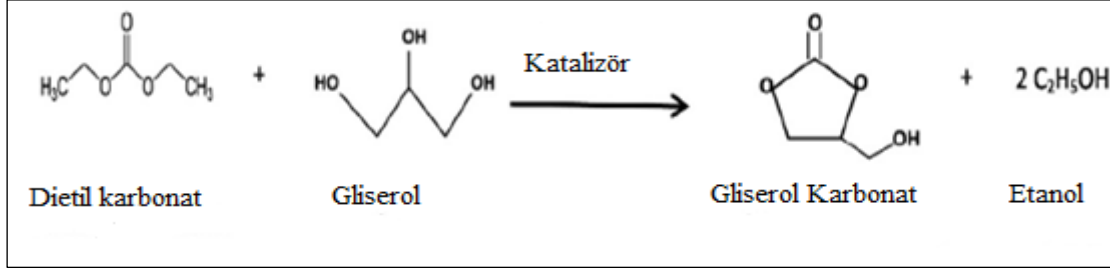
## 2 MATERYAL VE METOD

### 2.1. Dialkil Karbonatlardan Transesterifikasyon ile Gliserol Karbonat Sentezi

Gliserol karbonat, dialkil karbonatlardan olan dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonattan (DEC) transesterifikasyon reaksiyonu ile bazik katalizör varlığında sentezlenebilir. Burada özellikle DMC, düşük toksisitesi sayesinde yeşil kimya alanında dikkat çeken, yeşil bir platform kimyasalı ve çözücüdür [1]. DMC ve DEC'den transesterifikasyonla gliserol karbonat üretimi elverişsiz termodinamik denge, düşük reaksiyon hızı, toksik kimyasallar, yüksek reaksiyon sıcaklığı, zorlu reaksiyon koşulları gibi olumsuz faktörleri elimine ederek daha ılımlı şartlarda gerçekleştirilir [9]. DMC ve DEC'den gliserol karbonat üretimi aşağıda Şekil 2 ve Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Gliserolün DMC ile transesterifikasyonu [10]



Şekil 3. Gliserolün DEC ile transesterifikasyonu [10]

## 2.2. Gliserol Karbonat Sentezi İçin Diğer Üretim Yöntemleri

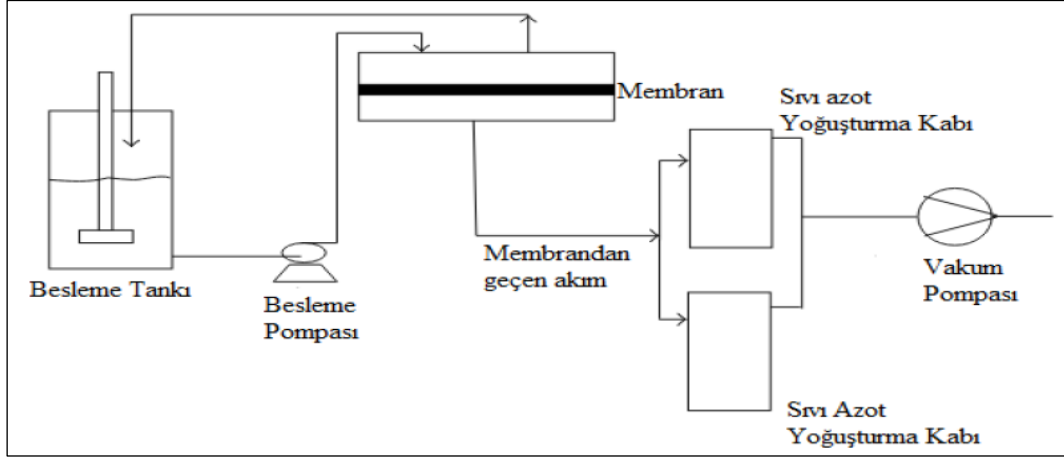
Gliserolden çeşitli reaksiyon metotlarıyla doğrudan ve dolaylı olarak gliserol karbonat sentezi gerçekleştirilebilir. Gliserolün doğrudan  $\text{CO}_2$  ile reaksiyonu ile üretilmesi çevreci, yeşil bir reaksiyondur. Fakat bu reaksiyon yüksek basınç gereksinimi, termodinamik sınırlamalar nedeniyle endüstriyel çapta gerçekleştirilmesi zor bir yöntemdir. Oksidatif karboksilasyon ile  $\text{CO}$  ve  $\text{O}_2$  ile doğrudan gliserol karbonat sentezi yapılabilir. Fakat burada organik karbonat üretmek için  $\text{CO}$  kullanımı, endüstriyel uygulama için ek tehlikeler ve toksisite anlamına gelir [4]. Dolaylı sentez metotlarından fosgenleşme ile fosgenden gliserol karbonat sentezi yapılabilmektedir. Fosgenin toksik bir bileşik olması çevresel endişelere yol açmaktadır [10]. Gliserol karbonat, etilen karbonat ve gliserolden, transesterifikasyon reaksiyonu yoluyla üretilebilir, ancak yan ürün olarak etilen glükolün yüksek kaynama noktası, ürünlerin ayrılmasını zorlaştırmaktadır [11]. Üre gliserolizi, GC sentezi için başka bir yöntemdir. Fakat bu reaksiyon, GC verimini arttırmak için reaksiyon sırasında üretilen amonyak gazının sürekli olarak uzaklaştırılmasını gerektirir [12].

## 2.3. Gliserol Karbonat Üretiminde Kullanılan Katalizörler

Gliserol karbonat sentezinde homojen baz katalizörler olarak:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , iyonik sıvılar kullanılmaktadır. Heterojen katalizörler olarak ise  $\text{CaOH}$ , karışık metal oksitler, hidrotalsitler ve zeolitler kullanılmaktadır. Bu tip katalizörlere ek olarak, Novozyme 435, aspergillus niger gibi biyo-katalizörler de gliserol karbonat üretiminde kullanılır [10]. Özellikle reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilir ve tekrar kullanılabilir avantajlarından dolayı heterojen katalizörler bu konu ile ilgili araştırmalarda oldukça dikkat çekmektedir. Kullanılan katalizörün baziklik derecesi reaksiyon verimini doğrudan etkileyen faktörlerden biridir. Yapılan araştırmalarda katalizörün baziklik derecesi arttıkça reaksiyon veriminin arttığı görülmüştür [13].

## 2.4. Pervaporasyon Destekli Gliserol Karbonat Sentezi

Pervaporasyon sıvı-sıvı karışımların vakum altında yüksek seçicilikle ayrılabilirdiği bir membran prosesidir. Ayırma olayında etkili olan itici güç, konsantrasyon gradyanına karşılık gelen kimyasal potansiyel farktır [7,8]. Şekil 4'de verilen basit bir pervaporasyon sisteminde ayrılacak bileşenleri içeren karışım besleme pompası yardımıyla membran ünitesine gönderilir. Karışım membranla temas edince membranın seçici geçirgen özelliğine bağlı olarak membrandan geçen ve geçemeyen iki akım oluşur. Membrandan geçemeyen bileşenler membranın üstünde kalır. Membrandan geçen bileşenler membranın alt tarafından uygulanan vakum yardımı ile membran boyunca difüzyon ve membranın vakum uygulanan tarafından buhar halinde desorbe olur. Desorbe olan bileşenler daha sonra sıvı azot kapacları tarafından tutulup ve yoğunlaştırılarak sıvı halde elde edilmiş olur.



Şekil 4. Basit bir pervaporasyon sistemi [8]

Pervaporasyon sistemlerinin sağladığı avantajlar [14]:

Daha düşük işletme maliyeti

Daha düşük enerji gereksinimi

Daha kısa çalışma süresi

Ek ayırma ve saflaştırma birimleri gerektirmemesi

Klasik distilasyon yöntemleriyle ayrılamayan azeotrop karışımların ayrılmasında etkili olması.

Bunlara ek olarak pervaporasyon sistemleri reaksiyon işlemiyle birleştirilerek elde edilen hibrit sistemler aracılığıyla reaksiyon dengesinin ürünler tarafına kaydırılıp reaktant dönüşümünün artırılmasında etkili rol oynayabilir. Literatürde çok kısıtlı sayıda pervaporasyon destekli gliserol karbonat sentezi bulunmaktadır. Örnek vermek gerekirse Çalışmalarında [15] gliserol ile dimetil karbonattan gliserol karbonat sentezlemişler, reaksiyon sonucu ortamda bulunan gliserol, DMC gliserol karbonat ve metanolden oluşan reaksiyon karışımını pervaporasyon ile ayırmaya çalışmışlardır. Çalışmalarında dört farklı ticari membranın ayırma performansı incelenmiştir. (PERVAP 1255-30, PERVAP 4155-40, PERVAP 1255-50, PERVAP 4155-80). Sıcaklığın ( $30^{\circ}\text{C}$ ,  $45^{\circ}\text{C}$  ve  $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ), transmembran akışı, ayırma faktörü, geçirgenlik ve seçiciliğin üzerine olan etkisi incelenmiştir. Ayırma işlemi distilasyon ile de gerçekleştirilmiş ve Pervaporasyon ayırma performansı distilasyon ile elde edilen ile karşılaştırılmıştır. Çalışmalarının sonucunda membranların gliserolü ve gliserol karbonatı hiç bir şekilde geçirmediği, DMC'ye kıyasla metanolü daha çok geçirdiği görülmüştür. Pervaporasyon performansı distilasyonla kıyaslandığında metanolün gaz fazında konsantrasyonu pervaporasyon işleminde distilasyon işlemine göre daha fazla olduğu için pervaporasyon işleminin ayırma olayında distilasyon işleminden daha etkili olduğu görülmüştür.

### 3 BULGULAR

Yapılan bu çalışmada, gliserol karbonat sentezi metotları, GC sentezinde kullanılan katalizörler, transesterifikasyon koşulları incelenerek metotlar arasında karşılaştırma yapılmış, dialkil karbonatlardan gliserol karbonat sentezi daha düşük sıcaklıklarda, atmosferik basınçta, solventsiz koşullarda gerçekleşmesi sonucunda diğer üretim metotlarına kıyasla ileriye yönelik çalışmalarda yararlanılabilmek üzere daha uygun bulunmuştur. Literatürde pervaporasyon destekli gliserol karbonat sentezi ile ilgili ticari membranlarla gerçekleştirilen çalışma dışında pervaporasyon destekli gliserol karbonat sentezi görülmemiştir. Verilen literatür bilgisiyle pervaporasyon destekli sistemlerde pervaporasyonun ayırma konusunda oldukça etkili olduğu saptanmıştır. Pervaporasyon sisteminin klasik distilasyon sistemlerine kıyasla daha basit yapılı olması, düşük maliyete, düşük enerji tüketimine sahip olması, toksik kimyasal gerektirmemesi ile yeşil ve çevreci bir sistem olması açısından önemli katkılara sahip olduğu görülmüştür. Dahası reaksiyon işlemi ile birleştirilip elde edilen hibrit sistemler ile ayırma ve reaksiyonun eş zamanlı gerçekleştirilmesi ayırma için ek birimler gerektirmemesi sistem maliyetini düşüren önemli bir unsurdur. Pervaporasyon işleminin gliserol karbonat sentezinde kullanılması hem çevreci hem maliyet olarak ileriki çalışmalarda kullanılması açısından uygun bulunmuştur.

### 4 SONUÇLAR

Sonuç olarak yapılan literatür incelemeleri ve değerlendirmelerinin ışığında yakıt katkısı gliserol karbonat sentezi ile ilgili ileriye yönelik çalışmalar adına DMC ve metanol ayırımı için yeni pervaporasyon sistemleri ve daha yüksek ayırma özelliğine sahip yeni membranlar geliştirilebilir.

## Not

Bu makale, 19-20 Haziran 2020 tarihlerinde düzenlenen Uluslararası Marmara Fen Bilimleri Kongresi'nde (IMASCON 2020) sözlü bildiri olarak sunulmuştur. Dergide yayımlanmadan önce yeniden yapılandırılıp, hakem sürecine tabi tutulmuştur.

## Kaynakça

- [1] W. Chen, H. C. Ong, T. Bhaskar, *Biomass Processing for Biofuels, Bioenergy and Chemicals*, Basel: MDPI, 2020.
- [2] A. R. Trifoi, P. Ş. Agachi, T. Pap, "Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.62, pp. 804-814, May 2016.
- [3] A. Talebian-Kiakalaieh, N. A. S. Amin, N. Najaafi, S. Tarighi, "A Review on the Catalytic Acetalization of Bio-renewable Glycerol to Fuel Additives," *Frontiers in Chemistry*, vol.6, pp.1-25, Nov. 2018.
- [4] S. Christy, A. Noschese, M. Lomeli-Rodriguez, N. Greeves, J. A. Lopez-Sanchez, "Recent progress in the synthesis and applications of glycerol carbonate," *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol.14, pp. 99-107, Sep. 2018.
- [5] P. Caro, M. Bandres, M. Urrutigoity, C. Cecutti, S. Thiebaud-Roux, "Recent Progress in Synthesis of Glycerol Carbonate and Evaluation of Its Plasticizing Properties," *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, pp. 1-13, May 2019.
- [6] M. Szöri, B. R. Giri, Z. Wang, A. E. Dawood, B. Viskolcz, A. Farooq, "Glycerol carbonate as a fuel additive for a sustainable future," *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 2, pp. 2171-2178, Oct. 2018.
- [7] C. Cannilla, G. Bonura, F. Costa, F. Frusteri, "Biofuels production by esterification of oleic acid with ethanol using a membrane assisted reactor in vapour permeation configuration," *Applied Catalysis*, vol. 566, pp. 121-129, Sep. 2018.
- [8] G. Jyoti, A. Keshav, J. Anandkumar, "Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction," *Hindawi Publishing Corporation Journal of Engineering*, vol. 2, pp. 1-24, Dec. 2015.
- [9] S. Wang, P. Hao, S. Li, A. Zhang, Y. Guan, L. Zhang, "Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by calcined silicates," *Applied Catalysis A, General*, vol. 542, pp.174-181, May 2017.
- [10] W. K. Teng, G. C. Ngoh, R. Yusoff, M. K. Aroua, "A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters," *Energy Conversion and Management*, vol.88, pp. 484-497, Sep. 2014.
- [11] S. D. Mohamme, M. J. Ahmed, "Enhanced conversion of Glycerol to Glycerol carbonate on modified Bio Char from reed plant," *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, vol. 20, pp. 15-20, Dec. 2019.
- [12] P. Kumar, P. With, V. C. Srivastava, R. Gläser, I. M. Mishra, "Glycerol Carbonate Synthesis by Hierarchically Structured Catalysts: Catalytic Activity and Characterization," *American Chemical Society*, vol. 54, pp. 12543-12552, Nov. 2015.
- [13] Y. Wan, Y. Lei, G. Lan, D. Liu, G. Li, R. Bai, "Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate over DABCO embedded porous organic polymer as a bifunctional and robust catalyst," *Applied Catalysis A, General*, vol. 562, pp. 267-275, June 2018.
- [14] E. Elzanati, H. Abdallah, E. Farg, R. S. Ettouney, M. A. El-Rifai, "Enhancing The Esterification Conversion Using Pervaporation, Enhancing The Esterification Conversion Using Pervaporation," *Journal of Engineering Science and Technology*, vol.13, pp. 990-1004, Apr. 2018
- [15] W. Li, R. Sreerangappa, J. Estager, J. C. M. Monbaliu, D. P. Debecker, P. Luis, "Application of pervaporation in the bio-production of glycerol carbonate," *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, vol. 132, pp. 127-136, Aug. 2018.