

Biyodizelin Yan Ürünü Gliserinin Değerlendirilmesi için Malzeme Tasarımı

Nebahat DEĞİRMENBAŞI^{1,✶}, Nezahat BOZ²

¹*Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Gazi Üniversitesi, 06500, Teknikokullar, Ankara*

²*Kimya Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi, 06570, Maltepe, Ankara*

Başvuru: 10/02/2015 Kabul:27/03/2015

ÖZET

Bu çalışmada reaksiyon girdisi olarak biyodizel yan ürünü gliserinin dimetil karbonat (DMC) ile transesterleşme reaksiyonu sonunda gliserin karbonata dönüşümü araştırıldı. %35 KOH içeren alümina destekli katı bazik katalizör emdirme yöntemi kullanılarak sentezlendi. Reaksiyonda DMC/gliserin oranı ve sıcaklığın (55-85°C) gliserin karbonat verimine etkileri çalışıldı. DMC/gliserin oranının 2/1, sıcaklığın 85°C olduğu, kütlece %3 katalizör miktarı ve 3 saat sonunda %92 gliserin karbonat verimi elde edildi. Elde edilen gliserin karbonatın saflığı ve kimyasal yapısı ¹H-NMR spektrometresi ile doğrulandı.

Anahtar Kelimeler: Alümina, transesterleşme, gliserin ve gliserin karbonat.

ABSTRACT

In this study, transesterification of glycerol which is the byproduct of biodiesel with dimethyl carbonate (DMC) to glycerol carbonate was investigated. Solid basic catalyst which is 35% KOH loaded to alumina was synthesized using the impregnation method. The effects of DMC/glycerol ratio and temperature (55-85°C) on glycerol carbonate yield were studied. The highest yield of glycerol carbonate of 92% was obtained by 3 h of reaction time at 85°C with a DMC/glycerol molar ratio of 2, and using 3 wt.% catalyst. Purity and chemical structure of obtained glycerol carbonate was confirmed by using ¹H-NMR spectrometry.

Keywords: Alumina, transesterification, glycerol and glycerol carbonate.

1. GİRİŞ

Biyodizel olarak bilinen yağ asidi metil esterleri bitkisel ve hayvansal yağların metanol ile transesterleşme reaksiyonu sonucunda üretilir ve fosil kökenli dizellere alternatif bir yakıt olarak ilgi görmektedir. Biyodizel üretiminde oluşan gliserin transesterleşme prosesinin kaçınılmaz bir yan ürünüdür ve geri kazanımı biyodizel prosesinin katma değerini artıracaktır.

Son yıllarda biyodizel üretiminin artması ve buna bağlı olarak gliserin üretiminin artması hali hazırda varolan gliserin pazarını etkileyecektir. Buna nedenle gliserinin

dimetil karbonat ile transesterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserin karbonat üretimi oldukça ilgi görmektedir. Biyodizel yan ürünü gliserinden üretilecek olan gliserin karbonat çözücü, katkı maddesi, monomer ve kimyasal ara maddesi olarak çok amaçlı kullanım alanına sahip değerli bir maddedir. Transesterleşme reaksiyonu ile elde edilen gliserin karbonat oldukça yüksek verime sahiptir. DMC ve gliserinden transesterleşme yoluyla gliserin karbonat sentezi için, p-toluensülfonik asit, H₂SO₄, K₂CO₃, 1-n-bütül-3-metillimidazolyum-2-karboksilat gibi asidik ve bazik homojen katalizörler yanı sıra enzimatik ve katalitik olmayan yöntemlerde literatürde raporlanmıştır [1-5]. Gliserin karbonat

sentezinde homojen katalizörler yüksek katalitik aktiviteye sahip olmalarına rağmen, endüstriyel proseslerde katalizörlerin ürünlerden ayrılması karmaşık olacağından ve korozyon etkisi maliyeti yükseltecektir. Homojen katalizörlerin dezavantajlarından dolayı, gliserin karbonat üretiminde heterojen katalizörlerin geliştirilmesi zorunlu olmuştur.

Heterojen katalizörler kullanılarak reaksiyon kabul edilebilir hızda ılımlı şartlarda ilerler, üretim sürecindeki ayırma ve saflaştırma süreçleri basitleştirilebilir ve yıkama aşamasının yapılmaması ile çevre dostu bir proses gerçekleştirilir [6]. Bazı katı katalizörler örneğin KF ile modifiye edilen hidroksiapatit [7], hidrotalsit [8,9], sodyum temelli zeolitler [10], potasyum temelli zeolitler [11], MgO destekli alkali katalizörler [12] ve magnezyum-lantanyum karışım oksitler [13] yüksek gliserin dönüşümü verdiği için oldukça ümit vericidir.

Alümina (γ -Al₂O₃) alüminyum metalinin oksitlenmiş hali olup, hem kolay bulunabilen bir madde olması hem de yüksek yüzey alanına sahip oldukça avantajlı bir maddedir. Fiziksel yapısı ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olmasından dolayı destek malzemesi olarak sıkça kullanılan bir maddedir [14]. Yapılan çalışmalarda KF yüklenen alümina [15] ve NaOH yüklenen alümina [16] %90'ların üzerinde gliserin karbonat verimi vermiştir ve katalizör geri kazanımı oldukça başarılıdır. Bu çalışma kapsamında alümina destekli KOH katalizörü gliserin karbonat sentezinde literatürde çalışılmadığı için araştırmaya değer bulunmuştur.

Bu çalışmada reaksiyon girdisi olarak biyodizel yan ürünü gliserin ve dimetil karbonat kullanılarak gliserin karbonat üretimi tarafımızdan sentezlenecek olan heterojen bazik katalizör varlığında gerçekleştirilecektir. Ucuz olması ve yüksek yüzey alanına sahip olmasından dolayı alümina destek malzemesi olarak seçildi. Alümina içerisinde potasyum hidroksit (KOH) kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle %35 KOH içeren alümina destekli bir katı bazik katalizör tasarımı yapıldı. Sentezlenen KOH/Alümina katalizör karakterizasyonu X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı metodu ile yapıldı. Ayrıca katalizörün baziklik analizi Hammett indikatörleri yöntemi ile yapıldı. Gliserinin transesterleşme reaksiyonunda gliserin/DMC oranı ve reaksiyon sıcaklığı sabit katalizör miktarı ve reaksiyon süresinde araştırıldı. ¹H-NMR metodu ile reaksiyon sonunda elde edilen gliserin karbonatın kimyasal yapısı araştırıldı.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Materyaller

Reaksiyonda kullanılan DMC (803525) ve KOH (105033) Merck Millipore firmasından temin edildi. Gliserin (G5516) ve alümina (265497, parçacık boyutu ≤10µm) Sigma-Aldrich firmasından alındı. Bütün kimyasallar herhangi bir saflaştırma veya iyileştirme yapılmadan kullanıldı.

2.2. Katalizör Hazırlanması ve Karakterizasyonu

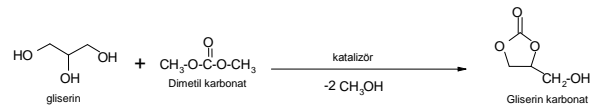
Alümina destekli KOH katalizörü emdirme yöntemi ile sentezlendi. KOH miktarı kütlece %35 olarak sabit alındı. Boz ve ark.'nın trigliseritlerin transesterleşme reaksiyonunda alümina destekli (KI, K₂CO₃, KNO₃ ve KF) katalizörler %35'lik hazırlanmış ve iyi sonuçlar vermiştir [17]. Bu çalışmada KOH miktarı %35 olarak sabit alınarak KOH(%35)/alümina katı bazik katalizörü hazırlandı. %35'lik KOH sulu çözeltisi damla damla alümina üzerine ultrasonik banyo içerisinde vakum altında emdirildi. Böylece destek malzemesinin gözeneklerinin açılması sağlandı. Daha sonra elde edilen çökelek madde 100°C'de gece boyunca etüvde kurutuldu. Etüvden alındıktan sonra havada ezilerek daha küçük parçacık boyutuna getirildi ve 500°C sabit sıcaklıkta 3 saat kalsine edildi. Elde edilen katalizör nemden uzak tutmak amacıyla reaksiyonda kullanılmak üzere desikatörde saklandı.

Sentezlenen katalizörün BET yüzey alanı ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) gözenek boyutu dağılımı çoklu nokta adsorpsiyon-desorpsiyon metodu ile karakterize edildi. Her bir analiz öncesi nem etkisini azaltmak için katalizör gece boyunca 120°C sıcaklıkta etüvde tutuldu. Katalizörün bazik kuvveti ve bazikliği literatürde detaylı bir şekilde verilen Hammett titrasyon yöntemine göre ölçüldü [17, 18]. Bu yöntemde 300 mg örnek bir mL Hammett indikatörleri içine konuldu ve üzerine 10 mL metanol eklendi. İki saat süresince dengeye gelmesi sağlandı. Bazik dayanımı güçlü indikatörden zayıfa olmak üzere tanımlandı ve renk değişimi gözlemlendi. Katalizör örneğinin bazikliği ise mmol/g olarak benzen karboksilik asit indikatörü kullanılarak titrasyon sonunda örneğin original rengine dönene kadar yapıldı.

Alümina, KOH ve KOH(%35)/alümina katalizörünün kristal yapısı ve faz analizi oda sıcaklığında çalışan Rigaku/D/MAX 2200 X-ışını difraktometresi ile (CuK_α, Cu X-ray tüp, 40 kV/40 mA) ile ölçüldü. Bütün ölçümler Bragg açısının (2θ) 5-75° aralığında yapıldı. KOH(%35)/alümina katalizörünün SEM görüntüleri reaksiyon öncesi ve sonrası olmak üzere Jeol_JSM_6400 marka taramalı mikroskobu ile yapıldı.

2.3. Gliserinin Transesterleşme Reaksiyonu

Gliserinin DMC ile transesterleşme reaksiyonu bir katalizör varlığında Şema 1'de verildi.



Şema 1. Gliserinin DMC ile transesterleşme reaksiyonu

Transesterleşme reaksiyon ünitesi 100 mL'lik üç boyunlu balon, geri soğutucu ve sıcaklık kontrollü magnetik karıştırıcıdan meydana gelen sıvı kesikli reaksiyon sistemidir. DMC (0,8 mol), gliserin (0,4 mol) üzerine damla damla eklendi. Elde edilen bu karışıma gliserin miktarına bağlı olarak kütlece %3'lük sentezlenen alümina destekli KOH katalizörü ilave edildi. Tepkime 85°C'de 3 saat süresince magnetik karıştırıcı ile 600 rpm karıştırıcı hızında geri soğutucu altında ısıtıldı. Tepkime sonunda

karışım soğutuldu ve 10 dakika 2000 rpm'de bu çözelti santrifüj edildi. Çözünmeyen katalizör süzülerek ayrıldı. Daha sonra düşük basınç altında tepkimeye girmemiş DMC çözüldüden uzaklaştırıldı. Balonda kalan renksiz sıvı gliserin karbonatın verimi (% verim olarak, X_{GC}) aşağıda verilen Denklem 1 ile hesaplandı.

$$X_{GC} = \frac{\text{deneysel gliserin karbonat miktarı (mol)}}{\text{teorik gliserin karbonat miktarı (mol)}} \times 100 \quad (1)$$

Elde edilen gliserin karbonatın saflığı proton nükleer manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) ile karakterize edildi. 400 MHz aralığında çözücü olarak dötero kloroformun (CDCl_3) kullanıldığı Bruker ARX-400 spektrometresi (Bruker, Rheinstetten, Germany) kullanıldı. %35 KOH içeren alümina destekli katalizörün katalitik aktivitesi farklı transesterleşme reaksiyon şartlarında [DMC/gliserin mol oranı (2/1-6/1 aralığında), reaksiyon sıcaklığı (65, 75 ve 85°C)] test edildi. Katalizör miktarı gliserine göre kütlece %3 ve reaksiyon süresi 3 saat tüm reaksiyonlarda sabit tutuldu.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Katalizör karakterizasyonu

Alümina, KOH ve %35 KOH yüklenen alümina destekli katalizörün fiziksel özellikleri Tablo 1'de verildi. Alümina için bulunan sonuçlar Boz ve ark.'nın çalışması ile uyumlu sonuçlar vermiştir [17]. Alümina 140,2 m^2/g yüzey alanına sahip olmasına rağmen KOH ile yükleme sonrası yüzey alanı 8,6 m^2/g 'a düşmüştür. Bu durum destek malzemesinin gözeneklerinin dolduğunu ve yükleme işinin başarılı olduğunu göstermektedir. Katalizörün bazik kuvveti ve bazikliği %35 KOH yüklemesi sonucunda yükselmiştir. Başlangıç reaksiyon şartlarında (DMC/gliserin: 2/1, sıcaklık: 85°C, reaksiyon süresi: 3 saat, katalizör miktarı: gliserine göre kütlece %3) gliserinin DMC ile transesterleşme reaksiyonunda gliserin verimi %92 olarak oldukça yüksek bulundu. Bu durum katalizörün bazikliğinin yüksek olması ile açıklanabilir. Bu tip bazik katalizörlerle yapılan transesterleşme reaksiyonlarında baziklik ile aktivite arasında güçlü bir bağlantı olduğu literatürde bulunmuştur [17-19].

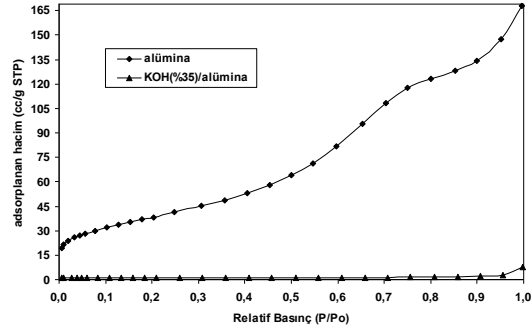
Tablo 1. Sentezlenen katalizörün baziklik, yüzey alanı ve katalitik performansları*

Katalizörler	Bazik kuvvet (pKa değeri= H_-)	Baziklik mmol/g	BET m^2/g	Gliserin Karbonat Verimi (%)
Alümina	$H_- < 7,2$	-	140,2	Ürün yok
KOH(%35)/alümina	$15 < H_- < 18,4$	0,52	8,6	92

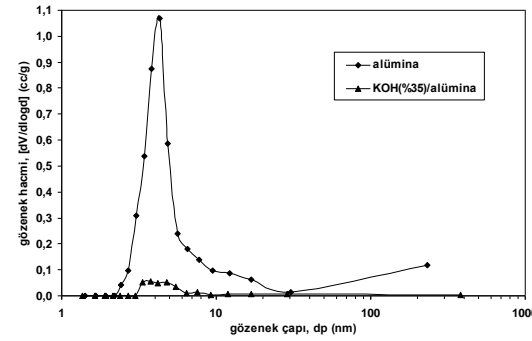
*Reaksiyon koşulları: DMC/gliserin oranı: 2/1, sıcaklık: 85°C, reaksiyon süresi: 3 saat, katalizör miktarı: kütlece %3. Katalizör kalsinasyon sıcaklığı ve zamanı: 500°C ve 3 saat.

Alümina destek malzemesinin ve %35 KOH yüklenen alümina katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 1'de verildi. Alümina makro gözenekli, yüksek adsorpsiyon enerjisi gösteren Tip II yapısını vermektedir [20]. Buna rağmen %35 KOH yüklenen alümina gözeneksiz bir yapıya dönüşmüştür. Bu durum yükleme sonrası beklenen bir sonuçtur. BJH diferansiyel

gözenek boyutu dağılımı Şekil 2'de verildi. Alüminanın gözeneklerinin çoğu 2–230 nm aralığında bulunmuştur. Bu da makro gözenek yapısında olduğunu doğrulamaktadır. %35 KOH yükleme sonrası katalizör gözenek çapının beklenildiği gibi daraldığı gözlenmiştir.



Şekil 1. Alümina ve KOH(%35)/alümina katalizörünün reaksiyon öncesi azot adsorpsiyon izotermi

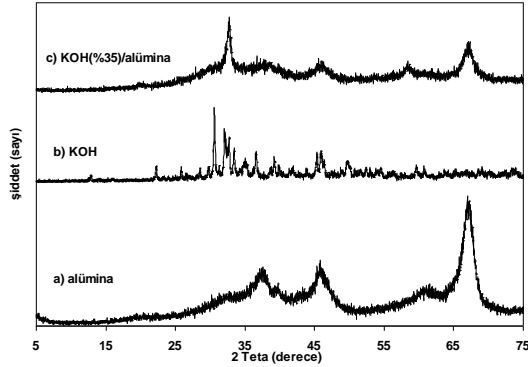


Şekil 2. Alümina ve KOH (%35) / alümina katalizörünün reaksiyon öncesi gözenek boyutu dağılımı

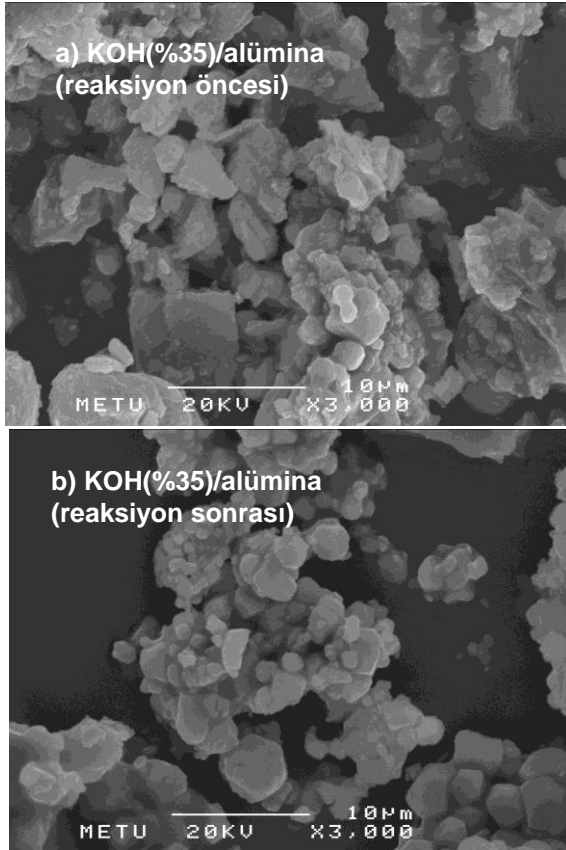
Alümina, KOH ve KOH(%35)/alümina katalizörünün kristal yapısı ve oluşan yeni fazların analizi XRD çekimleri yapılarak Şekil 3'de gösterildi. Alüminanın karakteristik pikleri $2\theta = 37,86; 45,86$ ve $67,54^\circ$ 'de gözlenmiştir. KOH tipik pikleri ise $2\theta = 31,2; 32,84; 36,7; 46,22; 50,34$ ve $60,04^\circ$ 'de gözlenmiştir. Ağırlıkça %35 KOH yüklenen alümina katalizörü ise alüminaya benzer bir XRD deseni vermiştir. Bu durum destek malzemesinin emdirme işlemi sonrasında kristal yapısında fazla bir değişiklik olmadığı şeklinde açıklanabilir. Yükleme sonrası sentezlenen katalizörün yapısında (Şekil 3.c) yeni K_2O fazı $2\theta = 37,36; 52,14; 58,45$ ve $63,16^\circ$ 'de gözlenmiştir. Alüminaya alkali metallerin yüklenmesinde yapıda oluşan K_2O fazının bazikliğini artırmaktadır. Benzer yorum literatürde alümina destekli alkali katalizörlerde de yapılmıştır [17-19]. Buna bağlı olarak, baziklik arttıkça katalizörün aktiviteside artmaktadır.

Kütlece %35 KOH yüklenen alümina katalizörünün SEM mikrofotografı reaksiyon öncesi ve sonrasında olmak üzere Şekil 4'de verildi. Katalizör parçacıkları reaksiyon öncesi 1-10 μm aralığında dağılım gösterirken reaksiyon sonrası parçacık boyutu 1-5 μm aralığındadır. Reaksiyon sırasında karıştırıcının etkisiyle katalizör parçacıkları parçalanmakta ve daha küçük çapta parçacıklar vermektedir. Ayrıca reaksiyon sonrası yapı daha yapışkan

bir hal olarak toplanmış bir yapı göstermiştir. Reaksiyon karışımının viskozitesi yüksek olduğundan bu durum beklenen bir sonuçtur.



Şekil 3. Alümina, KOH ve KOH(%35)/alümina katalizörünün XRD pikleri

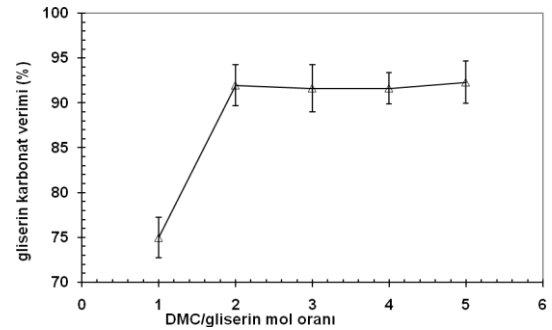


Şekil 4. KOH(%35)/alümina katalizörünün reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası SEM mikrofotografarı

3.2. Gliserin transesterleşme parametrelerinin verime etkileri

Gliserinin DMC ile transesterleşme reaksiyonunda gliserin karbonat verimine etki eden en önemli parametreler DMC/gliserin mol oranı ve reaksiyon sıcaklığıdır. Reaksiyonda reaksiyon süresi 3 saat ve katalizör miktarı ise gliserine göre kütlece %3 olarak sabit tutulmuştur.

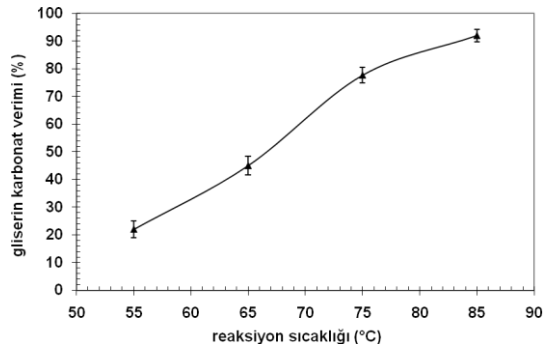
Gliserinin transesterleşme reaksiyonu DMC ile %35 KOH yüklenen alümina katalizörü varlığında 85°C'de farklı DMC/gliserin oranlarında araştırıldı. Şekil 5'te görüldüğü gibi DMC/gliserin oranı 2/1'e kadar arttıkça gliserin karbonat verimi artmakta fakat DMC/gliserin oranının 2/1'den sonra verimin %92 olduğu noktada DMC/gliserin oranı verimi etkilemiyor. Bu nedenle DMC/gliserin oranı 2/1 olarak alındı ve sıcaklığın verime etkisi bu noktada araştırıldı.



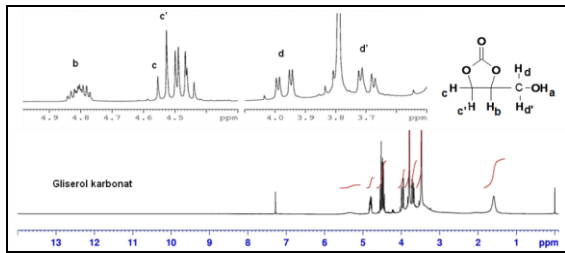
Şekil 5. DMC/gliserin oranının gliserin karbonat verimine etkileri (reaksiyon süresi: 3 saat; katalizör miktarı: kütlece %3; reaksiyon sıcaklığı: 85°C)

Şekil 6'da sıcaklığın gliserin karbonat verimine etkisi verildi. Gliserinin DMC ile transesterleşme reaksiyonu %35 KOH yüklenen alümina katalizörü varlığında farklı sıcaklık aralığında DMC/gliserin oranının 2/1 olduğu noktada araştırıldı. En yüksek gliserin karbonat verimi DMC'nin kaynama sıcaklığı olan 85°C'de %92 olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar bitkisel yağların transesterleşme reaksiyonlarında benzer katalizörler ile elde edilen sonuçlar ile [17-19] ve gliserinin transesterleşme reaksiyon sonuçları ile uyumludur [5-13]. Sıcaklık arttıkça gliserin karbonat verimi de beklendiği gibi artmaktadır.

En iyi reaksiyon şartlarında elde edilen gliserin karbonatın saflığını ve kimyasal yapısını karakterize etmek için ¹H-NMR metodu kullanıldı. Elde edilen ürün tipik gliserin karbonat piklerini verdi ve yapı doğrulandı (Şekil 7). Gliserin karbonatın karakteristik pikleri Table 2'de ayrıca özetlendi. Elde edilen sonuçlar literatürdeki değerler ile uyum içerisinde olduğu görüldü ve elde edilen gliserin karbonatın saflığı ve yapısı doğrulandı [1, 3].



Şekil 6. Reaksiyon sıcaklığının gliserin karbonat verimine etkileri (reaksiyon süresi: 3 saat; katalizör miktarı: kütlece %3; DMC/gliserin oranı: 2/1).



Şekil 7. Gliserin karbonatın ¹H-NMR spektrumu (Reaksiyon şartları: T:85°C, DMC/gliserin: 2/1, katalizör miktarı: kütlece %3 (gliserin miktarına göre), katalizör: KOH(%35)/alümina, reaksiyon süresi: 3 saat)

Tablo 2. Bu çalışmada elde edilen gliserin karbonatın kimyasal kayma (δ, ppm) değerleri (¹H-NMR (CDCl₃))

Simge	Bileşiğin yapısı ve kimyasal kayma (δ), ppm
a	5,30 (t, 1H, OH)
b	4,90-4,80 (m, 1H, CH)
c	4,60 (dd, 1H, OCH ₂)
c'	4,40 (dd, 1H, OCH ₂ CH)
d	3,90-4,10 (ddd, 1H, CH ₂ OH)
d'	3,65-3,80 (ddd, 1H, CH ₂ OH)

4. SONUÇLAR

%35 KOH içeren alümina destekli katı bazik katalizör emdirme yöntemi kullanılarak gliserinin dimetil karbonat (DMC) ile transesterleşme reaksiyonunda kullanıldı. Sentezlenen %35 KOH yüklenen alümina katalizörü varlığında ılımlı reaksiyon koşullarında (DMC/gliserin: 2/1, T: 85°C, katalizör miktarı: kütlece %3, ve 3 saat reaksiyon süresi) %92 gliserin karbonat verimi elde edildi. Elde edilen gliserin karbonatın saflığı ve kimyasal yapısı ¹H-NMR spektrometresi ile doğrulandı ve literatürle uyumlu sonuçlar verdi. Bu çalışmada tasarlanan ve

sentezlenen KOH içeren alümina katı katalizör malzemesi gliserinin transesterleşme reaksiyonunda başarılı bulundu.

TEŞEKKÜRLER

Yazarlar, bu çalışmanın gerçekleşmesinde ¹H-NMR spektrumlarının çekilmesinde desteği için Gazi Üniversitesi Kimya Bölümüne teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

- Rokicki, G., Rakoczy, P., Parzuchowski, P. ve Sobiecki M., "Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate", *Green Chemistry*, Cilt 7, 529-539, 2005.
- Naik, P.U., Laetitia, P., Karima, R., Michel, P. ve Laurent P., "Imidazolium-2-Carboxylate as an Efficient, Expeditious and Eco-Friendly Organocatalyst for Glycerol Carbonate Synthesis", *Advanced Synthesis and Catalysis*, Cilt 35, 1753-1756, 2009.
- Kim, S.C., Kim, Y.H., Lee, H., Yoon, D.Y. ve Song, B.K., "Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, Cilt 49, 75-78, 2007.
- Ilham, Z. ve Saka, S., "Production of biodiesel with glycerol carbonate by noncatalytic supercritical dimethyl carbonate", *Lipid Technology*, Cilt 23, 10-13, 2011.
- Ochoa-Gómez, J.R., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Maestro-Madurga, B., Pesquera-Rodríguez, A., Ramírez-López, C., Lorenzo-Ibarreta, L., Torrecilla-Soria, J. ve Villarán-Velasco, M.C., "Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization", *Applied Catalysis A: General*, Cilt 366, 315-324, 2009.
- Gamcharussrivichai, C., Nunthasanti, P., Tanachai, S. ve Bunyakit, K. "Biodiesel production through transesterification over natural calciums", *Fuel Processing Technology*, Cilt 91, 1409-1415, 2010.
- Bai, R., Wang, S., Mei, F., Li, T. ve Li, G., "Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by KF modified Hydroxyapatite", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Cilt 17, 777-781, 2011.
- Takagaki, A., Iwatani, K., Nishimura, S. ve Ebitani, K., "Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dialkyl carbonates using hydrotalcite as a reusable heterogeneous base catalyst", *Green Chemistry*, Cilt 12, 578-581, 2010.

9. Alvarez, M.G., Pliskova, M., Segarra, A.M., Medina, F. ve Figueras, F., "Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol in a continuous system using supported hydrotalcites as catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, Cilt 113-114, 212-220, 2012.
10. Saiyong, P., Liping, Z., Renfeng, N., Shuixin, X.I.A, Ping, C. ve Zhaoyin, H., "Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate to glycerol carbonate over Na-based zeolites", *Chinese Journal of Catalysis*, Cilt 33, 1772-1777, 2012.
11. Algoufi, Y.T. ve Hameed, B.H., "Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over K-zeolite derived from coal fly ash", *Fuel Processing Technology*, Cilt 126, 5, 2014.
12. Du, M., Li, Q., Dong, W., Geng, T. ve Jiang, Y., "Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by K_2CO_3/MgO ", *Research on Chemical Intermediates*, Cilt 38, 1069-1077, 2012.
13. Simanjuntak, F.S.H., Widyaya, V.T., Kim, C.S., Ahn, B.S, Kim, Y.J. ve Lee, H., "Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate using magnesium-lanthanum mixed oxide catalyst", *Chemical Engineering Science*, Cilt 94, 265-270, 2013.
14. Degirmenbasi, N. ve Ozgun, B., "Quinaldinium chlorochromate supported on alumina: A new and efficient reagent for the oxidation of alcohols", *Monatshefte Fur Chemie*, Cilt 134, 1565-1569, 2003.
15. Liu, Z., Wang, J., Kang, M., Yin, N., Wang, X., Tan, Y. and Zhu, Y., "Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol and dimethyl carbonate over $KF/\gamma-Al_2O_3$ catalyst", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Cilt 25, 152-160, 2014.
16. Bai, R., Wang, Y., Wang, S., Mei, F., Li, T. ve Li, G., Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by $NaOH/\gamma-Al_2O_3$, *Fuel Processing Technology*, Cilt 106, 209-214, 2013.
17. Boz, N. ve Sunal, O., "Kanola Yağından Çinko Oksit-destekli Katalizör Varlığında Biyodizel Üretimi", *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University*, Cilt 24, No 3, 389-395, 2009.
18. Degirmenbasi, N., Boz, N. ve Kalyon, D.M., "Biofuel Production via Transesterification using Sepiolite-supported Alkaline Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, Cilt 150, 147-156, 2014.
19. Xie, W. ve Li, H., "Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Cilt 255, 1-9, 2006.
20. Condon, J.B., "Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory", *Elsevier*, Amsterdam, 59, 2006.