



T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
KOORDİNASYON BİRİMİ

**YENİ ZIF-8/SİLİKA AEROJEL KOMPOZİTLERİN ÇEVRE-DOSTU  
YOLLA PROPİLEN KARBONAT SENTEZİNDE KATALİTİK  
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**  
Proje No: 2022-01.BŞEÜ.03-02

Genel Amaçlı Proje

**SONUÇ RAPORU**

**Proje Yürütücüsü:**  
Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ  
Mühendislik Fakültesi/Kimya Mühendisliği

Araştırmacı  
Arş. Gör. Gamze ÖZÇAKIR  
Mühendislik Fakültesi/Kimya Mühendisliği

Mart 2023

BİLECİK



## **Teşekkür**

“Yeni ZIF-8/silika aerojel kompozitlerin çevre-dostu yolla propilen karbonat sentezinde katalitik etkisinin incelenmesi” başlıklı genel amaçlı araştırma projesini, “2022-01.BŞEÜ.03-02” proje numarasıyla maddi olarak destekleyen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi’ne en içten teşekkürlerimizi sunarız. Üniversitemizin BAP birimi haricinde proje için herhangi bir maddi destek alınmamış, bursiyer ve ek araştırmacı çalıştırılmamıştır.

# **Yeni ZIF-8/Silika Aerojel Kompozitlerin Çevre-Dostu Yolla Propilen Karbonat Sentezinde Katalitik Etkisinin İncelenmesi**

## **ÖZET**

Bu projede propilen karbonat ile benzer özellik taşıyan gliserol karbonatın sentezi üzerine ZIF-8/Silika arojeller ile çalışma yapılmıştır. Literatürde daha önce silika arojel ve Nikel metali içeren bir katalizör bu reaksiyonda test edilmemiştir. Katalizör ZIF-8, Nikel ve Silika arojel içermektedir. ZIF-8 tipi Metal-Organik Kafes Çinko ihtiva etmektedir. Çinkonun bu reaksiyon için yüksek aktivite veren bir metal olduğu bilinmektedir. Bu nedenle sentezlenen katalizörler arasında ZIF-8 oranı ve yüzey alanı yüksek olan SA-8Ni-5ZIFkatalizör ile sıcaklık (75, 125, 175, 225 °C), asetonitril/gliserol oranı (0.1, 0.3, 0.5 ve 1 v/v), süre (60, 90, 120, 150 dk) ve katalizör miktarı (0,1, 0,2 ve 0,3 g) reaksiyonda test edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Metal-organik kafes yapıları, silika arojel, nanomalzeme sentezi ve karakterizasyonu, halkalı karbonat, gliserol karbonilasyonu

# **Investigation of the Catalytic Effect of New ZIF-8/Silica Aerogel Composites in Propylene Carbonate Synthesis via Eco-Friendly Way**

## **ABSTRACT**

During this project, work was carried out on the synthesis of glycerol carbonate, which has similar properties to propylene carbonate, using ZIF-8/Silica aerogels. A catalyst containing silica aerogel and nickel metal has not been tested in this reaction before in the literature. The catalyst contains ZIF-8, Nickel and Silica aerogel. ZIF-8 type Metal-Organic Framework contains Zinc. It is known that zinc is a metal that gives high activity for this reaction. For this reason, among the synthesized catalysts, the SA-8Ni-5ZIF catalyst, which has a high ZIF-8 ratio and surface area, was used at temperature (75, 125, 175, 225 °C), acetonitrile/glycerol ratio (0.1, 0.3, 0.5 and 1 v/v), time (60, 90, 120, 150 min) and amount of catalyst (0.1, 0.2 and 0.3 g) were tested in the reaction.

**Anahtar Kelimeler:** Metal-organic framework, silica aerogel, synthesis and characterization of nanomaterials, cyclic carbonate, glycerol carbonylation

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
1- GİRİŞ.....	1
2- MATERYAL VE METOT .....	2
2.1 Silika arojel sentezi .....	2
2.2 Silika arojele metal yüklenmesi .....	2
2.3 In-situ metod ile Metal Yüklü Silika arojele ZIF-8 yüklenmesi.....	3
2.4 Katalitik aktivite .....	3
2.5 Karakterizasyon .....	4
3- SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME .....	7
3.1. FTIR.....	7
3.2. XRD.....	9
3.3 SEM-EDX.....	11
3.4 Gaz Kromatografi .....	18
4- SONUÇ.....	24
KAYNAKLAR.....	25
EK 27	

## 1- GİRİŞ

Gliserol türevlerinden biri olan gliserol karbonat (GK) değerli bir kimyasal hammaddedir. Üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri ile oldukça reaktif oluşu sebepleriyle GK bilimsel ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere potansiyele sahiptir [1]. Gliserolün karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ile karbonilasyonu, GK üretimi için sürdürülebilir bir reaksiyondur [2]. Gliserol karbonat sentezi, biyodizel üretimi sonucu yüksek miktarda oluşan atık gliserolün yeniden değerlendirilmesi açısından önem taşır. Biyodizel ya da diğer tanımıyla yağ asidi metil esterleri, bitkisel yağların metanol ile transesterifikasyonu ile üretilir [3]. Ne tür bitkisel yağ ile üretildiğine bakılmaksızın üretilen biyodizelin hacimce %10'u kadar atık gliserol meydana gelir [4]. 2022 yılının verileri incelendiğinde başı çeken Çin'in 1.235.242 ton gliserol ithal ettiği bu oranın Türkiye için 47.581 ton kadar olduğu saptanmıştır [5]. Ülkelerin ithalat verilerine bakıldığında ise aynı yıl için başı çeken Endonezya'nın 815.385 ton, Türkiye'nin ise 6.332 ton gliserol ihraç ettiği görülmüştür [6]. Bunun yanı sıra aynı yılda ithal edilen biyodizel miktarı en yüksek Hollanda'da olup 4.601.130 ton kadardır. Ülkemiz için bu değer 637 tondur [7]. Biyodizel ihracat verileri yine Hollanda'nın 5.275.002 ton ile ilk sırayı aldığını gösterir. Ülkemiz için 2022 yılında bu değer 10.311 ton kadardır [8]. Dolayısıyla ihtiyaç fazlası gliserolün değerlendirilmesi önem taşır. Ucuz bir hammadde olması sebebiyle Gliserol, değerli kimyasallara dönüştürülmektedir [9]. Günümüzde Gliserol'den 1,2-propandiol, akrolein, epiklorhidrin, glisidol ve gliserol karbonat kimyasallarının sentezi üzerinde çalışılmakta olan konulardır [10]. Bu kimyasallar arasında gliserol karbonat, gliserolden üretilen en dikkat çekici üründür. Çünkü, üretilen gliserol karbonat, alkoller, aminler, ketonlar, karboksilik asitler ve izosiyanatlar ile reaksiyona girebilir [3].

Emisyonlarının azaltılması için karbondioksitin kimyasal olarak kullanımını içermesi açısından, gliserolün karbonilasyonu reaksiyonu önem arz eder [2]. Tek yan ürününün su (H<sub>2</sub>O) olması da reaksiyonun çevreci yaklaşımını destekler [11].

Proje kapsamında, in situ metod ile sentezlenmiş ZIF-8 silika aerojele Nikel

metali yüklenerek kompozit nanokatalizörler sentezlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Silika aerojeller Tetra etil ortosilikat başlatıcıdan yararlanılarak çok pahalı gereçlere ihtiyaç olmaksızın uygulanabilir bir metot ile sentezlenmiştir. Aerojellerin kurutulması süperkritik kurutma yerine günümüzde popüler olan atmosferik basınçta kurutma ile gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon için X-ışını difraksiyonu (XRD), Fourier-dönüştürme kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Enerji dağılımlı X-ışını analizörlü Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) analizlerinden yararlanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerden bir tanesinin sıcaklık, asetonitril/gliseroöl hacimce oranı, katalizör miktarı ve reaksiyon süresi değişimine etkisi karşısında katalitik aktivitesi incelenmiştir. Gaz kromatografi ile reaksiyon sonrası gliserol karbonat verimi, seçiciliği ve gliserol dönüşümü değerleri saptanmıştır.

## 2- MATERYAL VE METOT

### 2.1 Silika aerojel sentezi

120 mL TEOS ve 156 mL EtOH karıştırılır. Karışıma 29 mL DI ve 20 mL Çözelti A ilave edilir. 40 dk oda sıcaklığında karıştırılır. Karışıma 40 mL Çözelti B eklenir. Yaklaşık 15 dk sonra jelleşme gözlenir. Jel, eşhacimde EtOH ve DI'dan hazırlanan çözelti içinde 50 °C'de teflon linerli otoklav içerisinde etüvde 24 saat yaşlandırılır. Çözücü değişimi hekzan ile 24 saat oda sıcaklığında yapılır. Vakum pompası ile süzölen jele, atmosferik basınçta kurutma 50 °C'de 24 saat süreyle gerçekleştirilir. Durgun havada kül fırını içinde 550 °C'de 5 °C/dk ısıtma hızıyla 3 saat kalsine edilir.

**Çözelti A hazırlanışı:** %37 saflıkta HCl çözeltisi etanol (EtOH) ile 200 mL'ye seyreltilir ve 0,048 M stok çözelti hazırlanır.

**Çözelti B hazırlanışı:** NH<sub>3</sub> çözeltisi (%25 saflıkta) kullanılarak ilk olarak EtOH içinde 2 M 15 mL çözelti hazırlanır. Ardından bu çözelti EtOH ile 300 mL'ye seyreltilir ve 0,1 M stok çözelti hazırlanır.

### 2.2 Silika arojele metal yüklenmesi

Silika aerojeller için metal yükleme sonunda toplam 10 g katalizör oluşacak şekilde

metal yüzdeleri hesaplanmıştır. Buna göre silika desteklere kütlece %2,5,8 oranında Nikel metali ıslak emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. Bunun için uygun miktarda aerojel ile  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzu DI ortamında 4 saat karıştırılmış, bunu takiben destek 105 °C'de 24 saat süreyle kurutulmuş ve durgun hava ortamında 550 °C'de 5 °C/dk ısıtma hızıyla 3 saat kalsine edilmiştir.

### **2.3 In-situ metod ile Metal Yüklü Silika aerojele ZIF-8 yüklenmesi**

Sentezlenen metal yüklü katalizörler belli oranda ZIF-8 içerecek şekilde tasarlanmıştır. Bunun için, metal yüklü aerojel/Zn oranı 5 ve 15 olarak değiştirilmiştir. Zn miktarına ZIF-8 bileşeni olan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzu miktarından geçilmiştir. Örnek olarak kütlece %5 Ni içeren Silika Aerojel/Zn kütlece oranı 5 olan katalizör (SA-5Ni-5ZIF) için 2.02 g Zn tuzu DI'da çözülür, 9.5 g 2-metil imidazol (Hmim) ligand DI'da çözülür. Zn içeren çözeltide 10 g AA-2Ni 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışıma, Hmim çözeltisi eklenir ve 1 saat karıştırılır. 24 saat 120 °C'de ZIF-8 kristalleri büyütülür. 1000 rpm'de 5 dk süreyle santrifüjle kompozit toplanır. Metanol ile yıkanır. 80 °C'de 24 saat kurutma protokolü uygulanır.

### **2.4 Katalitik aktivite**

Katalitik aktivite çalışmaları ZIF-8 oranı ve yüzey alanı yüksek olan SA-8Ni-5ZIF kodlu katalizörle başlatılmıştır. Öncelikle 75 °C sıcaklık, 5 bar  $\text{CO}_2$  başlangıç basıncı, 300 rpm karıştırma hızı ve gliserol/asetonitril hacim oranı: 100/30 koşulunda 2 saat süreyle katalizörsüz olarak reaksiyon izlenmiştir. Ardından artan sıcaklığın etkisi 0,3 g katalizörle aynı koşullarda incelenmiştir. Çalışılan sıcaklıklar 75, 125, 175, 225 °C'dir. Bu koşullarda gliserol dönüşümünü en yüksek veren sıcaklık olan 125 °C'de bu defa gliserol/asetonitril oranının gliserol dönüşümü üzerine etkisi incelenmiştir. Gliserol/Asetonitril hacimce oranları 120/10, 100/30, 85/45 ve 65/65 olarak değiştirilmiştir. Bu koşullarda 100/30 gliserol/asetonitril oranı en yüksek gliserol dönüşümünü vermiştir. 125 °C sıcaklık 100/30 besleme oranı ile reaksiyon süresinin (60, 90, 120, 150 dk) etkisi incelenmiştir. 125 °C sıcaklık, 100/30 besleme oranı, 120 dk süreyle katalizör miktarının (0,1, 0,2 ve 0,3 g) etkisi incelenmiştir.

## 2.5 Karakterizasyon

%2,5,8 Nikel ve 5 ya da 15 oranında ZIF-8 içeren aerogeller ile yüklemesiz kalsine edilmiş alümina (AA) ve silika aerogellerin (SA) kodları ve yapılan analizler Çizelge 1'de sunulmuştur. SEM-EDX analizi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda ZEISS marka Supra 40VP model cihazla yapılmıştır. Numuneler analiz öncesinde Pt ile kaplanmıştır. Her numunenin görüntüsü 15000 ve 50000 büyütme oranında alınmıştır. FTIR analizi ATR tekniği kullanılarak Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda PerkinElmer Spectrum 100 cihazı ile yapılmıştır. Geçirgenlik spektrumu  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında alınmıştır. XRD analizi PANalytical Empyrean cihazı kullanılarak  $\text{CuK}\alpha$  ışınması altında 40 mA current, 45 kV tension koşullarında yapılmıştır.  $0.1\text{ }^\circ/\text{sn}$  tarama hızı ile  $5-70\text{ }^\circ$  aralığı taranmıştır.

Gaz kromatografi ile sıvı ürün numuneleri karakterize edilmiştir. Bunun için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Laboratuvarı'nda bulunan SHIMADZU marka GC-2010 PLUS model cihazdan yararlanılmıştır. Cihaza, Restek markalı Rtx-1 kodlu  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye dayanan 30 m uzunluğunda ve 0.32 mm iç çapında kapiler kolon bağlanmıştır. Tüm analizler Şekil 1'deki sıcaklık programı kullanılarak yürütülmüştür. Dedektör ve Enjeksiyon sıcaklıkları  $280\text{ }^\circ\text{C}$  olarak seçilmiş olup split oranı 20 kullanılmıştır. Enjeksiyon manuel olarak gerçekleştirilmiş olup enjeksiyon hacmi  $1\text{ }\mu\text{L}$ 'dir.

Ürünlerin analizi öncesi cihaz dimetilformamid (DMF) çözücü içinde gliserol ve gliserol karbonat için kalibre edilmiştir. Kalibrasyon çözeltilerinin hacmi ve gaz kromatografi sonuçları Çizelge 2'de sunulmuştur. Gliserol ve gliserol karbonat için kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmiştir. İlgili kromatogram görüntülerine Şekil 1a-6a aralığında Ek kısmında ulaşılabilir.

Gliserol dönüşümü, gliserol karbonat seçiciliği ve gliserol karbonat verimi Eşitlik 1-3 kullanılarak hesaplanmıştır.

Gliserol dönüşümü (%)

$$= \frac{(gliserol\ derişimi,başlangıç - gliserol\ derişimi,reaksiyon\ sonrası)*100}{gliserol\ derişimi,başlangıç} \quad (1)$$

Gliserol karbonat seçiciliği (%)

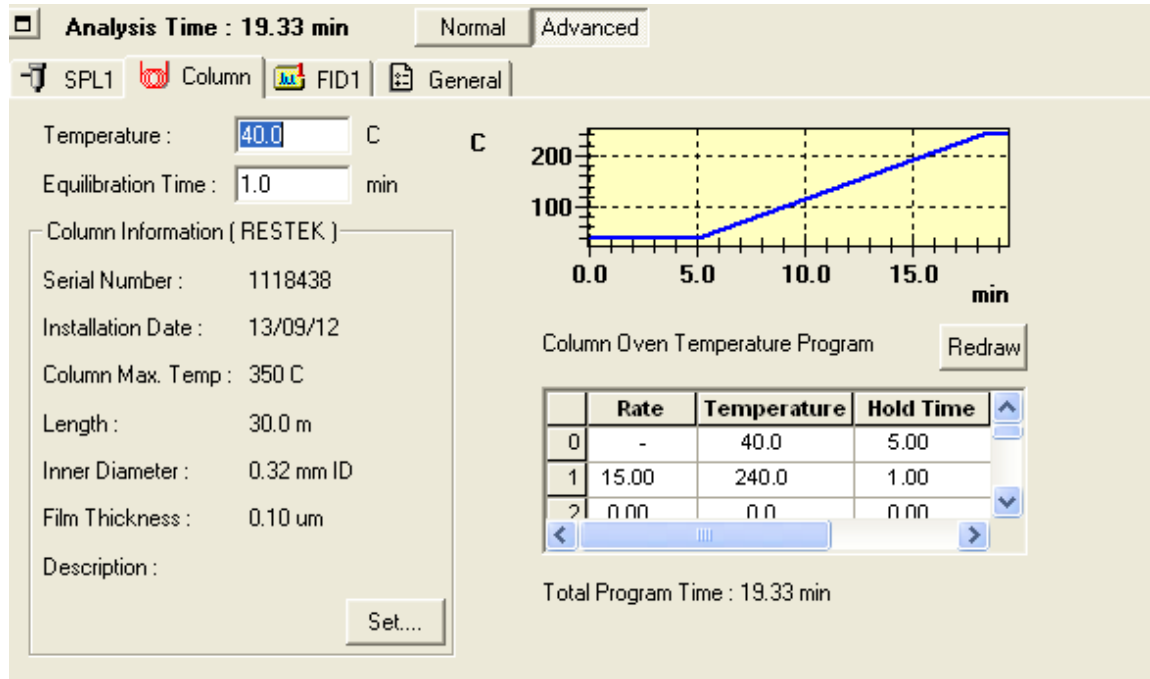
$$= \frac{gliserol\ karbonat\ derişimi,reaksiyon\ sonrası}{gliserol\ derişimi,başlangıç - gliserol\ derişimi,reaksiyon\ sonrası} * 100 \quad (2)$$

Gliserol karbonat verimi (%)

$$= \frac{gliserol\ karbonat\ derişimi,reaksiyon\ sonrası}{gliserol\ derişimi,başlangıç} * 100 \quad (3)$$

**Çizelge 1.** Numune Kodları ve Yapılan Analizler

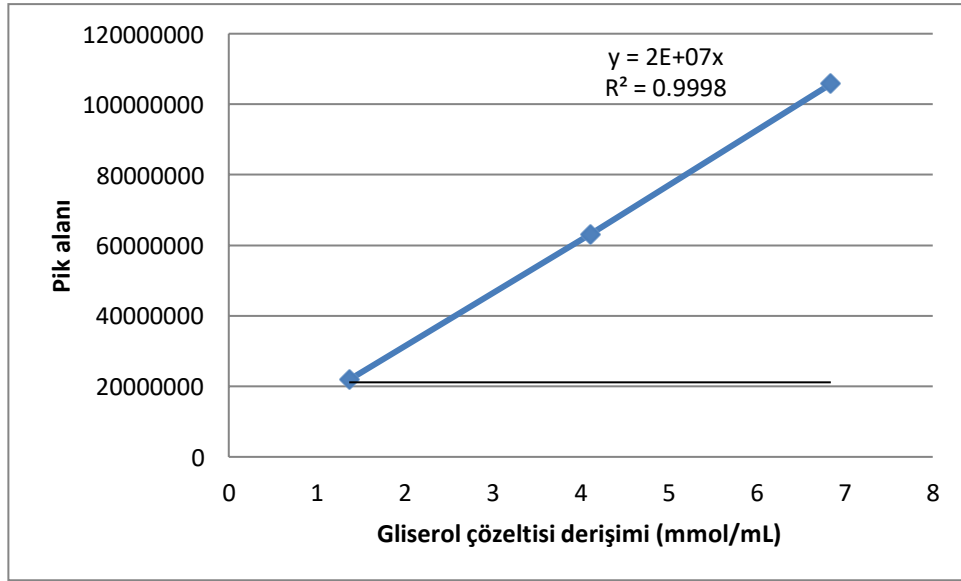
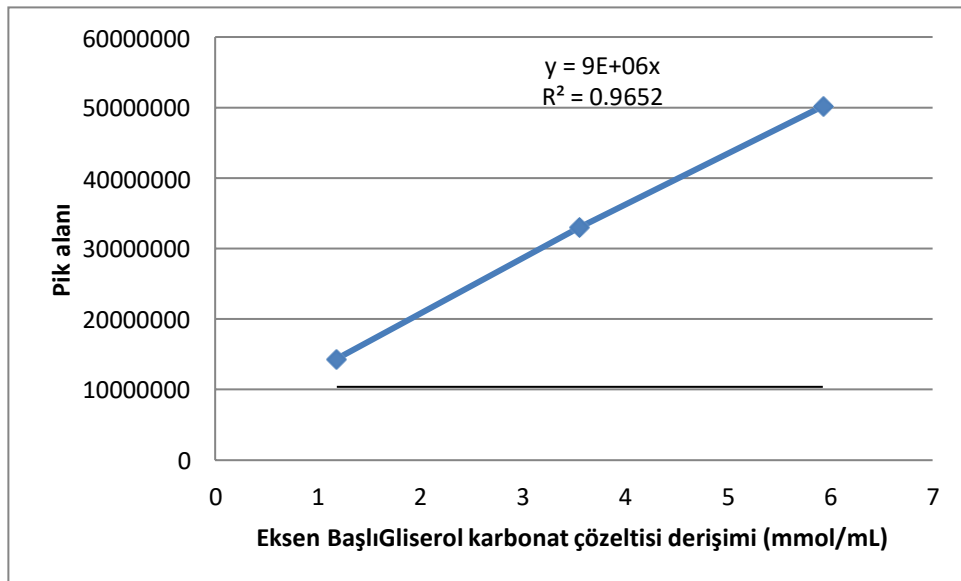
#	Nanokatalizör	SEM-EDX	FTIR	XRD	N <sub>2</sub> adsorpsiyonu	DRIFTS
1	SA-2Ni-15ZIF	X	X	X	X	X
2	SA-5Ni-15ZIF	X	X	X	X	X
3	SA-8Ni-15ZIF	X	X	X	X	X
4	SA-2Ni-5ZIF	X	X	X	X	X
5	SA-5Ni-5ZIF	X	X	X	X	X
6	SA-8Ni-5ZIF	X	X	X	X	X
7	SA	X	X	X		



**Şekil 1.** Kolon sıcaklık programı

**Çizelge 2.** Kalibrasyon çözeltileri için alınan veriler

#	Tür	Yoğunluk (g/mL)	Molekül ağırlığı (g/mol)	Tür hacmi (µL)	Çözücü hacmi (µL)	Tür alıkonma süresi (dk)	Tür pik alanı
1	Gliserol	1.26	92.09	10	90	15.472	21839668.9
2				30	70	16.685	63092889.4
3				50	50	17.350	105696426.1
4	Gliserol karbonat	1.4	118.09	10	90	16.786	14378625.0
5				30	70	17.662	32964883.5
6				50	50	18.188	50165413.7

**Şekil 2.** Gliserol için kalibrasyon grafiği**Şekil 3.** Gliserol karbonat için kalibrasyon grafiği

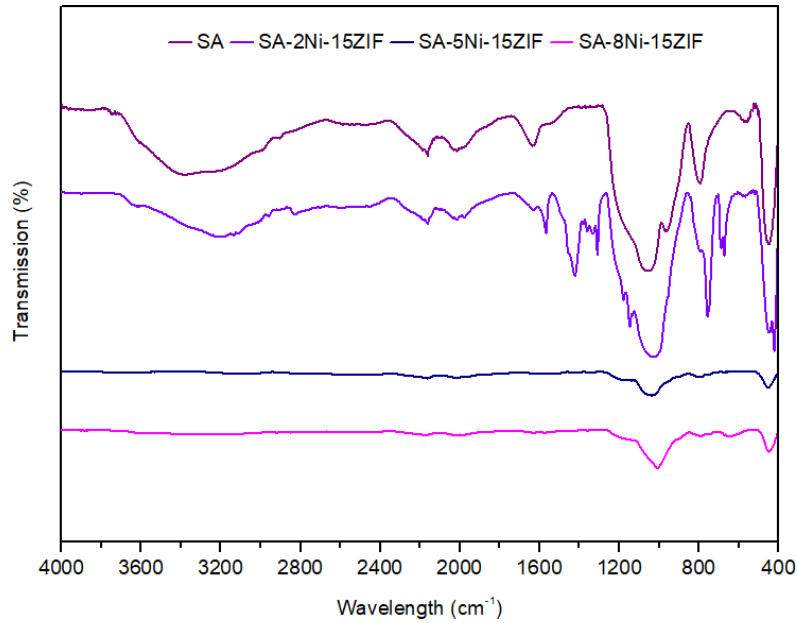
### 3- SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

#### 3.1. FTIR

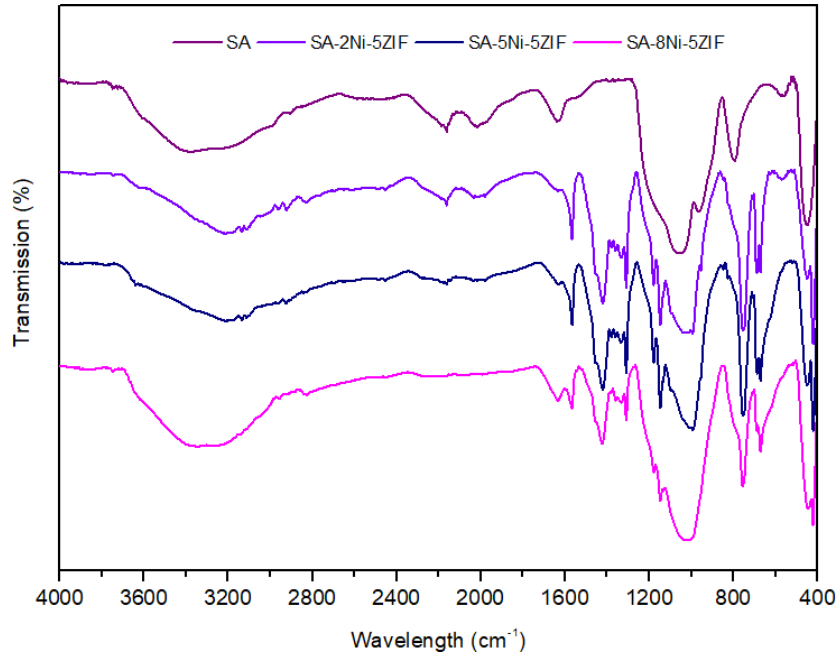
Farklı oranlarda metal yüklemenin (kütlece %2,5,8) etkisinin katalizörlerin kimyasal bağ ve yapıları üzerine etkisinin gözlenmesi amaçlanmıştır. Buna göre aerogel katalizörler, metal yüklü aerogel/ZIF-8 kütle oranına göre (5 ya da 15) iki gruba ayrılmıştır. Şekil 1’de kütlece 15Metal yüklü Silika Aerogel/ZIF-8 oranında katalizördeki FTIR piklerine bakıldığında kalsine edilmiş saf silika aerogel ile ZIF-8 ve Nikel metali yüklü SA-2Ni-15ZIF katalizör arasında bariz farklılıklar görülmüştür. Ayrıca, katalizördeki metal miktarının %5 ve üzerinde arttırılması sonucunda yapının yüksek oranda değiştiği söylenebilir. Şekil 4 ve 5’te işaretlenmiş olan, hava ortamında kalsine edilmiş, TEOS kaynaklı SA için  $2880-3600\text{cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığında merkezlenen geniş bant birbirine hidrojen bağı ile bağlanmış su molekülleri ile yüzeydeki silanol (SiO-H) moleküllerinin su ile oluşturduğu hidrojen bağından kaynaklı O-H gerilme bandına tekabül eder.  $1590-1740\text{ cm}^{-1}$  aralığında uzanan geniş bant ise adsorplanan su molekülleri için deformasyon titreşimine karşılık gelir. Bu durum silika aerogelin hidrofilik yapıda olduğunu gösterir, çünkü yüzeydeki silanol grupları suyu adsorplamıştır.  $1278-994\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen bant ise yoğun olarak silika ağ örgüsünün oluştuğunu ispatlar niteliktedir. Çünkü burada her iki silisyum atomu oksijen köprüsü ile birbirine bağlanmıştır (Si-O-Si antisimetrik gerilme titreşimi).  $1020-960\text{cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığında gözlenen Si-O gerilme bandı titreşimi ise silanol gruplarından (Si-OH) kaynaklıdır. Diğer yandan,  $850\text{ cm}^{-1}$  civarında merkezlenen pik ise Si-O-Si simetrik gerilme titreşimini temsil eder. Bu pikin bükülmesi ise  $495-400\text{cm}^{-1}$  aralığındagörülür (O-Si-O deformasyon titreşimi).  $540-513\text{cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığında merkezlenen düşük enerjili bant ise silika (SiO<sub>2</sub>) ağ örgüsündeki bozulmalardan kaynaklı Si-O deformasyon titreşimidir [12]. Yapıya Nikel ve ZIF-8’in katılması SA’nın FTIR spektrumunda değişikliklere yol açmıştır. SA-2Ni-15ZIF deseninde,  $714-672\text{cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığında gözlenen küçük pik, Si-O-Ni titreşimini temsil eder [13].  $448-416\text{ cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığında gözlenen küçük pik ise nikel filosilikat bağının oluşumu (Si-O-Ni) ile ilişkilendirilebilir [14].  $1476-1386\text{cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığında merkezlenmiş pikile  $1386-1314\text{ cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığında merkezlenmiş şiddetli titreşimler sırasıyla C=N gerilmesi ve tüm imidazol halkasının gerilmesiyle ilişkilendirilebilir. Yaklaşık  $420\text{ cm}^{-1}$  dalgaboyunu merkezlemiş bant Zn-N gerilmesini temsil eder. Yani Zn atomları imidazol bağlayıcıdaki N atomları ile biraraya gelmiştir. Bu durum, ZIF-8 oluşumunu doğrular [15]. Ayrıca literatürde tanımlanmamış iki pik Silika aerogele, ZIF-8 ile Nikel

yüklemesi sonucu ortaya çıkmıştır. Bu piklerin tepe noktaları  $1188-1133\text{cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığında bulunmaktadır. Aynı oranda ZIF-8 yüklenmiş katalizörler karşılaştırıldığında (SA-2Ni-15ZIF, SA-5Ni-15ZIF, SA-8Ni-15ZIF), silika aerojeldeki yüklenen metal yüzdesinin artışı sonucu katalizörün yapısal özelliklerini kaybettiği görülmektedir. Örneğin,  $2880-3600\text{cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığında merkezlenen ve yapının hidrofilik olduğunu gösteren geniş bant, tamamen ortadan kaybolmuştur [16]. SA-5Ni-15ZIF ve SA-8Ni-15ZIF için geçerli yapısal bağlanmalar yalnızca iki pike indirgenmiştir. Bunlardan birisi olan  $1278-994\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığındaki geniş bant silika yapısının hala muhafaza edildiğini gösterir.

Diğer yandan, Şekil 5'te katalizörün yapısındaki ZIF-8 oranının artırıldığı durumda FTIR desenleri sergilenmiştir. Bu durumda ise katalizördeki farklı metal yükleme oranlarının artırılmasının katalitik yapıda çok ciddi bir değişikliğe yol açmadığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, yapı hidrofilik özelliğini muhafaza etmektedir.



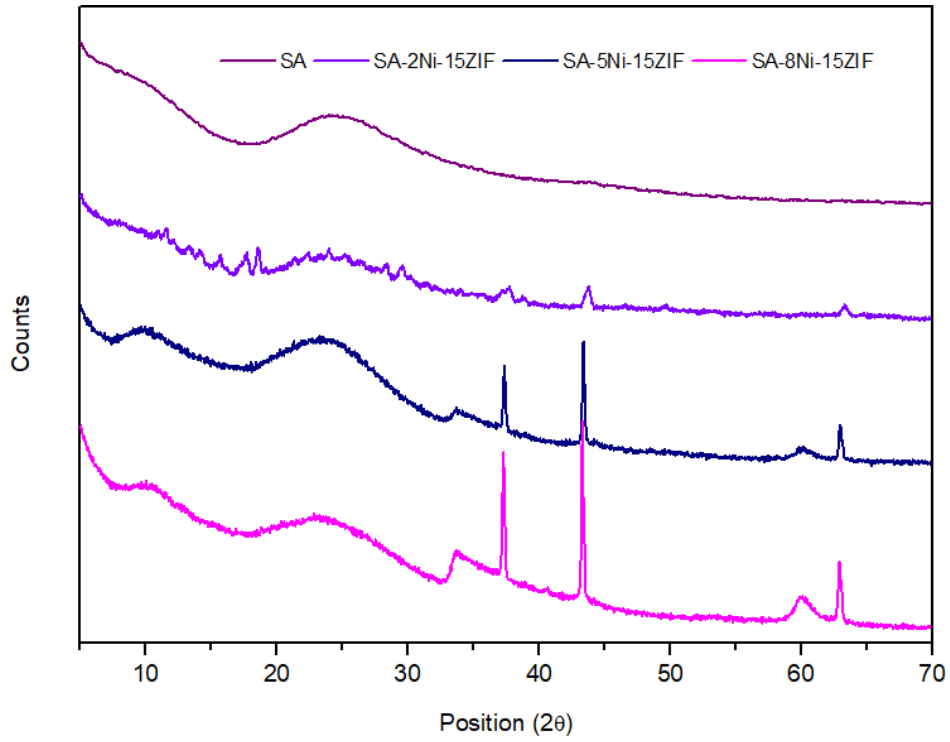
**Şekil 4.** Kütlece 15 Metal yüklü Silika Aerojel/ZIF-8 oranında katalizördeki metal miktarının etkisinin FTIR spektrumu ile gözlemesi



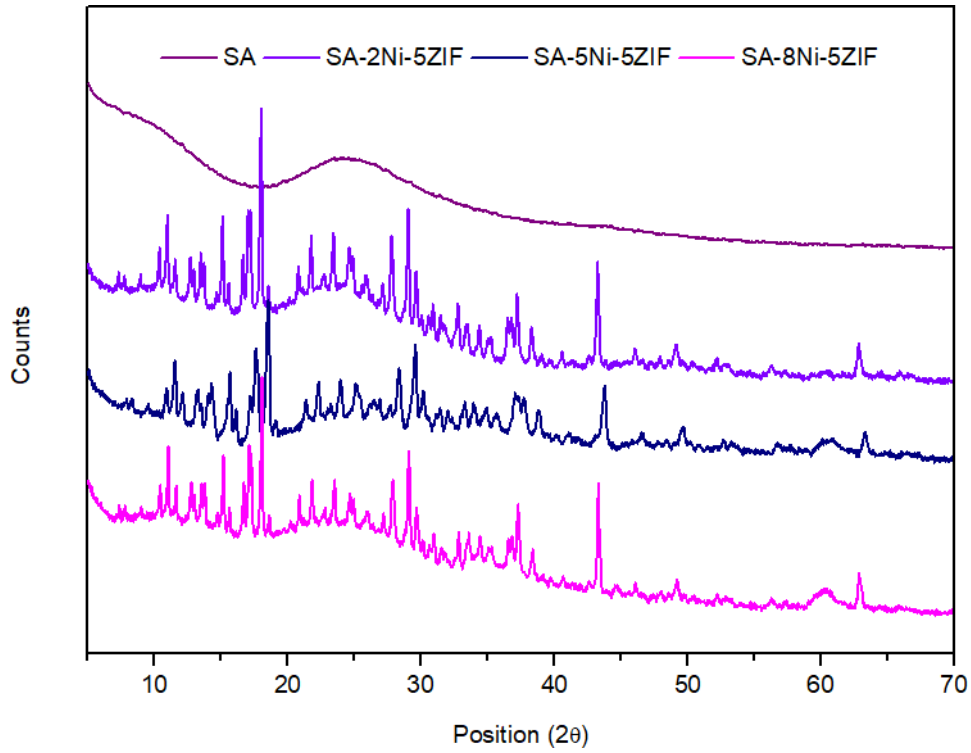
**Şekil 5.** Kütlice 5 Metal yüklü Silika Aerojel/ZIF-8 oranında katalizördeki metal miktarının etkisinin FTIR spektrumu ile gözlemesi

### 3.2. XRD

Şekil 6 ve 7’de Silika aerojel-ZIF-8-Nikel katalizöre ait XRD desenleri paylaşılmıştır. Silika aerojel yapısında  $23^\circ$ ’de gözlenen pik amorf silika yapısını kanıtlar. Bu amorf yapı SA-5Ni-15ZIF ve SA-8Ni-15ZIF’te de net olarak kendini göstermiştir [17]. Şekil 5 ve 6’da SA harici diğer tüm katalizörlerde net olarak gözlenen 3 keskin pik nikelin oksit kristal halinde malzemelerde oluştuğunu kanıtlar. Bu 3 pik kübik nikel oksite aittir [18].



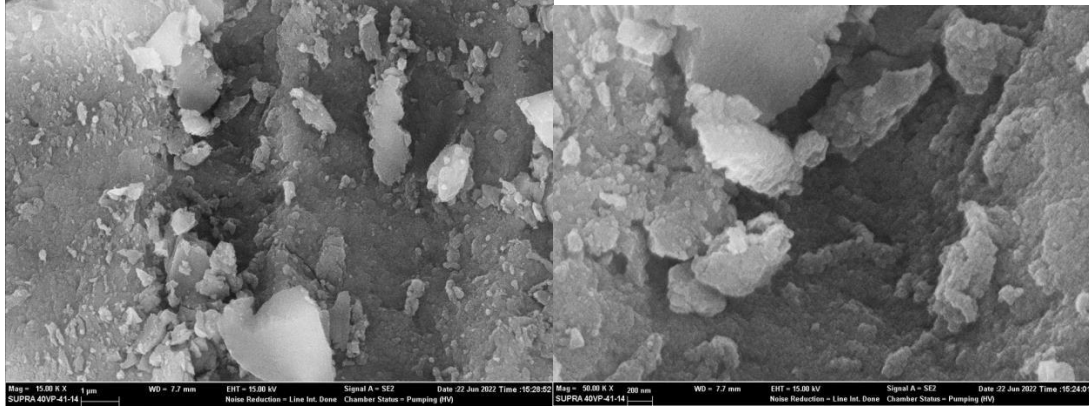
**Şekil 6.** Kütlece 15 Metal yüklü Silika Aerojel/ZIF-8 oranında katalizördeki metal miktarının etkisinin XRD spektrumu ile gözlemesi



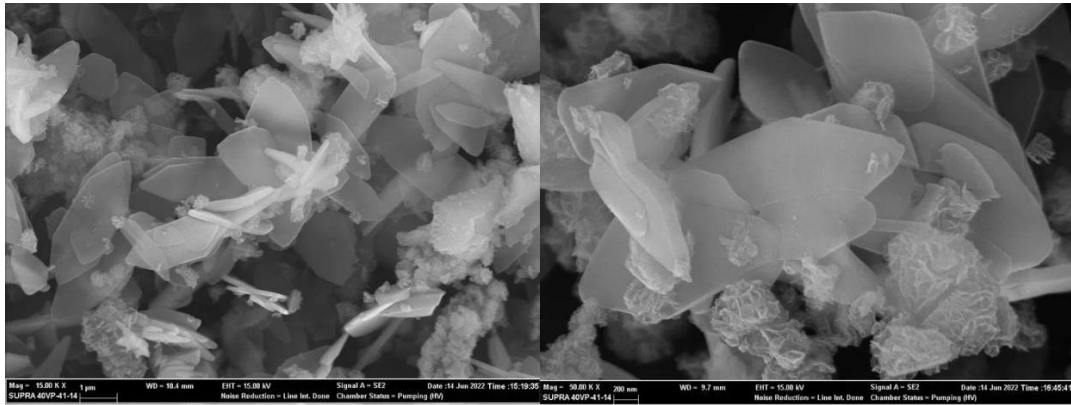
**Şekil 7.** Kütlece 5 Metal yüklü Silika Aerojel/ZIF-8 oranında katalizördeki metal miktarının etkisinin XRD spektrumu ile gözlemesi

### 3.3 SEM-EDX

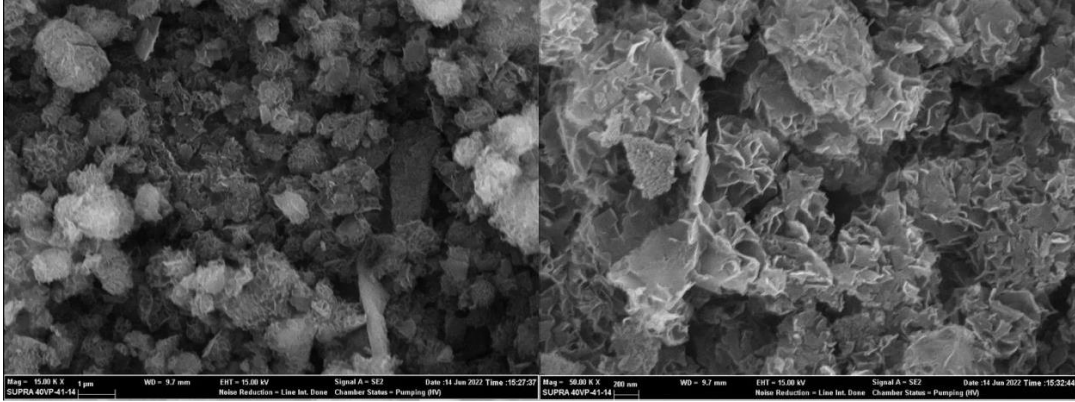
Nanokatalizörler 50 000 ve 15 000 büyütme altında gözlenmiştir. Tüm ZIF-8 ve Nikel yüklü Silika aerojellerin görüntüleme işlemi tamamlanmış olup sonuçlar Şekil 8-14 arasında sunulmuştur. Buna göre, ZIF-8 ile neredeyse aynı özelliklere sahip ZIF-L'nin yaprak şeklinde görüntüsü gözlenmiştir. ZIFler kendi aralarında tersinir faz dönüşümleri geçirebilirler, dolayısıyla ZIF-8 sentezlenirken ZIF-L'nin oluşumu beklenen bir durumdur [19]. Bununla birlikte aynı miktardaki katalizörde Nikel oranının artışı ile birlikte ZIF oranı azaldığından Şekil 9'dan 11'e yaprak görüntüsünün azaldığı gözlenebilir. Nihai durumda aynı miktarda katalizörde ZIF oranının artması ile yani metal yüklü silika aerjel/ZIF oranının 15'ten 5'e düşürülmesi ile katalizörlerdeki yaprak görüntüsünün daha kalıcı hale geldiği gözlenebilir (Şekil 12-14).



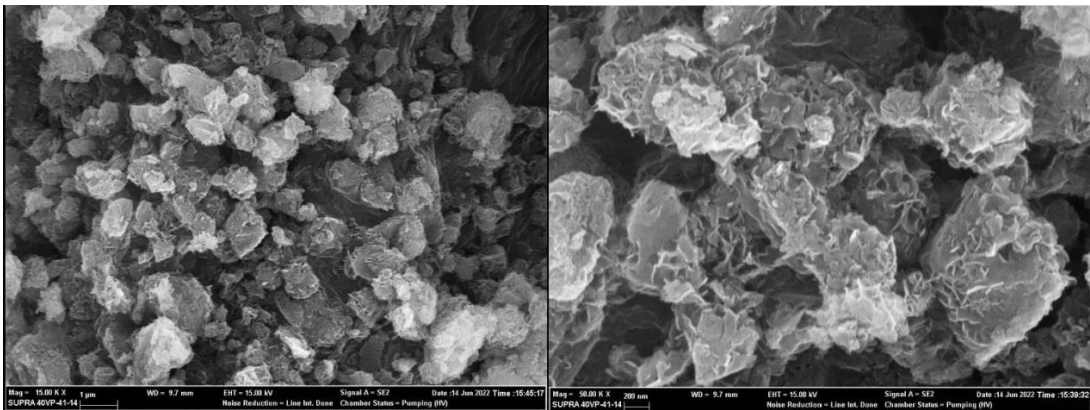
Şekil 8. SA için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü



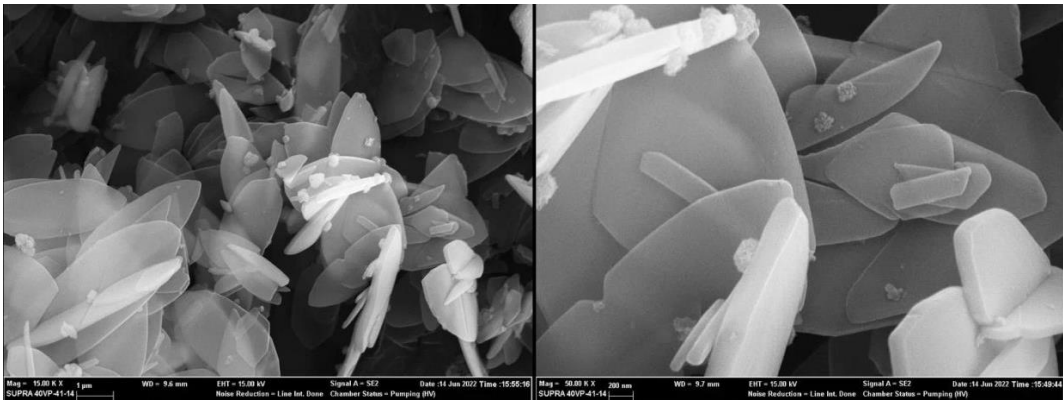
Şekil 9. Si-2Ni-15ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü



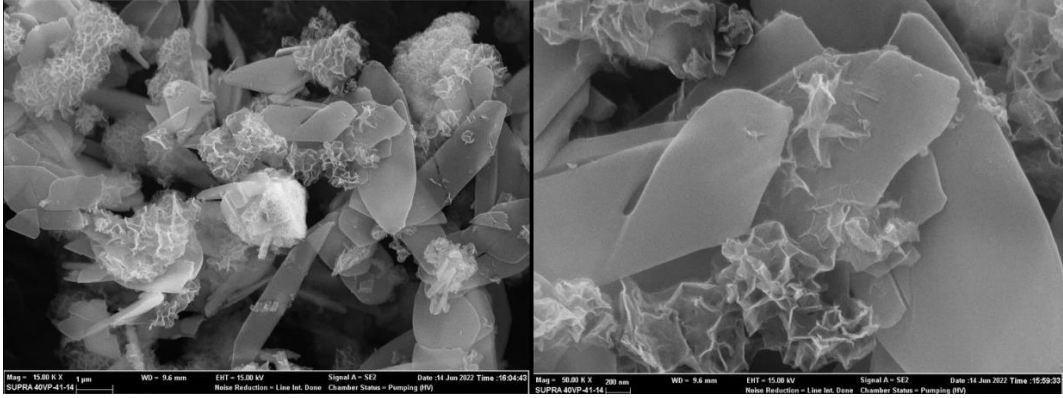
Şekil 10. Si-5Ni-15ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü



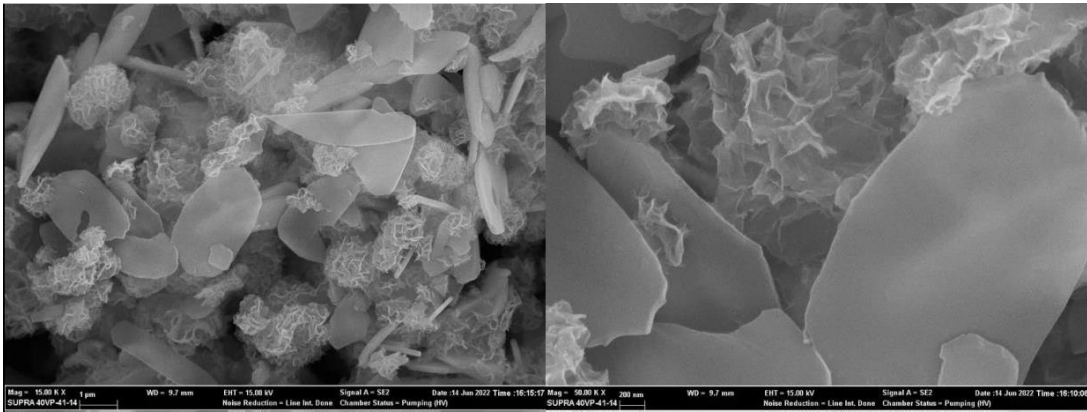
Şekil 11. Si-8Ni-15ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü



Şekil 12. Si-2Ni-5ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü

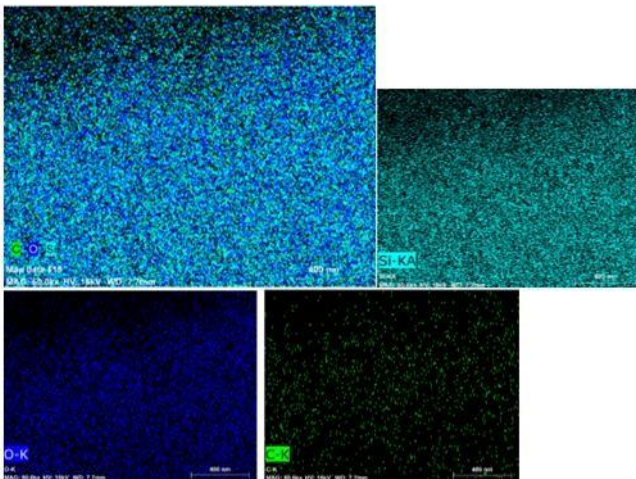


Şekil 13. Si-5Ni-5ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü

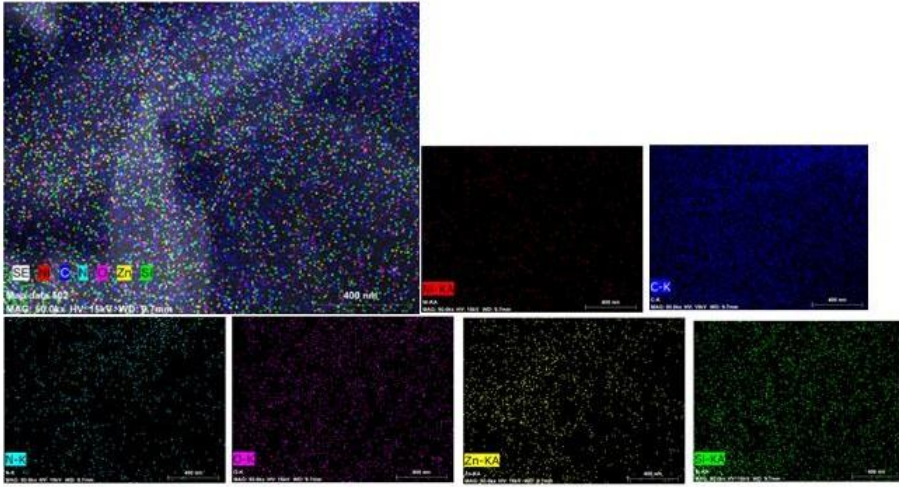


Şekil 14. Si-8Ni-5ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü

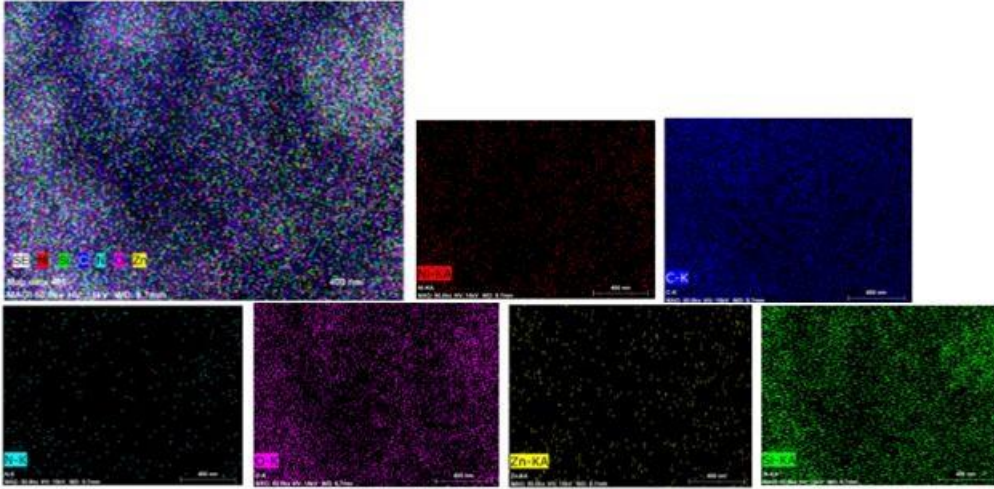
ZIF-8 ve Nikel yüklü Silika aerojellere ait EDX mapping ile nanokatalizörlerdeki elementlerin dağılımları Şekil 15-21’de sunulmuştur. Buna göre katalizörde beklenen elementlerin homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. Nanokatalizörlerin EDX element kütlece bileşimleri Şekil 22-28 arasında görülebilir. Nikel ya da ZIF-8 miktarının artışına paralel olarak Zn ve Nikel miktarları beklenildiği gibi artış göstermiştir.



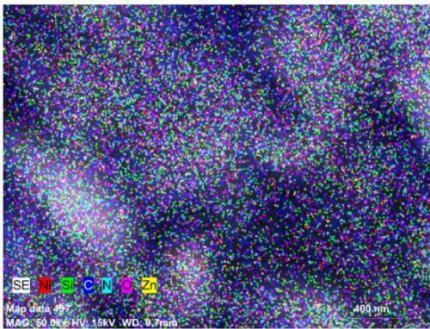
**Şekil 15.** SA için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



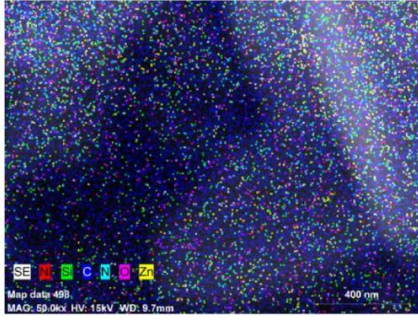
**Şekil 16.** Si-2Ni-15ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



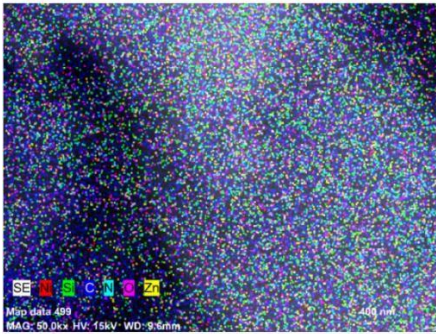
**Şekil 17.** Si-5Ni-15ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



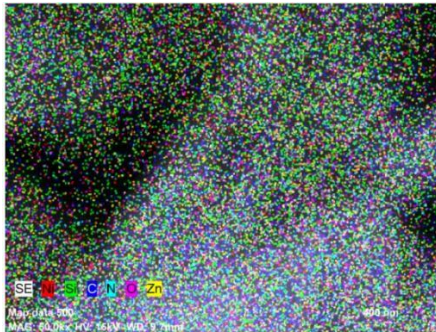
**Şekil 18.** Si-8Ni-15ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



Şekil 19. Si-2Ni-5ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



Şekil 20. Si-5Ni-5ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



Şekil 21. Si-8Ni-5ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü

Spectrum: 2037

Element	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Silicon	K-series	36.41	55.39	40.35	1.58
Oxygen	K-series	25.31	38.50	49.24	4.29
Carbon	K-series	4.02	6.11	10.41	1.84
Total:		65.75	100.00	100.00	

Şekil 22. SA için EDX elementel bileşim

Spectrum: 1961

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	45.51	46.73	60.45	7.19
Oxygen	K-series	20.03	20.57	19.98	3.89
Nitrogen	K-series	11.20	11.50	12.75	3.29
Zinc	K-series	13.62	13.98	3.32	0.88
Silicon	K-series	5.38	5.52	3.05	0.28
Nickel	K-series	1.65	1.70	0.45	0.19
Total:		97.39	100.00	100.00	

Şekil 23. Si-2Ni-15ZIF için EDX elementel bileşim

Spectrum: 1963

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	53.99	65.02	76.15	7.96
Oxygen	K-series	17.84	21.48	18.89	3.66
Nickel	K-series	3.90	4.70	1.13	0.32
Silicon	K-series	2.36	2.85	1.43	0.15
Zinc	K-series	3.75	4.52	0.97	0.42
Nitrogen	K-series	1.19	1.44	1.44	0.97
Total:		83.04	100.00	100.00	

Şekil 24. Si-5Ni-15ZIF için EDX elementel bileşim

Spectrum: 1964

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	47.03	52.17	66.39	7.27
Oxygen	K-series	23.72	26.31	25.14	4.30
Nickel	K-series	6.80	7.55	1.97	0.43
Silicon	K-series	4.12	4.57	2.49	0.23
Zinc	K-series	6.58	7.30	1.71	0.56
Nitrogen	K-series	1.91	2.12	2.31	1.13
Total:		90.16	100.00	100.00	

Şekil 25. Si-8Ni-15ZIF için EDX elementel bileşim

Spectrum: 1965

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	58.87	68.16	78.50	8.51
Nitrogen	K-series	10.64	12.31	12.16	3.65
Zinc	K-series	9.54	11.04	2.34	0.72
Oxygen	K-series	6.72	7.78	6.73	1.99
Silicon	K-series	0.38	0.44	0.22	0.06
Nickel	K-series	0.23	0.26	0.06	0.08
Total:		86.37	100.00	100.00	

Şekil 26. Si-2Ni-5ZIF için EDX elementel bileşim

Spectrum: 1968

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	64.78	55.88	68.42	9.26
Oxygen	K-series	16.96	14.63	13.45	3.51
Nitrogen	K-series	15.30	13.20	13.86	4.15
Zinc	K-series	14.20	12.25	2.76	0.89
Silicon	K-series	2.15	1.86	0.97	0.14
Nickel	K-series	2.53	2.18	0.55	0.23
Total:		115.93	100.00	100.00	

Şekil 27. Si-5Ni-5ZIF için EDX elementel bileşim

Spectrum: 1970

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	40.05	38.90	58.04	6.90
Zinc	K-series	22.75	22.10	6.05	1.27
Oxygen	K-series	16.95	16.47	18.44	3.43
Nitrogen	K-series	9.42	9.15	11.71	2.94
Nickel	K-series	8.60	8.35	2.55	0.50
Silicon	K-series	5.18	5.03	3.21	0.28
Total:		102.95	100.00	100.00	

Şekil 28. Si-8Ni-5ZIF için EDX elementel bileşim

### 3.4 Gaz Kromatografi

Analiz için sıvı üründen 10 µL alınıp 1 mL DMF ile seyreltilmiştir. Gliserol dönüşümü, gliserol karbonat seçiciliği ve verimi için Ek kısmında örnek hesap verilmiştir. Çizelge 3’de değişen sıcaklık ile ürün karışımındaki gliserol ve gliserol karbonat pik alanlarının değişimi sunulmuştur. Katalizörsüz olarak da 75 °C’de reaksiyon yürütülmüş olup bu durumda gliserol 13.896 alıkonma süresinde çıkmıştır. Gliserolün pik alanı 4154048.7 kadardır. Gliserol karbonat bu koşullarda 14.674 alıkonma süresinde çıkmış olup pik alanı 87997.7 olarak saptanmıştır. Katalitik ve katalitik olmayan reaksiyon verilerinin karşılaştırılması Çizelge 4’te sunulmuştur. Sıcaklık değişimi sonucu alınan kromatogramlara Şekil 7a-11a aralığında Ek kısmında ulaşılabilir. Girdideki Gliserol/Asetonitril oranı literatürde bu reaksiyon için test edilen bir başka parametredir.

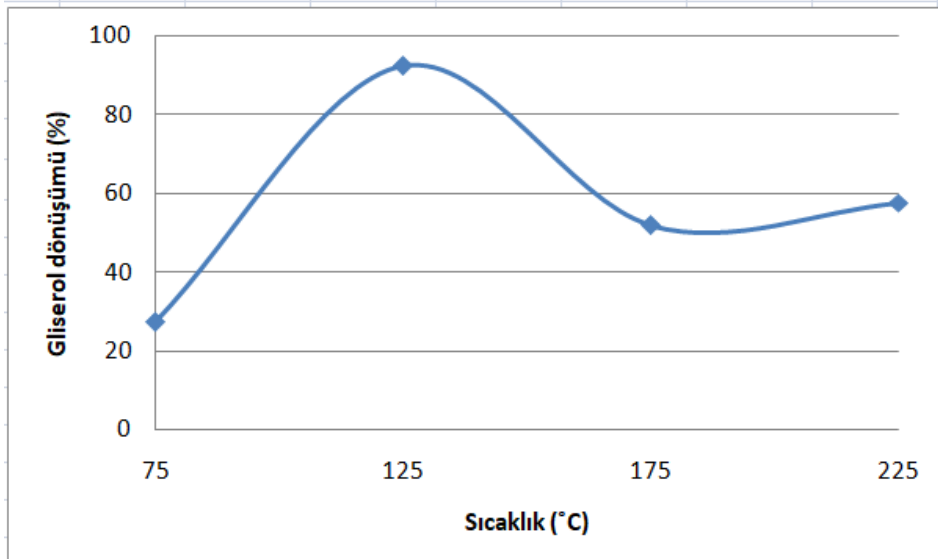
75 °C’de katalizörsüz koşul ile karşılaştırıldığında SA-8Ni-5ZIF katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonda dönüşüm, seçicilik ve verim değerlerinde artış olmuştur. Sıcaklık ile gliserol dönüşümü 125 °C sonrasında azalma eğilimi göstermektedir. En yüksek dönüşüm değeri 125 °C’de alınmış olup değeri %98,84 olarak bulunmuştur (Şekil 29). Şekil 30’da görüldüğü üzere artan sıcaklık seçicilik ve verimi doğru orantılı olarak etkilemiştir. Ancak literatürde gliserolün karbonilasyonu ile gliserol karbonat eldesi için 200 °C üzeri sıcaklıklar tercih edilmemektedir. Yine de laboratuvar koşullarında 275 °C sıcaklığa çıkılması denenmiş ancak ürün katılaşmaya başladığı için analizlenememiştir. En yüksek seçicilik ve verim yüzdeleri 225 °C’de alınmış olup sırasıyla 4,04 ve 3,77 olarak saptanmıştır. Literatürde de düşük verim ve seçicilik iyileştirilmeye çalışılmaktadır. Bu değerlerin düşük kalması CO<sub>2</sub>’in reaksiyona girme eğiliminin düşük olması, sentezlenen katalizörün asidik nitelikli olması, katalizör miktarının yetersiz kalmasından kaynaklı olabilir. Ayrıca farklı Nikel ve ZIF-8 içeriğine sahip henüz test edilmemiş katalizörlerin de reaksiyonda daha yüksek seçicilik ve verim değerlerine ulaşılmasına yardımcı olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

**Çizelge 3.** Sıcaklık ile gliserol ve gliserol karbonat için değişen pik alanları (100/30 besleme, 2 saat, 0.3 g katalizör)

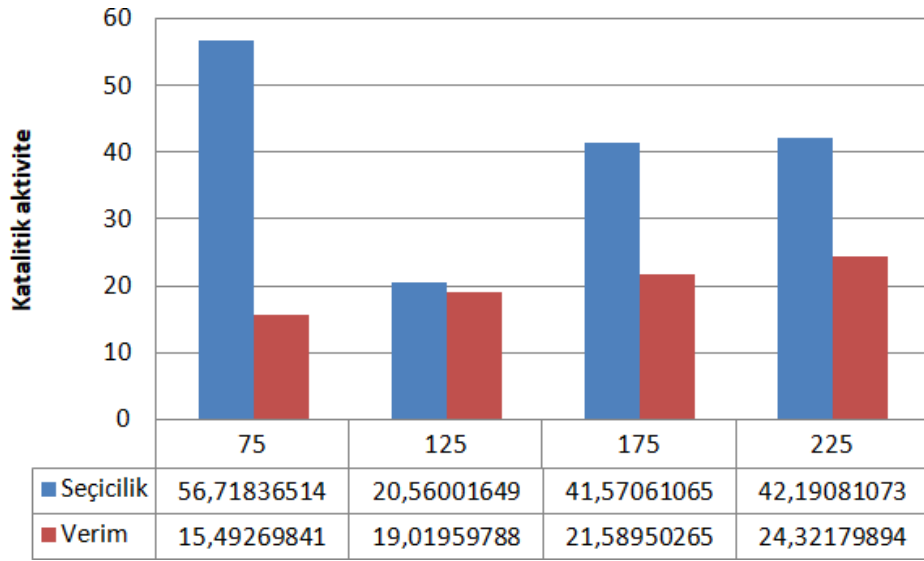
Tür	Sıcaklık (°C)	Tür alıkonma süresi (dk)	Tür pik alanı	Derişim (M)	Dönüşüm	Seçicilik	Verim
Gliserol	75	13.679	3052764.3	0,152638	27,31514	-	-
	125	12.193	314676.7	0,015734	92,5077	-	-
	175	13.338	2018749.6	0,100937	51,93453	-	-
	225	13.467	1778819.8	0,088941	57,64715	-	-
Gliserol karbonat	75	14.620	292812.0	0,032535	-	56,71837	15,4927
	125	13.931	359470.4	0,039941	-	20,56002	19,0196
	175	14.479	408041.6	0,045338	-	41,57061	21,5895
	225	14.527	459682.0	0,051076	-	42,19081	24,3218

**Çizelge 4.** Katalitik ve katalitik olmayan koşulların karşılaştırılması (75°C, 5 bar CO<sub>2</sub>, 300 rpm)

Koşul	Dönüşüm	Seçicilik	Verim
Katalitik	27,3	56,7	15,5
Katalizörsüz	1,1	0	0



**Şekil 29.** Sıcaklık ile gliserol yüzde dönüşümünün değişimi

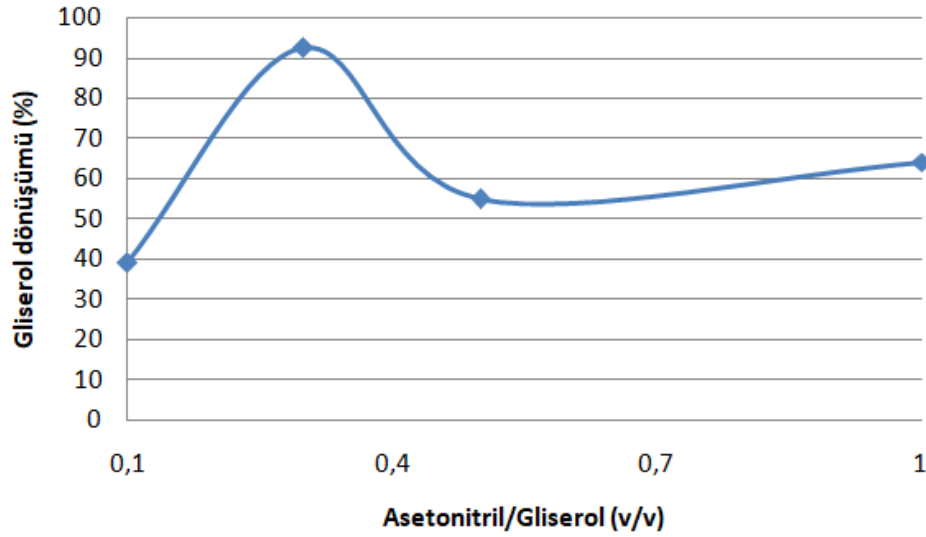


**Şekil 30.** Sıcaklık ile gliserol karbonat yüzde verim ve seçiciliğinin değişimi

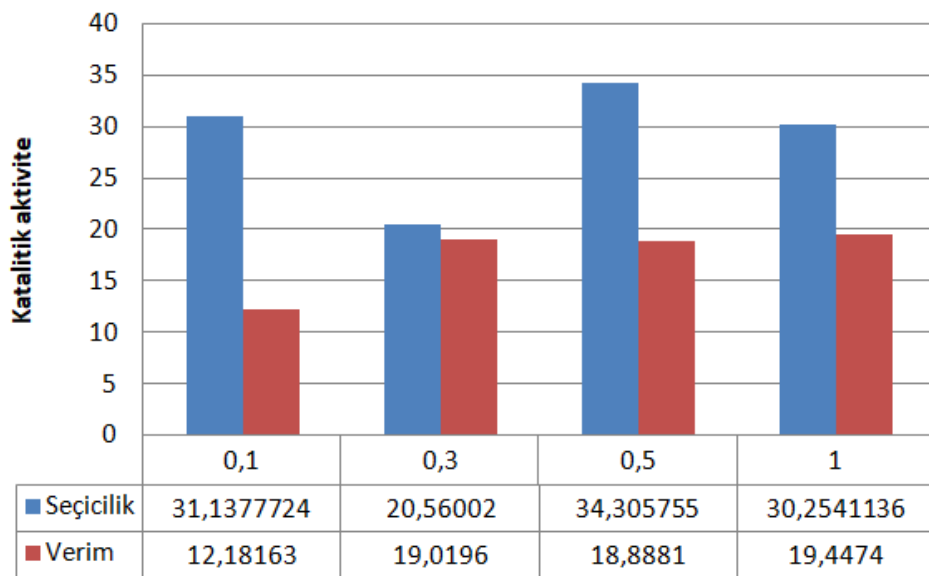
Reaksiyon karışımında bulunan asetonitril miktarının gliserol dönüşümü, gliserol karbonat seçiciliği ve verimi üzerine etkisi Şekil 31 ve 32’de görülebilir. İlgili pik alanları Çizelge 5’te sunulmuştur. Buna göre asetonitril/gliserol hacimce oranının 0,3’ten 0,5’e çıkarılmasının dönüşüm değerini azalttığı görülmektedir. Daha da artan besleme yüzdesi ise reaksiyon dönüşümünü değiştirmemektedir. Bu durum literatür verisiyle uyumaktadır. Çünkü sıcaklık denemelerinde en uygun değer varsayılan başlangıç asetonitril/gliserol oranı 0,3 olarak seçilmiştir. Ayrıca gliserol karbonat verimi için 0,3’lük besleme oranı yeterlidir. Daha yüksek hacimce oranlarda verimde değişim olmamaktadır. açısından bu değer artırılması olumsuz etki yaratmaktadır. Seçicilik açısından bakıldığında asetonitril/gliserol hacimce oranının 0,5 olması en uygundur denilebilir.

**Çizelge 5.** Besleme oranı ile gliserol ve gliserol karbonat için değişen pik alanları (125° C, 2 saat, 0.3 g katalizör)

Tür	Asetonitril/ Gliserol (v/v)	Tür pik alanı	Derişim (M)	Dönüşüm	Seçicilik	Verim
Gliserol	0,1	2556888,1	0,127844	39,12171	-	-
	0,3	314676,7	0,015734	92,5077	-	-
	0,5	1887560,0	0,094378	55,0581	-	-
	1	1500232,7	0,075012	64,28017	-	-
Gliserol karbonat	0,1	230232,8	0,025581	-	31,1377724	12,18163
	0,3	359470,4	0,039941	-	20,56002	19,0196
	0,5	356985,0	0,039665	-	34,305755	18,8881
	1	367555,8	0,04084	-	30,2541136	19,4474



**Şekil 31.** Asetonitril miktarının gliserol yüzde dönüşümüne etkisi

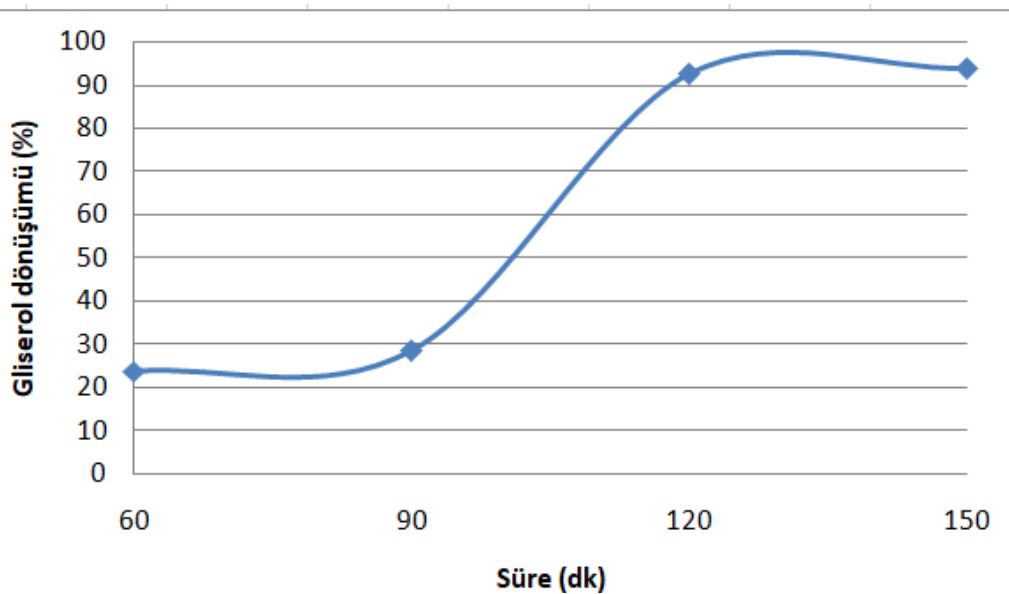


**Şekil 32.** Asetonitril miktarı ile gliserol karbonat yüzde verim ve seçiciliğinin değişimi

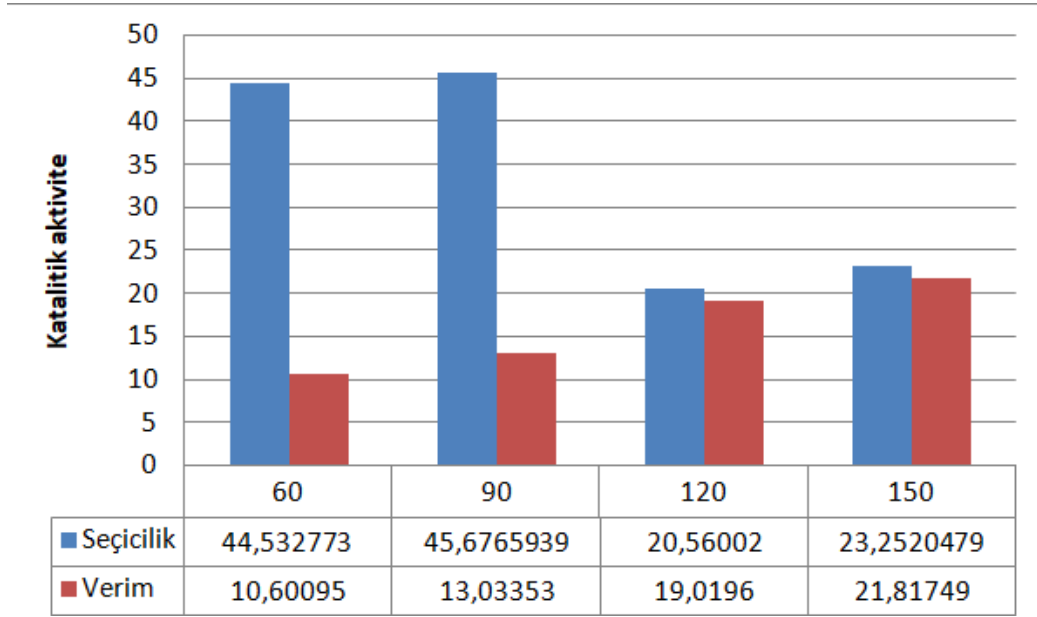
Reaksiyon süresinin gliserol dönüşümü, gliserol karbonat seçiciliği ve verimi üzerine etkisi Şekil 33 ve 34'te görülebilir. İlgili pik alanları ve şekillere ait kesin değerler Çizelge 6'da sunulmuştur. Buna göre, dönüşümün en yüksek değerine ulaşılması için 2 saat reaksiyon süresi yeterlidir. 2 saatin üzerinde dönüşüm değerinin değişmemesi de bu görüşü destekler. Ancak, reaksiyon süresinin 90 dakikanın üzerine çıkarılması durumunda gliserol karbonat seçiciliğinin yarı yarıya düşmesi bir dezavantajdır. Verim değerini maksimumda almak için tıpkı dönüşümde olduğu gibi 120 dk reaksiyon süresinde çalışmak yeterlidir.

**Çizelge 6.** Süre ile gliserol ve gliserol karbonat için değişen pik alanları Besleme oranı ile gliserol ve gliserol karbonat için değişen pik alanları (125° C, 100/30 besleme oranı, 0.3 g katalizör)

Tür	Süre (dk)	Tür pik alanı	Derişim (M)	Dönüşüm	Seçicilik	Verim
Gliserol	60	3200197,5	0,16001	23,80482	-	-
	90	3001555,9	0,150078	28,53438	-	-
	120	314676,7	0,015734	92,5077	-	-
	150	259123,7	0,012956	93,83039	-	-
Gliserol karbonat	60	200357,9	0,022262	-	44,532773	10,60095
	90	246333,8	0,02737	-	45,6765939	13,03353
	120	359470,4	0,039941	-	20,56002	19,0196
	150	412350,5	0,045817	-	23,2520479	21,81749



**Şekil 33.** Reaksiyon süresinin gliserol yüzde dönüşümüne etkisi

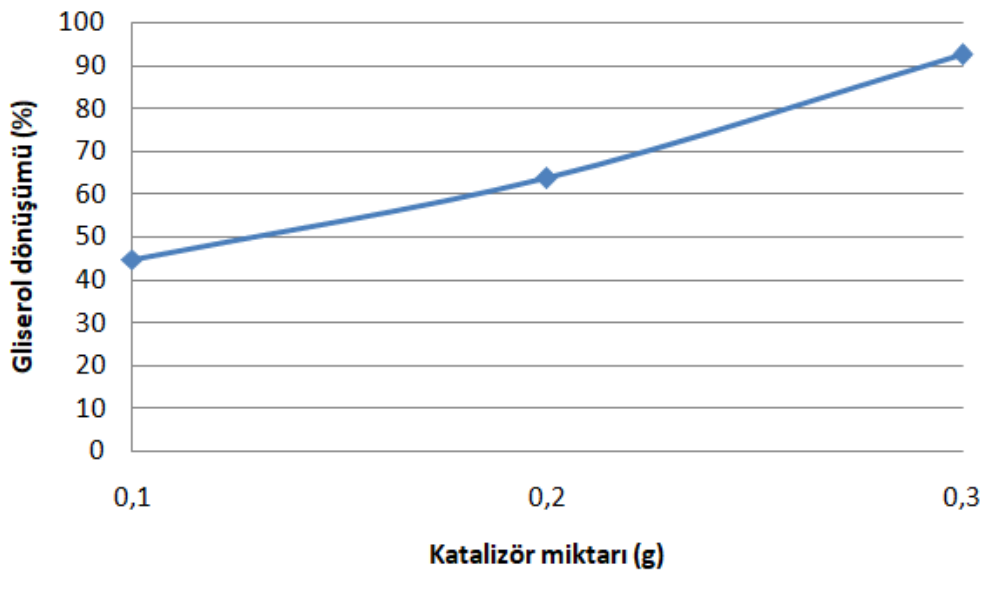


**Şekil 34.** Reaksiyon süresinin gliserol karbonat yüzde verim ve seçiciliğine etkisi

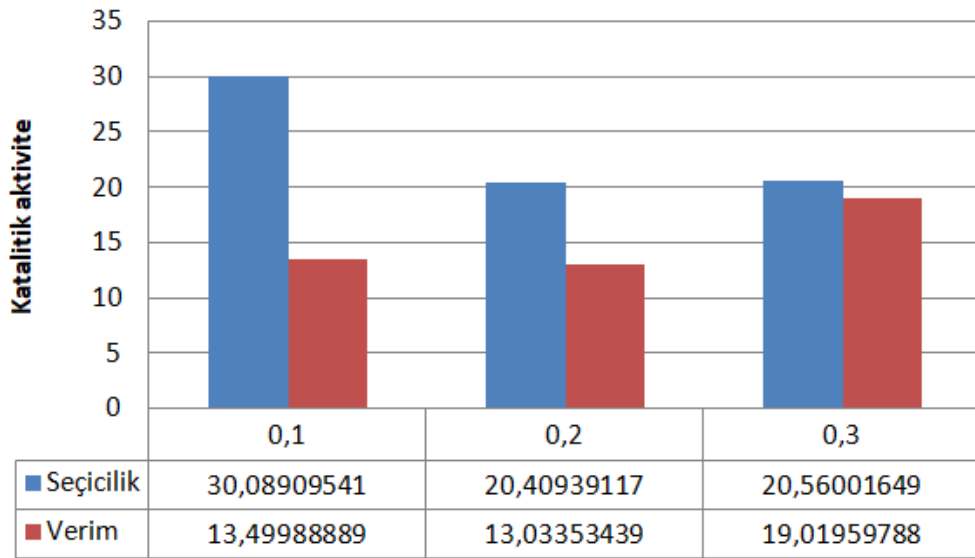
Reaksiyonda kullanılan katalizörün miktarının gliserol dönüşümü, gliserol karbonat seçiciliği ve verimi üzerine etkisi Şekil 35 ve 36’da görülebilir. İlgili pik alanları Çizelge 7’de sunulmuştur. Buna göre, katalizör miktarının artırılması dönüşüm değeri üzerinde olumlu etki yaratmaktadır. Katalizör miktarının daha da artırılması dönüşümü arttırabilir. Ancak sentezlenen katalizörler pahalı kimyasallar kullanılarak üretilmekte olduğundan henüz böyle bir deneme yapılamamıştır. Gliserol karbonat seçiciliği 0,1 g katalizör kullanıldığında, gliserol karbonat verimi ise 0,3 g katalizör kullanıldığında en yüksek değerine ulaşır.

**Çizelge 7.** Katalizör miktarı ile gliserol ve gliserol karbonat için değişen pik alanları (125° C, 100/30 besleme oranı, 120 dk reaksiyon süresi)

Tür	Katalizör miktarı (g)	Tür pik alanı	Derişim (M)	Dönüşüm	Seçicilik	Verim
Gliserol	0,1	2315611,9	0,115781	44,86638	-	-
	0,2	1517860,0	0,075893	63,86048	-	-
	0,3	314676,7	0,015734	92,5077	-	-
Gliserol karbonat	0,1	255147,9	0,02835	-	30,0890954	13,49989
	0,2	246333,8	0,02737	-	20,4093912	13,03353
	0,3	359470,4	0,039941	-	20,5600165	19,0196



Şekil 35. Katalizör miktarının gliserol yüzde dönüşümüne etkisi



Şekil 36. Katalizör miktarının gliserol karbonat yüzde verim ve seçiciliğine etkisi

#### 4- SONUÇ

Gliserolün CO<sub>2</sub> ile doğrudan karbonilasyonu yoluyla propilen karbonat gibi bir halkalı karbonat olan gliserol karbonat üretimi gerçekleştirilmiştir. Gliserol karbonat, yenilenebilir bir kimyasal olan gliserolden üretildiği için halkalı karbonatlar arasında en sürdürülebilir olandır. Propilen karbonat sentezinde ise petrol türevi olan propilen oksit kullanılmaktadır. Her iki halkalı karbonat da sentezi için karbon dioksit reaktantına

ihtiyaç duysa da eş-reaktantlarının niteliği noktasında ayrılırlar. Gliserolün karbonilasyonu ile gliserol karbonat sentezi reaksiyonu için Silika aerogel destekli Nikel ve bir MOF türü olan ZIF-8 yüklenmiş katalizör test edilmiştir. Katalizörler farklı Nikel ve ZIF-8 oranlarına sahiptir. Sonuç raporunda katalizörlerden bir tanesi ile sıcaklık, girdi oranının değişiminin, süre ve katalizör miktarının etkisi incelenmiştir. Reaksiyon sonucunda gliserol dönüşümünün oldukça yüksek olduğu ancak gliserol karbonat verim ve seçiciliğinin düşük kaldığı gözlenmiştir. Literatür incelendiğinde gliserol karbonat seçiciliği ve veriminin diğer çalışmalarda da düşük elde edilmiş olduğu görülebilir. Bu durumun katalizör miktarının azlığı ya da ortamdaki baz miktarının azlığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca seçiciliğin düşük kalma sebeplerinden biri de reaksiyon ortamına asetonitrilden kaynaklı olarak karışmış olan asetik asitin gliserol ile tepkimeye girmesi olabilir. Bu şekilde gliserol karbonat verimi düşerken, monoasetin, di ve tri asetin gibi gliserol türevleri artış gösteriyor olabilir. Sonuç olarak 125 °C sıcaklık, 100/30 gliserol/asetonitril oranı, 120 dk reaksiyon süresi ve 0,3 g katalizör miktarının gliserol dönüşümü açısından SA-8Ni-5ZIF katalizör için uygun reaksiyon koşulları olarak belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Ochoa-Gómez, J. R., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Ramirez-Lopez, C., & Belsué, M. (2012). A brief review on industrial alternatives for the manufacturing of glycerol carbonate, a green chemical. *Organic Process Research & Development*, 16(3), 389-399.
- [2] Lukato, S., Kasozi, G. N., Naziriwo, B., & Tebandeke, E. (2021). Glycerol carbonylation with CO<sub>2</sub> to form glycerol carbonate: A review of recent developments and challenges. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100199.
- [3] Sonnati, M. O., Amigoni, S., de Givenchy, E. P. T., Darmanin, T., Choulet, O., & Guittard, F. (2013). Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chemistry*, 15(2), 283-306.
- [4] Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Pinheiro, R. S., Batalha, M. O., & da Silva César, A. (2018). Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88, 109-122.
- [5] [https://www.trademap.org/Country\\_SelProduct.aspx?nvpm=1%7c%7c%7c%7c%7c1520%7c%7c%7c4%7c1%7c1%7c1%7c1%7c%7c2%7c1%7c1%7c1](https://www.trademap.org/Country_SelProduct.aspx?nvpm=1%7c%7c%7c%7c%7c1520%7c%7c%7c4%7c1%7c1%7c1%7c1%7c%7c2%7c1%7c1%7c1) (Erişim tarihi: 06.12.2023)
- [6] [https://www.trademap.org/Country\\_SelProduct.aspx?nvpm=1%7c%7c%7c%7c%7c1520%7c%7c%7c4%7c1%7c1%7c2%7c1%7c%7c2%7c1%7c1%7c1](https://www.trademap.org/Country_SelProduct.aspx?nvpm=1%7c%7c%7c%7c%7c1520%7c%7c%7c4%7c1%7c1%7c2%7c1%7c%7c2%7c1%7c1%7c1) (Erişim tarihi: 06.12.2023)

[7]

[https://www.trademap.org/Country\\_SelProduct.aspx?nvpm=1%7c%7c%7c%7c%7c3826%7c%7c%7c4%7c1%7c1%7c1%7c1%7c2%7c1%7c1%7c1](https://www.trademap.org/Country_SelProduct.aspx?nvpm=1%7c%7c%7c%7c%7c3826%7c%7c%7c4%7c1%7c1%7c1%7c1%7c2%7c1%7c1%7c1) (Erişim tarihi: 06.12.2023)

[8]

[https://www.trademap.org/Country\\_SelProduct.aspx?nvpm=1%7c%7c%7c%7c%7c3826%7c%7c%7c4%7c1%7c1%7c2%7c1%7c1%7c2%7c1%7c1%7c1](https://www.trademap.org/Country_SelProduct.aspx?nvpm=1%7c%7c%7c%7c%7c3826%7c%7c%7c4%7c1%7c1%7c2%7c1%7c1%7c2%7c1%7c1%7c1) (Erişim tarihi: 06.12.2023)

[9] Szóri, M., Giri, B. R., Wang, Z., Dawood, A. E., Viskolcz, B., & Farooq, A. (2018). Glycerol carbonate as a fuel additive for a sustainable future. *Sustainable Energy & Fuels*, 2(10), 2171-2178.

[10] Len, C., & Luque, R. (2014). Continuous flow transformations of glycerol to valuable products: an overview. *Sustainable Chemical Processes*, 2, 1-10.

[11] Christy, S., Noschese, A., Lomeli-Rodriguez, M., Greeves, N., & Lopez-Sanchez, J. A. (2018). Recent progress in the synthesis and applications of glycerol carbonate. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 14, 99-107.

[12] Al-Oweini, R., & El-Rassy, H. (2009). Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si (OR)<sub>4</sub> and R'' Si (OR')<sub>3</sub> precursors. *Journal of Molecular Structure*, 919(1-3), 140-145.

[13] Ye, R. P., Liao, L., Reina, T. R., Liu, J., Chevella, D., Jin, Y., ... & Liu, J. (2021). Engineering Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts for enhanced CO<sub>2</sub> methanation. *Fuel*, 285, 119151.

[14] Liao, L., Chen, L., Ye, R. P., Tang, X., & Liu, J. (2021). Robust nickel silicate catalysts with high Ni loading for CO<sub>2</sub> methanation. *Chemistry–An Asian Journal*, 16(6), 678-689.

[15] Kaur, H., Mohanta, G. C., Gupta, V., Kukkar, D., & Tyagi, S. (2017). Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 41, 106-112.

[16] Akti, F., & Balci, S. (2023). Silica xerogel and iron doped silica xerogel synthesis in presence of drying control chemical additives. *Materials Chemistry and Physics*, 127347.

[17] Huang, D., Guo, C., Zhang, M., & Shi, L. (2017). Characteristics of nanoporous silica aerogel under high temperature from 950° C to 1200° C. *Materials & Design*, 129, 82-90.

[18] Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., Yoshida, M., & Tomiyama, S. (2004). Addition of zirconia in Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for improvement of steam resistance. *Applied Catalysis A: General*, 273(1-2), 211-215.

[19] Deacon, A., Briquet, L., Malankowska, M. (2022). Understanding the ZIF-L to ZIF-8 transformation from fundamentals to fully costed kilogram-scale production. *Commun Chem* 5, 18.

## EK

Aşağıda ürün karışımı için yapılmış olan örnek hesap gösterilmiştir. 125 °C’de cihazdan gliserol ve gliserol karbonat için pik alanları alınmıştır. Beslemedeki gliserolün gc-fid ölçümü sonucunda alınan pik alanı yaklaşık olarak  $4,2 \cdot 10^6$  kadardır. Bu da 0.21 M gliserol çözeltisine denk gelir. Numune seyreltilirken kalibrasyon çözeltisinden 10 kat fazla seyreltme yapıldığı göz önüne alınarak hesap yapılmıştır.

$$\text{Gliserol derişimi (M)} = (4,2 \cdot 10^6) / (2 \cdot 10^7) = 0.21$$

$$\text{Gliserol karbonat derişimi (M)} = 359470,4 / (9 \cdot 10^6) = 0,0399$$

### Dönüşüm Hesabı

$$X_G = \frac{0.21 - 0,0157}{0.21} * 100 = \% 93$$

### Seçicilik Hesabı

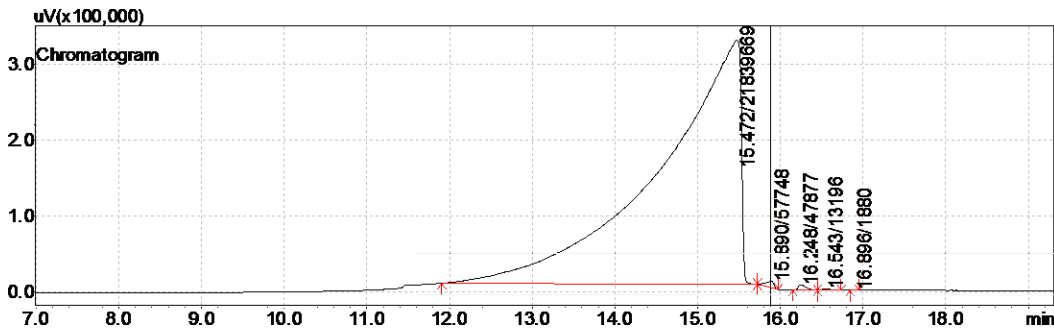
$$S_{GK} = \frac{0,0399}{0.21 - 0,0157} * 100 = \% 21$$

### Verim Hesabı

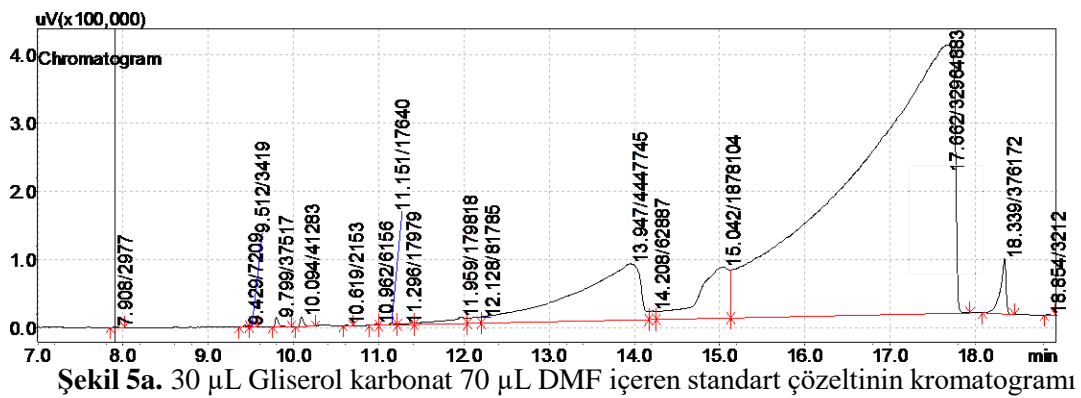
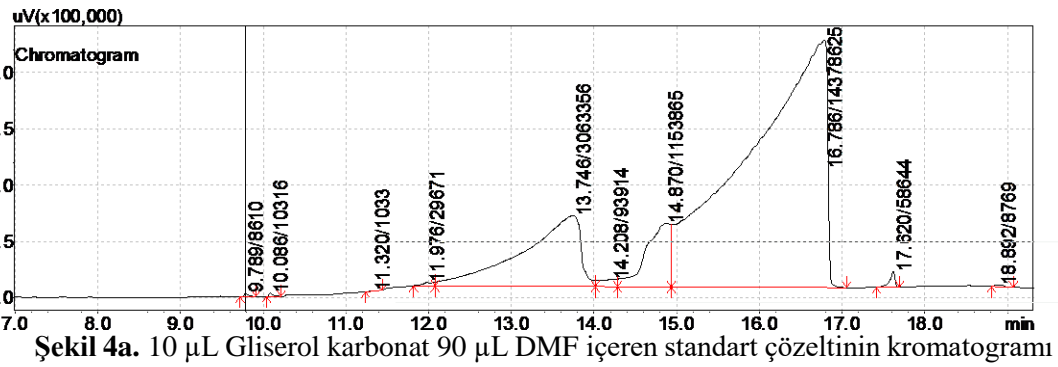
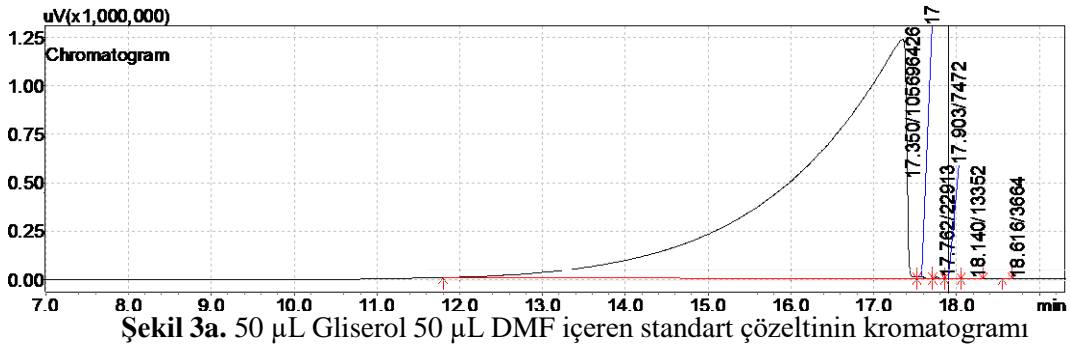
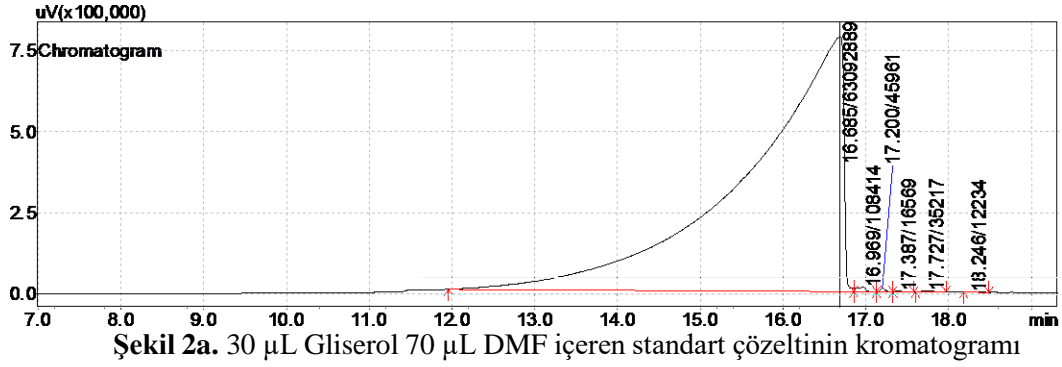
$$Y_{GK} = \frac{0,0399}{0.21} * 100 = \% 19$$

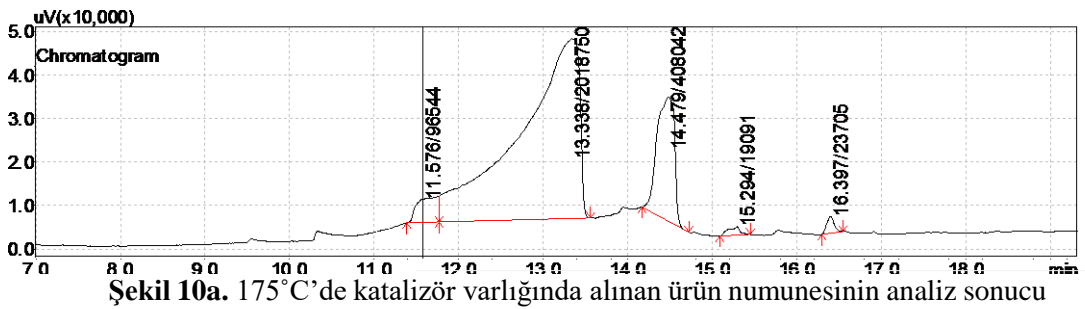
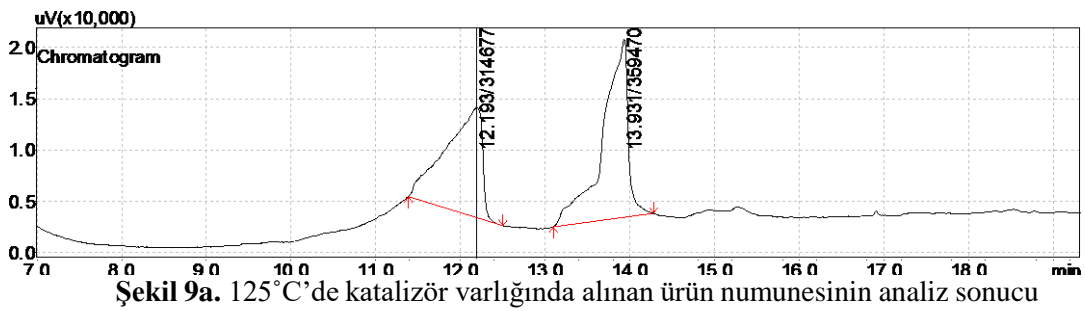
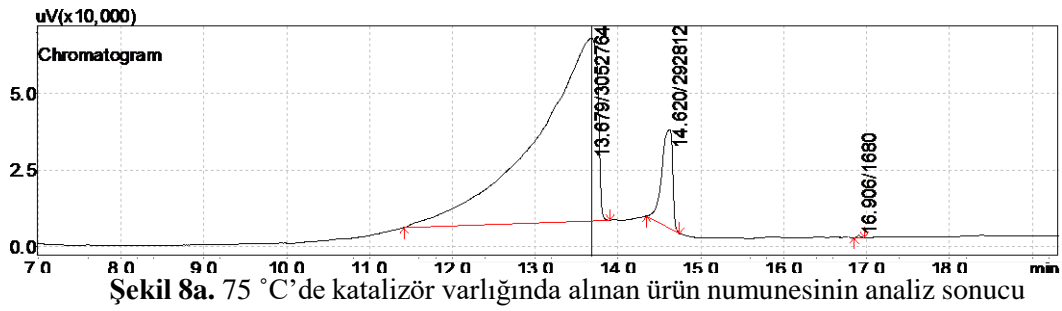
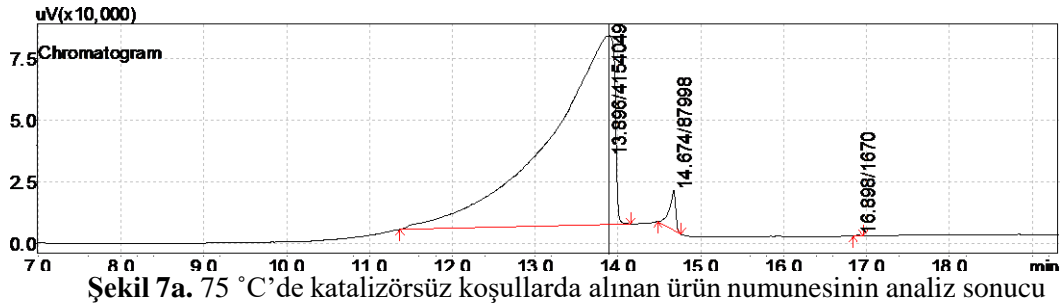
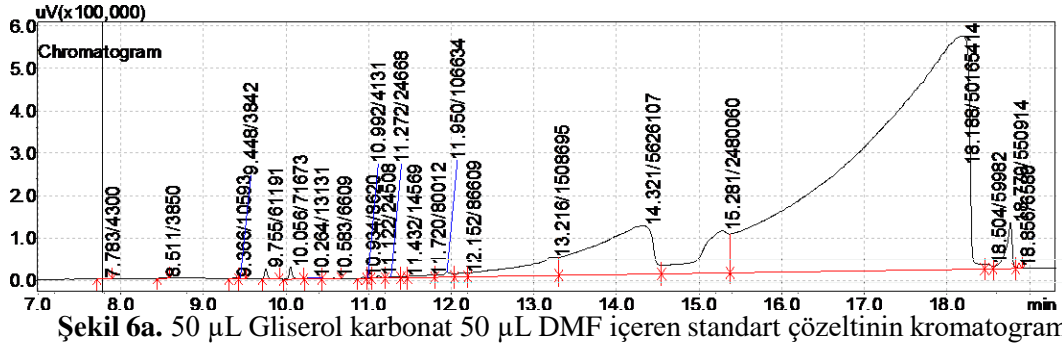
### Gaz Kromatografi Sonuçları

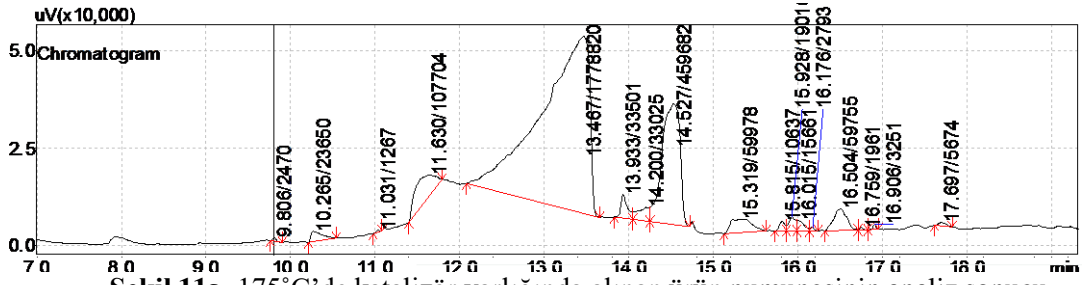
Numune ve standart çözeltileri cihaza DMF ile seyreltilerek gönderilmiştir. Bu durumda ilk çıkan DMF pikinin alanı oldukça geniş olduğundan gliserol ve gliserol karbonat pik görüntülerinin oldukça küçük kalmasına sebebiyet vermektedir. Bu nedenle analiz DMF çıkış süresinden sonra başlatılmıştır.



Şekil 1a. 10 µL Gliserol 90 µL DMF içeren standart çözeltinin kromatogramı







Şekil 11a. 175°C'de katalizör varlığında alınan ürün numunesinin analiz sonucu