

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**GLİSEROL VE KARBONDİOKSİTTEN GLİSEROL KARBONAT ÜRETİMİNDE
KULLANILMAK ÜZERE ZIF-8/NİKEL YÜKLÜ AEROJEL (SİLİKA VE ALÜMİNA)
KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE PERFORMANSININ
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

GAMZE ÖZÇAKIR

TEZ DANIŐMANI
PROF. DR. ÇAĞLAYAN AÇIKGÖZ

BİLECİK, 2025

10686029

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**GLİSEROL VE KARBONDİOKSİTTEN GLİSEROL KARBONAT ÜRETİMİNDE
KULLANILMAK ÜZERE ZIF-8/NİKEL YÜKLÜ AEROJEL (SİLİKA VE ALÜMİNA)
KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE PERFORMANSININ
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

GAMZE ÖZÇAKIR

TEZ DANIŐMANI
PROF. DR. ÇAĞLAYAN AÇIKGÖZ

BİLECİK, 2025

10686029

BEYAN

“Gliserol ve Karbondioksitten Gliserol Karbonat Üretiminde Kullanılmak üzere ZIF-8/ Nikel Yüklü Aerojel (Silika ve Alümina) Katalizör Sentezi, Karakterizasyonu ve Performansının İncelenmesi” adlı doktora tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	X	DESTEK ALINMAMIŞTIR	
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum; Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP		2021-01.BŞEÜ.03-01	
2- BAP		2022-01.BŞEÜ.03-02	
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:	/...../.....	

Gamze ÖZÇAKIR

Tarih

.../.../2025

İmza

.....

ÖN SÖZ

Doktora eğitimim boyunca engin bilgileriyle yoluma ışık tutan, bana huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan, sabırlı, zarif ve hoşgörülü uslubuyla beni motive eden, bu süreçte karşılaştığım her zorlukta çözümler bulmama yardımcı olan, doktora danışmanım olmasından onur duyduğum değerli hocam Sayın Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Doktora tez izleme süreçlerinde engin bilgileriyle beni daha ileriye taşıyan, benimle tecrübelerini paylaşan, sabır ve hoşgörüle bana yol gösteren değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Nezihe AYAS ve Sayın Prof. Dr. Nuray OKTAR'a en kalbi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Çocukluğumdan beri kurduğum akademisyenlik hayalimi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünün bir üyesi olarak gerçekleştirdim. Her biri çağdaş ve çalışkan bilim insanları olan bölümümüzün tüm hocalarına bana gösterdikleri anlayış ve aile sıcaklığından ötürü teşekkür etmek isterim. Ankara, Bilecik ve Venedik'te yollarımızın kesiştiği tüm arkadaşlarıma ve hocalarıma da ayrıca teşekkür ederim.

Bu yaşıma kadar sevinçli, hüzünlü, mutlu, mutsuz her anımı paylaştığım, her zaman yanımda ve bana maddi manevi destek olan, çok sevdiğim ve beni büyük bir sevgiyle sarmalayan güzel ailemin üyeleri anneciğim, babacığım ve değerli kardeşim Nazlıcan'a teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 2022-01.BŞEÜ.03-02 ve 2021-01.BŞEÜ.03-01 numaralı projelerle destekleyen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri'ne teşekkür ederim.

Gamze ÖZÇAKIR

2025

ÖZET

GLİSEROL VE KARBONDİOKSİTTEN GLİSEROL KARBONAT ÜRETİMİNDE KULLANILMAK ÜZERE ZIF-8/NİKEL YÜKLÜ AEROJEL (SİLİKA VE ALÜMİNA) KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Gliserolün karbondioksit ile karbonilasyonu reaksiyonuyla gliserol karbonat sentezi, biyodizel yan ürünü gliserol ve başlıca sera gazı CO₂'in aynı anda değerlendirilmesine olanak sağlaması açısından dikkat çekici bir reaksiyondur. Reaksiyonun atom ekonomisinin %87 ve tek yan ürününün su (H₂O) olması, prosesin yeşil kimya prensiplerine uygunluğu açısından önem taşımaktadır. Ancak, karbondioksitin inert bir gaz olması nedeniyle reaksiyon eş-reaktant ve katalizör varlığında yürütülmektedir. Tez çalışması kapsamında literatürde ilk defa mikrogözenekli metal-organik kafes yapıları ve mezogözenekli aerogeller kompozit halinde gliserolün karbonilasyonu ile gliserol karbonat sentezinde kullanılmışlardır. Katalizör sentezinde aşamalı olarak sol-jel, ıslak emdirme ve in-situ metottan yararlanılmıştır. Katalizör ve destekler, FTIR, DRIFTS, XRD, SEM-EDX, MAPPING, N₂ fizisorpsiyonu ve TGA-DSC analizleri ile karakterize edilmişlerdir. Aktivite testine tabi tutulan katalizörler farklı destek yapıları (alümina ve silika aerogel), Nikel yüklemesi (kütlece %2, 5, 8) ve ZIF-8 içeriğine (Nikel yüklü Aerogel/ZIF-8 kütlece oranı 5 veya 15) sahiptir. Test edilen katalitik parametreler sıcaklık (100, 150, 200°C), gliserol/eş-reaktant oranı (0,25-2,00), eş-reaktant türü (4 çeşit), katalizör miktarı (%2-10), katalizör türü (12 çeşit) ve reaksiyon süresidir (1-4 sa). Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen veriler ile ANOVA istatistiksel analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, Silika aerogel destekli SA-5Ni-5ZIF kodlu katalizörün 0,25 gliserol/Propilen oksit molar oranı, %8 katalizör yüklemesi, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 200°C, 2 saat reaksiyon süresi koşullarında literatür verisi ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek gliserol dönüşümü (%88), gliserol karbonat verimi (%67) ve seçiciliğine (%33) ulaştığı bulunmuştur. Katalizörün bu başarısının, çift aktif bölge taşıması (ZIF-8 ve Nikel), Brønsted ve Lewis asidik bölgeleri yapısında bir arada bulundurması ve CO₂'in reaksiyona daha kolay bir şekilde katılımını sağlayan propilen oksit eş-reaktant kullanılmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen gliserol karbonat, yeşil çözücü ve lityum-iyon bataryalarda elektrolit olarak kullanım potansiyeli bulunan değerli bir ara üründür.

Anahtar Kelimeler: Aerogel, CO₂ kullanımı, Gliserol karbonat, ZIF-8.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ZIF-8/NICKEL LOADED AEROGEL (SILICA AND ALUMINA) CATALYST SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND PERFORMANCE FOR USE IN THE PRODUCTION OF GLYCEROL CARBONATE FROM GLYCEROL AND CARBON DIOXIDE

The synthesis of glycerol carbonate by the carbonylation reaction of glycerol with carbon dioxide is remarkable because it allows the simultaneous evaluation of biodiesel by-product glycerol and the main greenhouse gas CO₂. The fact that the atom economy of the reaction is 87% and the only by-product is water (H₂O) is crucial in terms of the compliance of the process with green chemistry principles. However, since carbon dioxide is an inert gas, the reaction is carried out in the presence of a co-reactant and catalyst. Within the scope of the thesis study, microporous metal-organic framework structures and mesoporous aerogels were used in synthesizing glycerol carbonate by carbonylation of glycerol in composite form for the first time in the literature. Sol-gel, wet impregnation, and in-situ methods were gradually used in the catalyst synthesis. Catalysts and supports were characterized by FTIR, DRIFTS, XRD, SEM-EDX, MAPPING, N₂ physisorption, and TGA-DSC analyses. Catalysts subjected to activity testing have different support structures (alumina and silica aerogel), Nickel loading (2, 5, 8% by mass), and ZIF-8 content (Nickel loaded Aerogel/ZIF-8 mass ratio 5 or 15). The catalytic parameters tested were temperature (100, 150, 200°C), glycerol/co-reactant ratio (0.25-2.00), co-reactant type (4 types), catalyst amount (2-10%), catalyst type (12 types), and reaction time (1-4 h). ANOVA statistical analysis were carried out with the data obtained at the end of the experimental studies. When the results are evaluated, it is seen that the silica aerogel-supported SA-5Ni-5ZIF catalyst has a quite high glycerol conversion (88%), glycerol carbonate yield (67%), and selectivity (33%) compared to the literature data under the conditions of 0.25 glycerol/Propylene oxide molar ratio, 8% catalyst loading, 7 bar CO₂ initial pressure, 200°C, 2 hours reaction time. It is thought that this success of the catalyst is due to its double active site transport (ZIF-8 and Nickel), its combination of Brønsted and Lewis acidic regions in its structure, and the use of propylene oxide co-reactant, which allows CO₂ to participate more easily in the reaction. Glycerol carbonate synthesized in this study is a valuable intermediate product that has the potential to be used as a green solvent and electrolyte in lithium-ion batteries.

Keywords: Aerogel, CO₂ utilization, Glycerol carbonate, ZIF-8.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GLİSEROL KARBONAT.....	6
2.1. Genel Bilgiler.....	6
2.2. Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	8
2.3. Sentezi için Çeşitli Yaklaşımlar	9
3. NANOKATALİZÖRLER	14
3.1. Metal-Organik Kafes Yapıları	18
3.1.1. Zeolitik İmidazolat Kafes Yapıları	24
3.2. Aerojel.....	29
3.3. MOF/Aerojel Kompozitler	36
4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	41
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	57
5.1. Kimyasallar	57
5.2. Cihazlar	58
5.3. Katalizör Sentezi.....	60
5.3.1. Alümina aerojel destekli katalizörlerin sentezi	60
5.3.2. Silika aerojel destekli katalizörlerin sentezi	61

5.4.	Katalizör Karakterizasyonu	65
5.5.	Katalitik Reaksiyon	67
5.6.	Gaz Kromatografi Analizi	69
5.6.1.	Kalibrasyon.....	71
5.6.2.	Besleme	72
5.6.3.	Ürün.....	72
5.7.	İstatistiksel Analiz.....	72
6.	DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	73
6.1.	Alümina Aerojel Destekli Katalizörlerin Karakterizasyonu ve Katalitik Aktivitelerinin Belirlenmesi.....	73
6.1.1.	Katalizör karakterizasyonu.....	73
6.1.1.1.	FTIR	73
6.1.1.2.	XRD	75
6.1.1.3.	DRIFTS	80
6.1.1.4.	SEM-EDX	81
6.1.1.5.	MAPPING	83
6.1.1.6.	N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyonu.....	83
6.1.2.	Katalitik aktivite belirleme çalışmaları.....	86
6.1.2.1.	Sıcaklık etkisi.....	87
6.1.2.2.	Gliserol/Eş-reaktant oranının etkisi.....	88
6.1.2.3.	Eş-reaktant türünün etkisi	89
6.1.2.4.	Katalizör miktarının etkisi.....	91
6.1.2.5.	Katalizör türünün etkisi	92
6.2.1.6.	Reaksiyon Süresinin Etkisi.....	94
6.2.1.7.	Elde edilen sonuçların literatür ile karşılaştırılması	95
6.2.2.	İstatistiksel Analiz	97

6.3. Silika Aerojel Destekli Katalizörlerin Karakterizasyonu ve Katalitik	99
Aktivitesinin Belirlenmesi	99
6.3.1. Katalizör karakterizasyonu	99
6.3.1.1. FTIR	99
6.3.1.3. DRIFTS	104
6.3.1.4. SEM-EDX	105
6.3.1.5. MAPPING	107
6.3.1.6. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyonu	107
6.3.1.7. TGA-DSC	111
6.3.2. Katalitik aktivite belirleme çalışmaları	112
6.3.2.1. Sıcaklık etkisi	112
6.3.2.2. Gliserol/Eş-reaktant oranının etkisi	114
6.3.2.3. Katalizör miktarının etkisi	115
6.3.2.4. Katalizör türünün etkisi	116
6.3.2.5. Elde edilen sonuçların literatür ile karşılaştırılması	118
6.3.3. İstatistiksel Analiz	120
7. SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER	122
KAYNAKÇA	127
EKLER	147

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Temel Halkalı Karbonatların Bazı Fizikokimyasal Özellikleri.....	7
Tablo 3.1. MOF/Aerojel Kompozitlerin Genel Özellikleri.....	37
Tablo 5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	57
Tablo 5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	58
Tablo 5.3. Katalizör ve Desteklere Uygulanan Karakterizasyon Analizleri	65
Tablo 5.4. Kapiler kolon özellikleri.....	70
Tablo 5.5. GC sıcaklık programı	70
Tablo 6.1. Ni Yüklü Alümina Aerojel/MOF Kompozitlerdeki Kristallerin Kristalit Boyutları.....	79
Tablo 6.2. Ni Yüklü Alümina Aerojel/MOF Kompozitlerin Elementel Bileşimi	83
Tablo 6.3. Kalsine Edilmiş Alümina Aerojel Destekli Katalizörlerin 77 K'de N ₂ Adsorpsiyon Sonuçları.....	84
Tablo 6.4. Gliserolün Karbonilasyonu Reaksiyonunda Literatürde Kullanılmış Olan Çeşitli Nikel, ZIF-8, Alümina İçerikli Katalizörlerin Performansları	96
Tablo 6.5. Alümina Aerojel Destekli Katalizör için Sıcaklık Bağımsız Değişkeni ile Elde Edilen ANOVA Analizi Sonuçları.....	97
Tablo 6.6. Alümina Aerojel Destekli Katalizör için Gliserol/Eş-reaktant Oranı Bağımsız Değişkeni ile Elde Edilen ANOVA Analizi Sonuçları	98
Tablo 6.7. Alümina Aerojel Destekli Katalizör için Süre Bağımsız Değişkeni ile Elde Edilen ANOVA Analizi Sonuçları	98
Tablo 6.8. Ni Yüklü Silika Aerojel/MOF Kompozitlerdeki Kristallerin Kristalit Boyutları.....	103
Tablo 6.9. Ni yüklü Silika Aerojel/MOF kompozitlerin elementel bileşimi.....	107
Tablo 6.10. Kalsine Edilmiş Silika Aerojel Destekli Katalizörlerin 77 K'de N ₂ Adsorpsiyon Sonuçları.....	109

Tablo 6.11. Literatürdeki Gliserol ve CO ₂ 'ten Gliserol Karbonat Sentezi için Propilen Oksitin Eş-reaktant Olarak Kullanıldığı Katalitik Sistemler	119
Tablo 6.12. Silika Aerojel Destekli Katalizör için Sıcaklık Bağımsız Değişkeni ile Elde Edilen ANOVA Analizi Sonuçları	121
Tablo 6.13. Silika Aerojel Destekli Katalizör için Katalizör Miktarı Bağımsız Değişkeni ile Elde Edilen ANOVA Analizi Sonuçları.....	121

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Metanol ve Etilen karbonat arasındaki Transkarbonasyon Reaksiyonu	8
Şekil 2.2. Gliserol Karbonatın Yapısal Formülü.....	9
Şekil 2.3. Gliserol ve Fosgenden Gliserol Karbonat Üretimi	10
Şekil 2.4. Gliserol ve Etilen Karbonattan Gliserol Karbonat Üretimi	11
Şekil 2.5. Gliserol ve Propilen Karbonattan Gliserol Karbonat Üretimi	11
Şekil 2.6. Dimetil Karbonat ve Gliserolün Transesterifikasyonu ile Gliserol Karbonat Sentezi	12
Şekil 2.7. Üre ve Gliserolün Transkarbonilasyonu Reaksiyonu ile Gliserol Karbonat Sentezi	12
Şekil 2.8. Karbon Monoksit ve Gliserolün Karbonilasyonu Reaksiyonu ile Gliserol Karbonat Sentezi	13
Şekil 3.1. Metal Aktif Bölgesi (sol) ve Reaktif Fonksiyonel Gruplu (sağ) MOF'ların Genel Gösterimi.....	23
Şekil 3.2. ZIF Türüne Göre Değişen Topolojiler	24
Şekil 3.3. ZIF-8'in Metal Merkezi (İkincil Yapı Ögesi), Organik Bağlayıcı, Birim Hücre ve Kafes Yapısının Şematik Gösterimi	25
Şekil 3.4. Aerojel Sentezi Genel Görünümü	31
Şekil 3.5. Geleneksel Sol-Jel Metodunun Genel Adımları	33
Şekil 3.6. MOF'un Aerojel Matrisine Yerleştirilmesi Esasına Dayanan Doğrudan Karıştırma Metodu ile MOF/Aerojel Kompozitlerin Sentezi.....	38
Şekil 3.7. In Situ Metod ile Aerojel ve Hidrojele MOF Yüklenmesi	39
Şekil 4.1. Metal Oksit Katalizör Varlığında Gliserolün Doğrudan Karbonilasyonu.....	42
Şekil 4.2. Bazik Katalizör Varlığında Gliserol ve Dimetil Karbonattan Gliserol Karbonat Sentezi.....	52
Şekil 5.1. Katalitik Aktivite Belirleme Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzenegi.....	59

Şekil 5.2. Katalitik Aktivite Belirleme Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneginin Şematik Gösterimi.....	59
Şekil 5.3. Katalitik Aktivite Belirleme Çalışmalarında Kullanılan Gaz Kromatografi Cihazı	60
Şekil 5.4. Alümina Aerojel Destekli Katalizör Sentez Adımları	62
Şekil 5.5. Silika Aerojel Destek Sentezi	64
Şekil 5.6. Nikel Yüklü Aerojel Destekler	64
Şekil 5.7. Katalitik Aktivite Belirleme Çalışmalarında Kullanılan AA-xNi-yZIF ve SA-xNi-yZIF Kodlu Katalizörlerin görselleri (x: 2, 5, 8 ve y: 5, 15).....	64
Şekil 5.8. Gliserol ve Karbondioksitin Propilen Oksit Varlığında Reaksiyonu.....	67
Şekil 5.9. Reaksiyon Sonucunda Alınan Ürün Numunelerinin Genel Görüntüsü.....	69
Şekil 6.1. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn oranı 5 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış FTIR Spektrumları.....	74
Şekil 6.2. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 15 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış FTIR Spektrumları	75
Şekil 6.3. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn oranı 5 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış XRD Desenleri	76
Şekil 6.4. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn oranı 15 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış XRD Desenleri	77
Şekil 6.5. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Reaksiyon Sonrası Kırınım Deseni.....	78
Şekil 6.6. Piridin Adsorplanmış AA-xNi-5ZIF (x: 2, 5, 8) Katalizörlerin DRIFTS Spectrumu	80
Şekil 6.7. Piridin Adsorplanmış AA-xNi-15ZIF (x: 2, 5, 8) Katalizörlerin DRIFTS Spectrumu	81
Şekil 6.8. Sentezlenmiş Alümina Aerojel Destekli Katalizörlerin 15KX Büyütmede Elde Edilen SEM Görüntüleri.....	82
Şekil 6.9. Sentezlenmiş Alümina Aerojel Destekli Çeşitli Katalizörlerin Mapping Görüntüleri	84

Şekil 6.10. AA-8Ni-5ZIF Katalizör için Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	85
Şekil 6.11. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Sıcaklık ile Aktivitesinin Değişimi.....	87
Şekil 6.12. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Gliserol/Eş-reaktant Oranı ile Aktivitesinin Değişimi.....	89
Şekil 6.13. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Eş-reaktant Türü ile Aktivitesinin Değişimi	90
Şekil 6.14. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Katalizör Miktarı ile Aktivitesinin Değişimi	91
Şekil 6.15. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 5 iken Ni İçeriği ile Aktivitesinin Değişimi	92
Şekil 6.16. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 15 iken Ni İçeriği ile Aktivitesinin Değişimi	93
Şekil 6.17. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Reaksiyon Süresi ile Aktivitesinin Değişimi	95
Şekil 6.18. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 5 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış FTIR Spektrumları	100
Şekil 6.19. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 15 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış FTIR Spektrumları	100
Şekil 6.20. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 5 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış XRD Desenleri	102
Şekil 6.21. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 15 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış XRD Desenleri	102
Şekil 6.22. Piridin Adsorplanmış SA-xNi-5ZIF (x: 2, 5, 8) Katalizörlerin DRIFTS Spectrumu	104
Şekil 6.23. Piridin Adsorplanmış SA-xNi-15ZIF (x: 2, 5, 8) Katalizörlerin DRIFTS Spectrumu.....	105
Şekil 6.24. Sentezlenmiş Silika Aerojel Destekli Katalizörlerin 15KX Büyütmede Elde Edilen SEM Görüntüleri	106

Şekil 6.25. Sentezlenmiş Silika Aerojel Destekli Katalizörlerin 50KX Büyütmede Elde Edilen SEM Görüntüleri	106
Şekil 6.26. Sentezlenmiş Silika Aerojel Destekli Katalizörlerin Mapping Görüntüleri	108
Şekil 6.27. SA-5Ni-5ZIF Katalizör için BJH Desorpsiyon Analizinden Alınan Gözenek Boyutu Dağılımı.....	110
Şekil 6.28. SA-5Ni-5ZIF Katalizör için Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi	111
Şekil 6.29. Silika Aerojel için TG-DSC Eğrisi	112
Şekil 6.30. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Sıcaklık ile Aktivitesinin Değişimi	113
Şekil 6.31. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Gliserol/Eş-reaktant Oranı ile Aktivitesinin Değişimi	114
Şekil 6.32. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Katalizör Miktarı ile Aktivitesinin Değişimi	115
Şekil 6.33. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 5 iken Ni İçeriği ile Aktivitesinin Değişimi	117
Şekil 6.34. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 15 iken Ni İçeriği ile Aktivitesinin Değişimi	118

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

ANOVA	: Varyans Analizi
CO₂	: Karbondioksit
DI	: Saf su
DRIFTS	: Yayılma Yansıması Kızılötesi Fourier Dönüşüm Spektroskopisi
EtOH	: Etanol
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü-Kızılötesi Spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografi Cihazı
GK	: Gliserol karbonat
Hmim	: 2-metil imidazol
MeOH	: Metanol
MOF	: Metal-Organik Kafes Yapısı
M_w	: Mol Kütlesi
Ni	: Nikel
PG	: Propilen Glikol
PO	: Propilen oksit
SEM-EDX	: Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağıtıcı X-Işını Analizi
S_{GK}	: Gliserol karbonat seçiciliği
S_{PG}	: Propilen glikol seçiciliği
TGA-DSC	: Termogravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Kalorimetri
T_m	: Erime noktası
T_b	: Kaynama noktası
η	: Viskozite
XRD	: X-Işını Difraktometresi
X_G	: Gliserol dönüşümü
Y_{GK}	: Gliserol karbonat verimi

ρ : Yoğunluk
ZIF : Zeolitik-İmidazolat Kafes Yapısı
Zn : Çinko

1. GİRİŞ

Halkalı karbonatlar, yeşil çözücü ve toksik reaktantlara sürdürülebilir alternatif kimyasal olarak kimya endüstrisinde yer bulmuştur. En yaygın olarak kullanılan halkalı karbonatları; etilen karbonat, propilen karbonat ve gliserol karbonat olarak sıralayabiliriz. Propilen karbonat çözücü olarak kullanılmaktadır. Etilen karbonat ise, propilen karbonat ile karıştırılarak lityum iyon bataryalarda elektrolit olarak kullanılabilir. Bunun haricinde etilen ve propilen karbonat boyalarda, kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılabilirler. Gliserol karbonat da etilen ve propilen karbonat ile benzer özellikler taşır. Avantajı yenilenebilir kaynaktan üretiliyor olmasıdır. Ancak, gliserol karbonat oldukça viskoz bir sıvıdır. Bu durum çözücü olarak uygulama alanlarını sınırlar (Pescarmona vd., 2021).

Gliserol karbonat (GK), düşük toksisiteye sahip, yüksek kaynama noktalı, biyobozunur, çift fonksiyonel gruba sahip (hidroksil ve karbonat), tutuşmayan, suda çözünebilir bir halkalı karbonattır (Zhang ve He, 2014; Song vd., 2018). Halkalı karbonatlar, endüstriyel hammadde olarak çeşitli uygulama alanlarında yer bulur. Alternatif polar aprotik çözücü, lityum iyon bataryalarda elektrolit, polimer başlatıcı, yakıt katkısı olarak kullanılabilirler (Marciniak vd., 2020).

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 (Sonnati vd, 2013). Ne tür bitkisel yağ ile üretildiğine bakılmaksızın üretilen biyodizelin hacimce %10'u kadar atık gliserol meydana gelir (Monteiro vd., 2018). 2023 yılının verileri incelendiğinde başı çeken Çin'in 1.324.742 ton gliserol ithal ettiği bu oranın Türkiye için 34.855 ton kadar olduğu saptanmıştır (Trade Map, 2023a). Ülkelerin ithalat verilerine bakıldığında ise aynı yıl için başı çeken Endonezya'nın 834.176 ton, Türkiye'nin ise 1.776 ton gliserol ihraç ettiği görülmüştür (Trade Map, 2023b). Bunun yanı sıra aynı yılda ithal edilen biyodizel miktarı en yüksek Hollanda'da olup 4.270.825 ton kadardır. Ülkemiz için bu değer 277 tondur (Trade Map, 2023c). Biyodizel ihracat verileri yine Hollanda'nın 5.823.833 ton ile ilk sırayı aldığını gösterir. Ülkemiz için 2023 yılında bu değer 2.728 ton kadardır (Trade Map, 2023d). Dolayısıyla ihtiyaç fazlası gliserolün değerlendirilmesi önem taşır. Ucuz bir hammadde olması sebebiyle Gliserol, değerli kimyasallara dönüştürülmektedir (Szöri vd., 2018). Günümüzde Gliserol'den 1,2-propandiol, akrolein, epiklorhidrin, glisidol ve gliserol karbonat kimyasallarının sentezi üzerinde çalışılmakta olan konulardır (Len ve Luque, 2014). 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 (Sonnati vd, 2013).

GK üretiminin, gliserolün doğrudan CO₂ ile karbonilasyonu yoluyla yapılması hem biyodizel yan ürünü gliserolün değerlendirilmesi hem de CO₂ kullanımını bir arada sağlaması özelliğiyle dikkat çekmektedir (Song vd., 2018). Ayrıca bu proseste atom kullanımı (atom ekonomisi) %87 olup prosesin tek yan ürünü H₂O'dur (Li vd. 2015; Su vd. 2017). Atom ekonomisi terimi, yeşil kimya prensiplerinden ikincisi olan “son ürün üretim sürecinde tüm hammaddelerin maksimum düzeyde kullanımı sağlanacak şekilde kimyasal sentez tasarımı yapılmalıdır” ilkesine bağlı olarak ortaya çıkan bir kavramdır. Tanım itibariyle sentez sonunda oluşan ürünün molekül ağırlığının, senteze katılan tüm hammaddelerin molekül ağırlığına bölümü sonucu elde edilen değerdir (Sheldon vd., 2016). Ancak, bu prosesin gliserol dönüşümü ve ürün verimi düşük kalmaktadır (Hu vd., 2021a). Bunun çeşitli nedenleri vardır. Reaksiyon termodinamik olarak kısıtlanmakta olup standart molar Gibbs Serbest Enerjisi değişimi (ΔG) 24 kJ/mol ve kimyasal denge sabiti (K) yalnızca $1.506 \cdot 10^{-3}$ 'te kalmaktadır (180°C, 50 bar) (Zhang ve He, 2015). Çünkü CO₂ inert bir gaz olarak kabul edilebilir ve bu nedenle reaksiyon kolaylıkla meydana gelmez (Song vd., 2018). Diğer taraftan, günümüzde reaksiyon hızını arttırmak için etilen karbonat, propilen oksit (PO) gibi eş-reaktantların kullanılması denenmektedir (Su vd. 2017). Dönüşümü ve verimi arttırmak için reaksiyonun yan ürünü olan suyun ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamak da bir yoldur. Asetonitril yaygın olarak kullanılan dehidrasyon ajanıdır. Yan ürün olarak diasetin ve monoasetin oluşturur. İnorganik dehidrasyon ajanları (MgCO₃ ve CaCO₃) ise yan ürün oluşturmaz ve yalnızca suyu adsorplar (Hu vd., 2021a).

Karbon dioksit (CO₂) sera gazları emisyonlarının çoğunluğunu oluşturmaktadır. Sera gazlarının iklim değişikliğine neden olduğu bilinmektedir. Dünyadaki sera gazı emisyonlarının %65'i CO₂ kaynaklıdır. Çin ve Amerika dünyadaki CO₂ emisyonlarının sırasıyla %30 ve 16'sından sorumludur (Bains vd., 2017). Türkiye'de 2018 yılında kömür (169 MMton), petrol (164 MMton) ve doğalgaz (95 MMton) kaynaklı toplam 428 MMton CO₂ emisyonu salınmıştır (EIA, 2018). CO₂ zararlarını önlemede ilk strateji düşük CO₂ salımına sebep olan doğalgaza yönelmektir. Bir diğeri fosil yakıtlardan tamamen uzaklaşarak güneş, biyokütle, Hidrojen (H₂), nükleer kaynaklar gibi yeni, alternatif, temiz enerji kaynaklarını kullanmaktır. Bunlar arasında H₂ ön plandadır ancak üretim ve depolama teknolojileri zorluklar taşımaktadır (Hu vd., 2019a). Dolayısıyla Emisyonları azaltabilmek için araştırmacılar, sürdürülebilir CO₂ yakalama ve depolama, CO₂ kullanımı üzerine

çalışmalar sürdürmektedirler. Karbon dioksit bol bulunan, ucuz ve toksik olmayan, tutuşmayan bir kimyasaldır. Ancak, CO₂ aynı zamanda termodinamik olarak kararlıdır ($\Delta H_f = -393,5$ kJ/mol) (Marciniak vd., 2020). Dolayısıyla reaksiyonlarında istenen dönüşümü elde edebilmek için enerji sağlanmasına ihtiyaç duyulur. Elektrik, foton ve güneş enerjisi CO₂ reaksiyonlarını yürütmeye kullanılır (Song, 2002). Bu yüksek enerji bariyerini aşarak CO₂'ten değerli kimyasalların eldesinde katalizörler ve eş-zamanlı olarak CO₂'ten daha yüksek Gibbs Serbest Enerjisine sahip kimyasalların kullanımı önemli rol oynar (Song, 2002). Emisyonlarının azaltılması için karbondioksitin karbonil kaynağı bir hammadde olarak kimyasal şekilde kullanımını içermesi açısından, gliserolün karbonilasyonu reaksiyonu önem arz eder (Lukato vd., 2021). Tek yan ürününün su (H₂O) olması da reaksiyonun çevreci yaklaşımını destekler (Christy vd., 2018).

Gliserolün doğrudan CO₂ ile karbonilasyonu için bugüne kadar homojen ve heterojen katalizörler test edilmiştir. Homojen katalizörler (NaOH, CH₃OK, K₂CO₃) gliserol çözeltisinde çözülür ve bu nedenle geri kazanılıp tekrar kullanılması zordur. Heterojen katalizörler ise kolaylıkla ürün karışımından ayrılır ve yeniden kullanılabilir (Hu vd., 2021a). Bu nedenle heterojen katalizör kullanımı yaygındır.

Aerojel, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından, gaz fazında dağılmış mikrogözenekli katıların oluşturduğu jel olarak tanımlanır. Aerojeller çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Görüntüsüne göre, monolit, toz ya da film; hazırlanma metoduna göre aerojel, aerojel temelli malzeme, kserojel ve kriyojel; mikroyapısına göre ise mikrogözenekli (<2 nm), mezogözenekli (2-50 nm) ve karışık-gözenekli olarak çeşitlendirilebilirler. Aerojellerin en yaygın sınıflandırma biçimi ise bileşimine göredir: tek-bileşenli aerojeller ve kompozit aerojeller. Tek bileşenli aerojeller, oksit (silika ve silika olmayan), organik (reçine ya da selüloz temelli), karbon (karbonize edilmiş plastik, karbon nanotüp, grafen), kalkojenit ve diğerleri (tek element, karbür vb.) olabilirler. Aerojel kompozitler ise çok bileşenli, gradyan ve mikro/nanoaerojel kompozitlerdir (Du vd., 2013).

Mikro/nanokompozit aerojeller, aerojellerin oldukça kırılğan malzemeler olması nedeniyle kullanım alanlarının kısıtlanmasına bir çözüm olarak ortaya çıkan kompozit aerojellerdir (Du vd., 2013).

Metal-Organik Kafes yapıları (MOF) endüstriyel potansiyeli ve üstün özellikleri ile son yıllarda ön plana çıkan malzemelerdir. Ancak MOFlar toz halinde sentezlenebilir, bu durum endüstriyel uygulamaların önünü kapatır. Malzemenin toz halinde olmasının dezavantajları, kütle transfer kısıtlamaları, yüksek basınç düşüşleri ve dolgulu yatakta sürüklenmeye

sebebiyet vermesi olarak sıralanabilir. Ayrıca, toz salımına neden oldukları için bu halde MOFların kullanılabilmesi zordur. Bu nedenle, MOFlar yalnız başına kullanılmak yerine bir monolite yüklenir ya da gözenekli malzemeler ile kompozit haline getirilerek kullanılırlar. Mikrogözenekli MOFların, mezogözenekli aerojel matrisine yerleştirilmesiyle MOF/Aerojel kompozitler meydana getirilir. Kompozitte, aerojel sürekli MOF ise dağılmış fazı oluşturur. Bu sayede, malzeme kontrol edilebilir hiyerarşik gözenekliliğe sahip olur. Hem aerojeller hem de MOFlar nanomalzeme sınıfına girer. Benzer uygulama alanlarına sahip olan bu malzemeler, kendi başlarına yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi, gözeneklilik ve düşük yoğunluğa sahiptirler. Malzemenin hiyerarşik gözenek yapısına sahip olmasının çeşitli avantajları vardır. Malzemenin uygulama alanlarını çeşitlendirir, mezo- ve makrogözenekler difüzyon ve kütle transferini kuvvetlendirir, mikrogözenekler ise konak ve misafir moleküllerin etkileşiminin iyi olmasını sağlar. MOF/Aerojel Kompozitler, kataliz, seçici sorpsiyon ve ayırma ve güç uygulamalarında yer bulur (İnönü vd., 2018).

Zeolitik İmidazolat Kafes Yapıları (ZIFler), MOF ailesinin alt kollarından biridir. Organik-inorganik hibrid yapıları, metal katyonlar (genellikle Zn, Co) ve organik bağlayıcılardan (genellikle imidazol temelli bağlayıcı) oluşur (Mohamud vd., 2021). ZIFler yüksek özgül yüzey alanı, ayarlanabilir yapı, ısı ve kimyasal kararlılık gibi üstün özelliklere sahiptir. Katalizör olarak ZIFler, Lewis asidi ve baz bölgelerinde yapılarında bir arada bulunduklarından çift fonksiyonelliğe sahiptirler. Lewis asidi özellikleri, yapılarındaki metal iyonlarından, Lewis bazı özellikleri ise yapılarındaki N atomlarından kaynaklanmaktadır (Hu vd., 2020a). ZIF-8, ilk sentezlenen ZIF yapısıdır. Morfolojik olarak rombikoktahedral kristal ve sodalit topolojiye sahiptir. 2006 yılında bilim dünyası ile tanıştırılmıştır. ZIF-8, hızla sentezlenebilir, nanoboyutludur, küçük gözenek boyutlarına sahiptir (0,30-0,35 nm). Bunun yanı sıra, suya ve termal değişimlere dayanıklıdır. Yüksek yüzey alanına sahiptir (1600 m²/g ve üzeri). Alkali çözeltiler ve hidrofobik çözücülere karşı dirençlidir (Kukkar vd., 2021).

Ancak, ZIFlerin geri kazanılabilirliği zor ve aktiviteleri düşük kaldığından tek başına katalizör olarak kullanımı pek tercih edilmez. Bu nedenle, ZIFler, hibrit malzemelerin bir bileşeni olarak katalitik uygulamalarda kullanılır. ZIFlere Ni, Fe, Co, Cu gibi metal iyonları yüklemek bir seçenektir (Hu vd., 2020a). Mezogözenekli aerojellerin katalizör taşıyıcı olarak literatür uygulamaları mevcuttur (İnönü vd., 2018). Daha önce Zn ve Ni'in halkalı karbonat sentezinde başarı gösterdiği bilinmektedir (Cruz-Martínez vd., 2018).

ZIF-8'in karbonat sentezindeki başarısı, reaksiyon mekanizması ile açıklanabilir. ZIF-8 kafes yapısındaki Zn^{+2} katyonu Lewis asidik, imidazol bağlayıcı ise bazik bölge sağlayarak CO_2 adsorpsiyonunu kolaylaştırır, böylelikle karbonat dönüşümü artar (Chen vd., 2014).

Tez kapsamında; ZIF-8/nikel yüklü Alümina Destekli Aerojel ve ZIF-8/ nikel yüklü Silika Destekli Aerojel kompozit katalizörlerinin sentezi ve sentezlenen katalizörlerin CO_2 ve gliserolden gliserol karbonat sentezindeki katalitik aktivitelerinin belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Nikel emdirilmiş Alümina ve Silika aerojeller üzerinde ZIF-8 büyümesi (In-Situ) yerinde sentez yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kompozit katalizörler SEM-EDX, FT-IR, DRIFTS, XRD ve N_2 sorpsiyon teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. Gliserolün karbonilasyonu reaksiyonu bir eş-reaktant (propilen oksit) ve çözücü (metanol) varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon parametrelerinin (sıcaklık, katalizör yüklemesi, gliserol/eş-reaktant molar oranı, eş-reaktant türü, katalizör türü ve reaksiyon süresi) katalizörlerin katalitik aktivitesi (Gliserol dönüşümü, Gliserol Karbonat seçiciliği ve Gliserol Karbonat verimi) üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen MOF/Aerojel kompozit katalizörler yeni nano yapılar olup, gliserol karbonat sentezi dahil olmak üzere çoğu reaksiyonda henüz kullanılmamış olması açısından literatüre katkısı oldukça önemlidir.

2. GLİSEROL KARBONAT

2.1. Genel Bilgiler

Halkalı karbonatlar, yeşil çözücü ve toksik reaktantlara sürdürülebilir alternatif kimyasal olarak kimya endüstrisinde yer bulmuştur. Halkalı karbonat üretiminin en yaygın şekli karbondioksitin epoksitlere halka ekleme reaksiyonudur. Endüstriyel olarak da kullanılmakta olan bu reaksiyonun, atom etkinliği %100'e ulaşır. Bu da demektir ki, tüm reaktantların ürüne dönüşümü söz konusudur. Reaksiyonda çözücü kullanımı şart değildir. Reaksiyonda, karbondioksitin yüksek termodinamik kararlılığını epoksitlerin yüksek serbest enerjisi dengeler. Epoksitler ve CO₂ arasındaki reaksiyonun endüstriyel hedefi propilen karbonat ve etilen karbonat üretmektir. Bu amaçla kullanılan epoksitler, etilen ve propilen oksittir. Bu reaktantların petrol türevi etilen ve propilenden üretilmesi reaksiyonun çevreci yanını baltalar. Bunun yanı sıra, etilen oksit ve propilen oksit oldukça uçucu ve toksik kimyasallardır. Dolayısıyla araştırmacılar, epoksitler ve CO₂ arasındaki halkalı karbonat üretim reaksiyonunu tamamen sürdürülebilir hale getirmek için çalışmaktadırlar. Örneğin, etilen ve propileni petrol yerine biyo-temelli olarak sentezlemek bu girişimlerden birisidir (Pescarmona vd., 2021).

Halkalı karbonat üretimi için üzerinde akademik olarak çalışılan epoksitler arasında stiren oksit, siklohekzen oksit, epiklorohidrin bulunmaktadır. Epiklorohidrin, yenilenebilir bir kaynak olan gliserolden üretilmektedir. Ancak sentezinde klor kaynağı olarak hidroklorik asit (HCl) kullanılması çevresel açıdan iyi değildir. Epiklorohidrin, halkalı karbonat üretiminde en başarılı sonuç veren epoksittir. Çünkü, yapıdaki klor elektron çeker (Pescarmona vd., 2021).

Gliserol karbonat üretimi, yenilenebilir reaktant gliserol ve CO₂ arasında yürür. Bu yönüyle epoksitler ve CO₂ ile halkalı karbonat üretimine göre daha çevrecidir. Gliserol karbonatın doğrudan sentezi termodinamik açıdan sınırlanır. Reaksiyonun yan ürünü suyun dehidrasyon ajanları kullanarak ortamdaki uzaklaştırılması gerekir. Ayrıca bu reaksiyonda eş-reaktant olarak propilen oksit kullanılması gliserol karbonat verimini artırır. Diğer yaygın kullanılan gliserol karbonat sentez metodu ise, propilen karbonat veya dimetil karbonat ile gliserol arasındaki transkarbonasyon reaksiyonudur.

Tablo 2.1'de literatürde en çok çalışılan halkalı karbonatların özelliklerine yer verilmiştir. Bu özellikler haricinde seçili halkalı karbonatların çözünürlük verilerine bakıldığında; her biri suda çözünür. Gliserol karbonat haricinde olanlar suyun yanı sıra etanol

ve benzende çözünebilme özelliğine sahiptir. Etilen karbonat oda sıcaklığında katı halde iken propilen karbonat ve gliserol karbonat sıvı halde bulunur (Pescarmona vd., 2021).

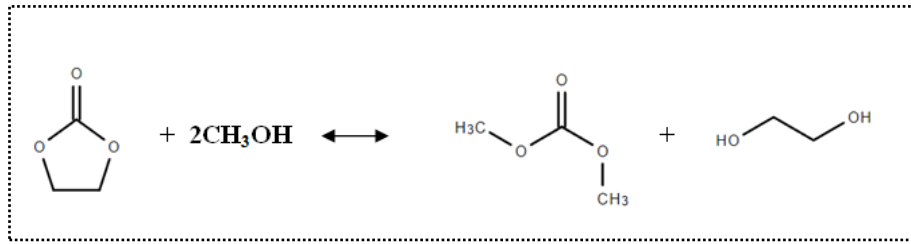
Tablo 2.1. Temel Halkalı Karbonatların Bazı Fizikokimyasal Özellikleri

Özellik	Etilen karbonat	Propilen karbonat	Gliserol karbonat
Kimyasal Formül	C ₃ H ₄ O ₃	C ₄ H ₆ O ₃	C ₄ H ₆ O ₄
M _w (g/mol)	88,1	102,1	118,1
T _m (°C)	36	-49	-69
T _b (°C)	248	242	115 (0,1 mmHg)
ρ (g/mL)	1,32 (39°C)	1,21 (20°C)	1,4
η (cP)	1,93 (40°C)	2,53 (25°C)	85,4 (25°C)

Uygulama alanı çok geniş olan halkalı karbonatlar yeşil çözücü olarak kullanılabilir. Propilen karbonat, bu amaçla en yaygın kullanılan halkalı karbonat olarak karşımıza çıkar. Reaksiyon çözücüsü niteliğinde zararlı çözücülere (diklorometan ve dimetilformamid gibi) alternatif olarak kullanılabilir. Atmosferik basınçta geniş bir sıcaklık aralığında (-49-242 °C) sıvı formdadır. Yüksek dielektrik sabiti (20 °C'de ε: 66,14) ve dipol momentini (μ: 4,9 D) vardır. Düşük viskoziteye sahip olup renksiz ve kokusuzdur. Bunun yanı sıra, düşük buhar basıncı, toksisite, parlama, korozif olmama özellikleri gösterir. Hava ve su atmosferine biyolojik olarak parçalanabilir. Ancak propilen karbonat yüksek kaynama noktalı bir çözücü olduğu için ortamdan uzaklaştırılması ve yeniden kullanılması yüksek enerji gerektirir. Etilen karbonat da propilen karbonatla benzer özelliklere sahiptir. Ancak, oda sıcaklığında katı olduğu için oda sıcaklığında sıvı fazda bulunan kimyasallarla karıştırılarak çözücü halinde kullanılabilir. Etilen karbonat ve propilen karbonat endüstriyel olarak üretilen halkalı karbonatlardır. Etilen karbonat, propilen karbonat ile karıştırılarak lityum iyon bataryalarda elektrolit olarak kullanılabilir. Halkalı karbonatlar yüksek dielektrik sabitine sahiptir, bu sayede bataryada lityum tuzları çözünebilir ve elektrolitte yüksek iletkenliğe erişilebilir. Bu sektör haricinde etilen ve propilen karbonat boyalarda, kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılabilirler (Pescarmona vd., 2021).

Gliserol karbonat da etilen ve propilen karbonat ile benzer özellikler taşır. Avantajı yenilenebilir kaynaktan üretiliyor olmasıdır. Ancak, gliserol karbonat oldukça viskoz bir sıvıdır. Bu durum çözücü olarak uygulama alanlarını sınırlar (Pescarmona vd., 2021).

Halkalı karbonatlar, reaktant olarak çeşitli reaksiyonlarda kullanılabilirler. Alkoller ve aminlerle, baz katalizli halka açma reaksiyonunda reaktant görevi görebilirler. Bu şekilde, fosgen, izosiyanat ve epoksitler gibi zararlı reaktantlara alternatif teşkil ederler. Halkalı karbonatlar ile alifatik alkoller arasındaki reaksiyon transkarbonasyon reaksiyonu olarak tanımlanır. Örneğin, metanol ile etilen karbonatın transkarbonasyon reaksiyonunun ürünü dimetil karbonattır. Bu reaksiyon, endüstriyel olarak uygulama alanına sahip fosgen temelli dimetil karbonat üretimine alternatif yeşil bir yol teşkil eder (Pescarmona vd., 2021). Şekil 2.1’de ilgili reaksiyona yer verilmiştir.



Şekil 2.1. Metanol ve Etilen karbonat arasındaki Transkarbonasyon Reaksiyonu

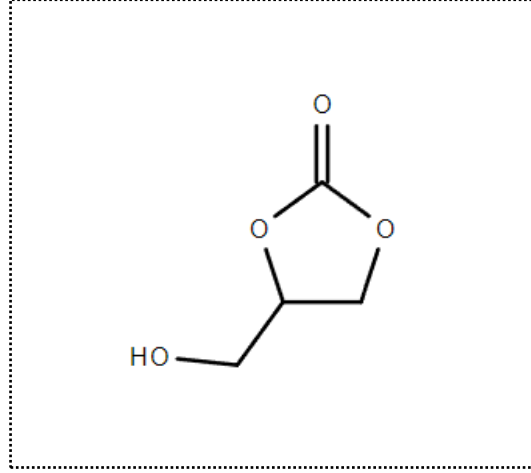
Halkalı karbonatların, alifatik birincil ve ikincil aminlerle reaksiyonu sonucu üreten grupları oluşur. Örneğin, bir halkalı karbonatın diammin ile reaksiyonu poliüretanlar meydana gelir. Poliüretanlar, köpük ve kaplama amaçlı kullanılan polimerlerdir. Geleneksel yolla toksik izosiyanatlar ve polyoller arasındaki reaksiyon ile sentezlenirler (Pescarmona vd., 2021).

2.2. Özellikleri ve Uygulama Alanları

Gliserol karbonat, son yıllarda gliserolden türetilen en önemli ürünlerden biri olarak kabul edilmektedir (Koranian vd., 2024). GK, düşük toksisite, tutuşabilirlik (parlama noktası: ~204 °C) ve uçuculuk (0,1 mmHg basınçta kaynama noktası: ~110 °C) ile yüksek oranda biyoçözünübilirlik, hidrofiliklik özelliklerine sahip olması nedenleriyle değerli bir kimyasaldır (Ochoa-Gómez vd ., 2012; De Caro vd., 2019). Şekil 2.2’de GK’nın yapısal formülü sunulmuştur.

Biyo-temelli olması gliserol karbonatın yeşil kimyasal kategorisine girmesini sağlar. Oldukça reaktif olan GK doğrudan ya da dolaylı olarak çeşitli uygulamalarda yer bulur (Ochoa-Gómez vd ., 2012). Polar çözücü olarak Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizinde ve çözünen enzimatik sistemlerde kullanılabilir (Lameiras vd., 2011; Ou vd., 2011). Yüksek dielektrik sabitine ($\epsilon = 109,7$) sahip olduğundan ötürü GK, lityum-iyon bataryalarda kullanılır. Dielektrik sabitinin yüksek olması sayesinde batarya içinde çözünen

lityum miktarı ve dolaylı olarak iyonik iletkenlik artar (Lameiras vd., 2011; Wang vd., 2015). Bu uygulamaların yanı sıra, GK tırnak cilası çıkarıcı, plastikleştirici, nemlendirici olarak kozmetik sektöründe kullanılır (Sonnati vd., 2013). Ayrıca, GK, deterjanlarda ve gaz ayırımında sıvı membran bileşeni olarak da doğrudan kullanıma sahiptir (Nomanbhay vd. 2020).



Şekil 2.2. Gliserol Karbonatın Yapısal Formülü

Kimyasal yapısı incelendiğinde GK birden fazla reaktif bölgeye sahiptir: dioksolan halkasındaki 3 karbon atomu (C) ve pendant hidroksil grubu (-OH). GK, reaksiyonlarda hidroksil grubundan ötürü nükleofil, halkadaki karbon atomlarından ötürü ise elektrophil özellik gösterir. Bu sayede GK, polimer ve yüzey aktif maddelerin üretimi için gerekli kimyasal ara ürün olarak sentezlenebilir. Bu yaklaşım GK'ın dolaylı kullanımına örnektir (Sonnati vd., 2013).

2.3.Sentezi için Çeşitli Yaklaşımlar

Uygulama alanlarının çeşitlilik arz etmesi neticesinde GK sentez metodları da çoğalmıştır. Bu metodların laboratuvar ölçeğinden endüstriyel uygulanabilirliğe taşınabilmesi çeşitli koşullara bağlıdır. Bunlar, aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Sentezde kullanılacak katalizör ucuz, geri kazanılabilir ve tekrarlanabilir olmalıdır.
- Reaksiyon sonunda gliserol karbonat ürün karışımından kolaylıkla ayrılmalıdır.
- Çözücü kullanımı hiç olmamalı ya da az olmalıdır.
- Yüksek dönüşüm ve seçicilik alınabilen, az maliyetli bir sentez metodu seçilmelidir.
- Seçilen metotta reaksiyon süresinin kısa olması tercih edilir.
- Yanıcı ve toksik kimyasal kullanılmamalıdır (Ochoa-Gómez vd., 2012).

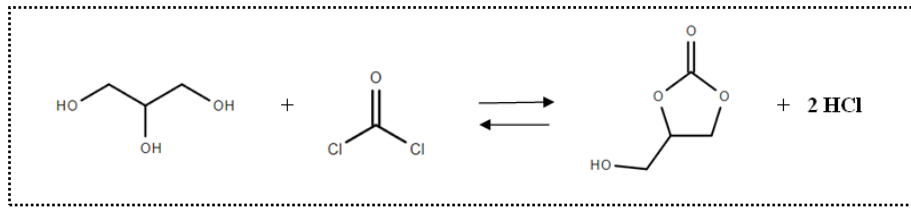
Araştırmacılar bu koşulları karşılamak üzere çeşitli GK sentez metodları geliştirmişlerdir. Tez kapsamında GK sentezi için yalnızca gliserolün girdi olarak kullanıldığı reaksiyonlar irdelenmiş olup detayları ilerleyen alt başlıklar altında sunulmuştur.

Gliserolün transkarbonilasyonu

Gliserol karbonat sentezi için tercih edilebilecek metotlardan birisi gliserolün transkarbonilasyonudur. Őimdiye kadar transkarbonilasyon ile gliserol karbonat sentezinde kullanılan kimyasallar: fosgen, alkin karbonat, dialkil karbonat, ve ure olarak sıralanabilir (Lanjekar ve Rathod, 2013). Fosgen ile transkarbonilasyon basit ve etkili bir yontemdir. Ancak fosgenin zehirli bir kimyasal olması bu yontemin kullanımını kısıtlamıştır. Transkarbonilasyonda dialkil karbonat kullanımı bazik nitelikli katalizorler ile gerçekleştirilir. Ancak bu yontemle GK seçiciliği dűřuk kalmaktadır. Ure ile transkarbonilasyonda yaşanan zorluk ise urun karışımından gliserol karbonat ve dimetil karbonatın ayrılmasıdır (Li vd., 2021). Benzer Őekilde alkin karbonatların kullanımı da urun karışımından GK saflaştırmada zorluk yaşanmaktadır. unkü reaksiyonda yan urun olarak oluşan diollerin kaynama noktaları yűksektir. Ayrıca bazı alkin karbonatlar reaksiyon girdisi olarak kullanmak için pahalıdır (Lanjekar ve Rathod, 2013).

a) Fosgen

Fosgen kimya endűstrisinde, di-izosiyanat, polikarbonat plastik, kloroformik ester, boya gibi kimyasal maddelerin yapımında kullanılır. Karbon monoksit ve klordan uretilir. Uretim, sabit yataklı reaktorde yapılır. Reaksiyon, gaz fazda 400 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda gerçekleşir. Reaksiyon, ekzotermal olduğundan soğutma onemlidir (Reimerink, 1999). Őekil 2.3'te fosgenden gliserol karbonat uretimi reaksiyonuna yer verilmiştir.

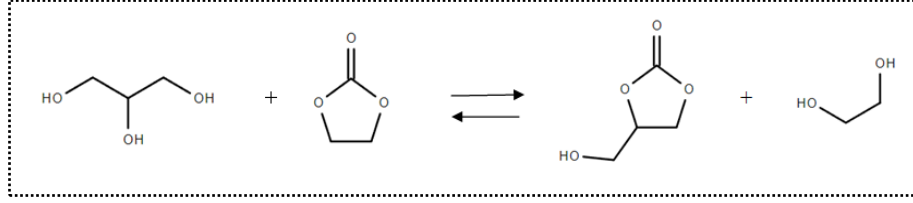


Şekil 2.3. Gliserol ve Fosgenden Gliserol Karbonat Uretimi

b) Alkin karbonat

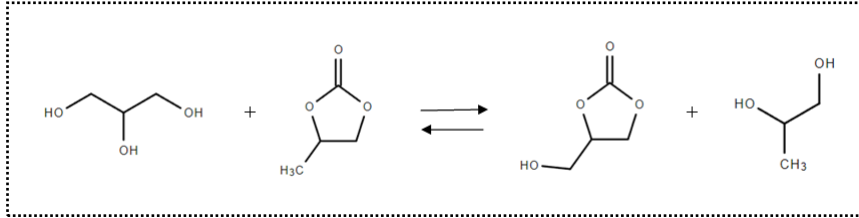
Gliserol karbonat sentezinin bir diđer yolu da gliserolün etilen karbonat ve propilen karbonat varlıđında transkarbonilasyonudur (Sonnati vd., 2013). Etilen karbonat ile olan reaksiyon, bazik kořullarda dűřuk sıcaklıklarda gerçekleřir. Bu amaçla Őimdiye kadar

kullanılan bazik katalizörler, potasyum metoksit (KOCH_3), potasyum karbonat (K_2CO_3), kalsiyum oksit (CaO), ve hidrotalsitler (Al-Mg ve Al-Ca)'dir. Etilen glikol reaksiyonun yan ürünüdür. Yan ürün, otomotiv, tekstil, kimya ve enerji sektörlerinde kullanılır (Alvarez Serafini vd., 2023). Şekil 2.4'te ilgili reaksiyona yer verilmiştir.



Şekil 2.4. Gliserol ve Etilen Karbonattan Gliserol Karbonat Üretimi

Propilen karbonattan gliserol karbonat üretimine bakıldığında, organik bazlar ve iyonik sıvılar gibi çeşitli homojen katalizörlerin yanı sıra metal oksitler ve hidrotalsitler gibi çeşitli bazik nitelikli heterojen katalizörlerin kullanıldığı görülmüştür. Bunun yanı sıra, propilen karbonat ve gliserol arasındaki reaksiyonun tersinir olduğu bilinmektedir. Bu durum, organik karbonat ve gliserol arasındaki molar oranın, reaktant ve ürünlerdeki denge derişimi üzerine etkili olduğu sonucunu ortaya çıkartır (Alassmy vd., 2021). Şekil 2.5'te ilgili reaksiyon yer almaktadır.

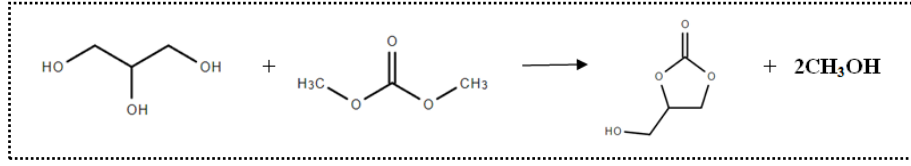


Şekil 2.5. Gliserol ve Propilen Karbonattan Gliserol Karbonat Üretimi

c) Dialkil karbonat

Gliserol karbonat üretimi için yaygın olarak dialkil karbonat kaynağı olarak dimetil karbonat kullanılır. Dimetil karbonat, CO_2 ve yenilenebilir kaynaklardan üretilebilen bir kimyasaldır. Transkarbonilasyon için asidik ve bazik katalizörlere başvurulabilir. Ancak, asidik katalizörlerle karşılaştırıldığında bazik katalizörlerin bu reaksiyonda daha yüksek GK verimi ve gliserol dönüşümü sağladığı bilinmektedir. Gliserol ve dimetil karbonatın transesterifikasyonunda potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH) ve K_2CO_3 literatürde kullanılan bazik katalizörlerdendir. Lipaz ile de bu reaksiyon yüksek verim alınmak üzere katalizlenebilir. Ancak bu durumda, reaksiyon süresi oldukça uzundur (25 saatten fazla) ve tetrahidrofuran gibi çözücü kullanımı gerekir. Dimetil karbonat ve

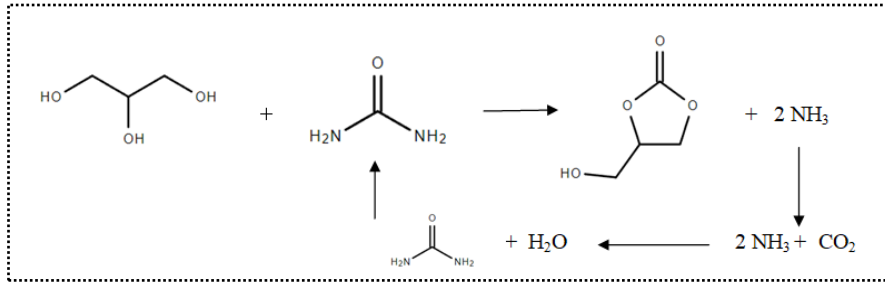
gliserolden gliserol karbonat eldesinde yan ürün metanoldür (Li vd., 2018; Ochoa-Gómez vd., 2009). Şekil 2.6’da ilgili reaksiyon sunulmuştur.



Şekil 2.6. Dimetil Karbonat ve Gliserolün Transesterifikasyonu ile Gliserol Karbonat Sentezi

d) Üre

GK üretmenin alternatif bir yolu, gliserol ve ürenin transkarbonilasyonudur. Üre uygun fiyatlı, kolayca temin edilebilen, biyo-temelli ve toksik olmayan bir reaktiftir. Aktifleştirilmiş bir CO₂ formunu temsil eder. Ürenin önemli bir karbonilasyon ajanı olarak görülmesindeki bir başka neden ise, reaksiyonun tek yan ürününün amonyak olmasıdır. Amonyak gaz fazındadır ve rahatlıkla reaksiyon karışımından uzaklaştırılıp bir başka proste girdi olarak kullanılabilir. Yan ürün amonyaktan (NH₃) tekrar üre (CH₄N₂O) elde etmek de mantıklı bir seçenek olarak karşımıza çıkar. Bu durumda reaksiyon Şekil 2.7’de sunulduğu gibi ilerlemektedir. Buna göre, amonyak CO₂ ile reaksiyona girer ve üreye dönüşür (Inrirari vd, 2024; De Caro vd., 2019).

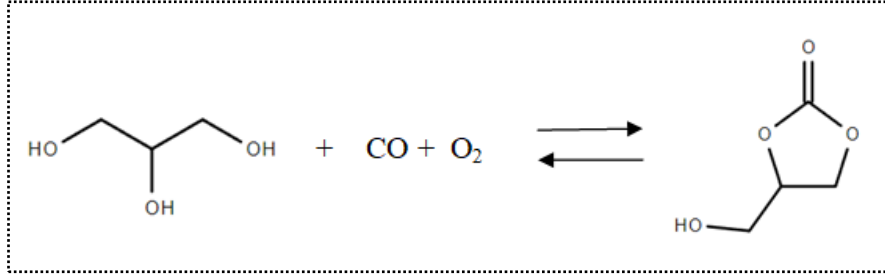


Şekil 2.7. Üre ve Gliserolün Transkarbonilasyonu Reaksiyonu ile Gliserol Karbonat Sentezi

Ürenin gliserolizi reaksiyonu, çözücüsüz koşullarda yüksek verim ve seçicilik vermektedir. Genel olarak reaksiyon, vakum ya da azot gazı ortamında yürütülür. Bu sayede oluşan yan ürün amonyağın sürekli olarak sistemden çekilmesi sağlanır ve reaksiyon ürün lehine ilerleyebilir (Inrirari vd., 2024). Lewis asit bölgelerine sahip katalizörler, bu reaksiyonda yüksek verimler alınması açısından başarı gösterir. Bu reaksiyonda aktif katalizörler, çinko ve magnezyum sülfat, çinko oksit, hidrotalsitler olarak sıralanabilir (Climent vd., 2010: 141; Galadima ve Muraza, 2017).

Gliserolün karbon monoksit ile karbonilasyonu

Gliserolün karbon monoksit (CO) ile karbonilasyonu oksijen varlığında yürütülür. Reaksiyon, katalizör kullanımına ihtiyaç duyar. Karbon monoksitin toksik olması bu yöntemin işe yararlığını ve endüstriyel olarak yaygınlaşmasını sınırlar (Sonnati vd., 2013). Şekil 2.8’de ilgili reaksiyona yer verilmiştir.



Şekil 2.8. Karbon Monoksit ve Gliserolün Karbonilasyonu Reaksiyonu ile

Gliserol Karbonat Sentezi

3. NANOKATALİZÖRLER

Katalizörler, kimyasal ve biyolojik olarak gruplandırılır. Kimyasal katalizörler, kendi içinde homojen ve heterojen olmak üzere ayrılır. Homojen katalizörler, asidik ve bazik olabilir. Heterojen katalizörler ise asidik, bazik ve hem asidik hem bazik özelliği aynı anda taşıyan çift fonksiyonlu olabilirler. Biyolojik katalizörler genellikle lipaz türevidir. Bir katalizörün etkinliği, aktivite, seçicilik ve kararlılığına bakılarak ölçülür (Yadav vd., 2022). Heterojen katalizörler bilim dünyasında homojen katalizörlere göre daha popülerdir. Bunun nedeni, homojen katalizörlerin reaksiyon sonrası ortamdan uzaklaştırılması ve geri kazanılması zordur (Marciniak vd., 2020)

Heterojen özellikli nanokatalizörlerin, klasik heterojen katalizörlere göre avantajları, yüzey etkileşimlerinin ve hacim başına düşen alanlarının yüksek olmasıdır. Bir başka deyişle, yüzey alanlarının yüksek olması katalizör substrat etkileşiminin artmasını sağlar. Nanokatalizörlerin parçacık boyutunun küçük olması sayesinde, difüzyon ile yalnızca ürün katalizör yüzeyinden uzaklaştırılır, böylece reaksiyon hızı artar. Ayrıca, yüzeylerinde bulunan nano-gözenekler sayesinde nanokatalizörlerin kimyasal aktiviteleri ve seçicilikleri geleneksel heterojen katalizörlere göre yüksektir. Nanokatalizör kullanıldığında düşük sıcaklıklarda çalışılabilir, bu enerji tasarrufu demektir. Reaksiyon süresi kısaldır. Yan reaksiyonların sayısı azalır. Ancak nanokatalizörlerin hali hazırda geliştirilmeye açık yanları vardır. Sentez sırasında edinilen nanokatalizörleri toplamak için santrifüj ile enerji harcanır. Ayrıca, nanokatalizörlerin santrifüjle toplanmalarının ardından metanol ile yıkanmaları gerekir. Bu da ekstra kimyasal çözücü harcanması ve sentezin çevreci yanının azalması anlamına gelir. Geleneksel heterojen katalizörlere göre, nanokatalizörlerin sentez maliyetleri yüksektir. Nanokatalizör sentezi kimyasal yöntem kullanılarak yukarıdan-aşağıya ya da aşağıdan-yukarıya yaklaşım ile gerçekleştirilebilir. Nanokatalizör sentezinde çokça kullanılan kimyasal yöntemler: sol-jel, solvotermal sentez, sonokimyasal yöntem, fotokimyasal yöntem, elektrokimyasal yöntem, mikroemülsiyon yöntemi olarak sıralanabilir. Bu tez çalışması kapsamında, kimyasal yöntemler kullanılarak nanokatalizör sentezi gerçekleştirilmiştir. Ancak literatürde, fiziksel ve biyolojik yöntemlerle de nanokatalizör sentezi gerçekleştirilmesi mümkündür. Fiziksel yöntemlerden mekanik öğütme, biyolojik yöntemlerden bitki veya ekstraktları kullanılarak nanokatalizör sentezinin yapılması son yıllarda popüler araştırma konularındandır (Yadav vd., 2022).

İlerleyen bölümlerde detaylı şekilde incelenecek olan heterojen nanokatalizörler 5 çeşittir. Bunlar, metal-oksit, nano zeolit, nano ferrit, nano hidrotalsit, metal-organik kafes yapıları (MOF) ve aerojel'dir.

Metal-Oksit

Metal-oksit nanokatalizörler, su-gaz değişimi reaksiyonu, sudan hidrojen üretimi, CO₂ dönüşümü, biyokütle kullanımı reaksiyonlarında uygulama alanı bulur. Bu kapsamda, metal nanoparçacıklar çeşitli oksitlerle bir araya getirilir. Çekirdek-kabuk, yumurta sarısı-kabuk (yolk-shell), Janus ve çok katmanlı formlarda sentezlenebilirler (Liu vd., 2012).

Çekirdek-kabuk tipi metal-oksit nanokatalizörler, eş-merkezli ya da dış-merkezli olabilir. Eş-merkezli çekirdek-kabuk tipi katalizörler sentezlenirken metal nanoparçacık etrafında oksit başlatıcı (tetraetil ortosilikat gibi) hidroliz ve kondenzasyona uğrayarak nanoparçacık etrafında kabuk oluşturur. Metal nanoparçacık, oksitin düzgün yerleşebilmesi için çeşitli polimer ve ligandlarla modifiye edilebilir. Çekirdek-kabuk katalizörlerde kullanılan oksitlere örnek olarak, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, MnO, Fe₂O₃, CoO, NiO, Cu₂O, ve ZnO verilebilir (Liu vd., 2012: 1463). En yaygın kullanılan çekirdek-kabuk tipi katalizörler, silika kaplı Au, Ag, Pt ve Pd nanoparçacıkları içerir (Liu vd., 2012).

Yumurta sarısı-kabuk tipi metal-oksit nanokatalizörlerin başlatıcısı çekirdek-kabuk tipi nanokatalizörlerdir. Sentez sırasında çekirdek ya da kabuk kısmi olarak aşındırılır. Bunun amacı metal nanoparçacıkların hareketine izin verecek alan yaratmaktır (Liu vd., 2012).

Janus tipi metal-oksit nanokatalizörler, iki ya da daha fazla farklı özelliğin ya da yüzeyin bir araya getirilmesiyle oluşan malzemelerdir. Örneğin, metal nanoparçacıkların karbon nanotüp yüzeyinde sentezlenmesi ve silikanın katalizöre destek sağlaması bir Janus yapısıdır (Liu vd., 2012).

Çok katmanlı metal-oksit katalizörlerin sentezlenme amacı çekirdek-kabuk, yumurta sarısı-kabuk ya da Janus formu nanokatalizörlerin özelliklerinin katalitik aktiviteyi artırmak amacıyla geliştirilmesidir. Çekirdekleri metal ya da oksit olabilir. Metal olur ise metal-oksit-oksit, metal-polimer-oksit, metal-polimer-metal, metal-karbon-oksit, metal-oksit-sülfür kompozisyonlarında hazırlanabilirler. Çekirdeğin oksit olması halinde ise, oksit-metal-oksit, oksit-metal-polimer, oksit-metal-oksit-oksit şeklinde katmanlı olabilirler (Liu vd., 2012).

Metal-Oksit tipi nanokatalizörlerin halkalı karbonat üretiminde kullanımları mümkündür. Asit-baz özelliği aynı anda taşırlar. Redoks özellikleri sayesinde katalizörde oksijen boşlukları oluşur. Bir halkalı karbonat olan stiren karbonat üretimi göz önüne

alındığında, reaktantlar stiren oksit ve CO₂'dir. La-ZrO₂ bu reaksiyonda katalizör olarak kullanılan metal-oksit katalizörlerden biridir. Katalizör içerisinde La⁺³ kasyonu Zr⁺⁴ kationunun yerini alır. Bu sayede katalizörüm metal-oksit kafes yapısında Lewis bazı gibi davranan oksijen boşlukları meydana gelir. Bu durumda CO₂ bu bazı bölgelerine tutunurken stiren oksit ise katalizörün asidik zirkonya kısmına adsorplanır (Marciniak vd., 2020).

Nano Zeolit

Zeolitler 2 nm'nin altında mikrogözenekler içeren malzemelerdir. Söz konusu mikrogözenekler, TO₄ (T: Si ya da Al) tetrahedra yapıları ile çevrelenir. Yüksek yüzey alanına, ısı kararlılığı, moleküler şekil seçiciliğine sahiptirler. Metal yığınları ya da metalik nanoparçacıklar zeolit matrisi içerisine yerleştirilerek malzemenin fonksiyonelliği ve özellikleri geliştirilebilir. Karbondioksitten hidrokarbonların sentezinde aktif metal bölgesinde karbondioksitin aktivasyonu ile oluşmuş ara ürünün dönüşümü için katalitik bir bölge sağlar. Yani, seçili hidrokarbonun verimini zeolit yapısal özelliklerine göre ayarlamak mümkündür (Azhari vd., 2022).

Zeolit katalizörün uygun asiditeye sahip olması ürün seçiciliğinde belirleyicidir. Örneğin Fischer-Tropsch reaksiyonunda yüksek asiditeye sahip ZSM-5 zeolit kullanılması ağır aromatiklerin oluşumuna yardımcı olur. Aynı reaksiyonda, düşük asiditeli bir zeolit kullanılması durumunda ise benzin ayarında hidrokarbon ürün seçiliği artar. Bir zeolit asiditesi, içerdiği hidroksil grubundaki proton (Si-O-(H)-Al) (Brönsted asidi) ve Al⁺³ (Lewis asidi) varlığıyla ilişkilidir. Dolayısıyla Si/Al oranını değiştirerek ya da zeolit kafes yapısına farklı metal kasyonları yerleştirerek zeolit asiditesini değiştirmek mümkündür (Azhari vd., 2022).

Zeolit asiditesinin yanında, gözenek yapısı da katalizörün aktivitesi, seçiciliği ve kararlılığında belirleyici rol oynar. Çünkü gözenek yapısı reaktant ve ürünlerin kütle transferi davranışı üzerinde etkilidir. Günümüzde, mikrogözenekli zeolitler hiyerarşik düzende sentezlenerek ek mezo- ve makroporlara sahip olabilirler. Mezoporojenler (karbon siyahı, karbon fiber, katyonik yüzey aktifleştiriciler ya da polimerler) mezopor oluşumunda rol oynarlar. Yeşil mezoporojenler kullanılması ya da mezoporojen kullanılmadan sentezlenen hiyerarşik zeolitler gün geçtikçe popüler hale gelmektedir (Azhari vd., 2022).

Geleneksel zeolit kristallerine nano boyut kazandırmak, reaksiyonun ürün seçiciliği, reaktant dönüşümü ve katalizör kararlılığını arttırmak açısından önem arz eder. Kristalin

boyutunun küçültülmesi alıkonma zamanını kısaltır, böylece istenen ürün yan reaksiyonlarla kok oluşumuna neden olmaksızın hızlıca difüzlenererek kristali terk eder (Azhari vd., 2022).

Zeolit-Y ve ZSM-5 halkalı karbonat üretiminde şimdiye kadar test edilmiş zeolit türleridir. Önceki çalışmalarda, çinko yüklü ZSM-5 ile düşük reaksiyon sıcaklığı ve atmosferik basınçtaki CO₂ ile epoksitlerden yüksek verimde halkalı karbonat üretimi ispatlanmıştır. Zeolit Y ile ise %100 stiren karbonat verimine ulaşılmıştır (Marciniak vd., 2020).

Nano Ferrit

Nano ferritler heterojen katalizör olarak kullanılabilen seramik malzemelerdir. Üstün fiziksel, kimyasal, yapısal, elektriksel ve mekanik özelliklere sahiptirler. En önemli özellikleri, manyetik karakteristikte olduklarından dışarıdan bir manyetik alana maruz kaldıklarında reaksiyon karışımından kolaylıkla ayrılabilmeleridir. Bu sayede, nanokatalizör olarak defalarca kullanılabilirler. Geleneksel katalizörü ayırma prosedürlerine bu yönleriyle avantaj sağlarlar ve geri kazanma sırasında katalizör kütle kaybı minimuma indirgenebilir. Nanoferritler, küçük kristal boyutuna sahip, biyobozunur, düşük toksisiteli, kimyasal olarak kararlı ve reaktivitesi yüksek nanokatalizörlerdir. Çeşitleri, Fe₃O₄, SO₄/ZrO₂-TiO₂-Fe₃O₄, ZrO₂-TiO₂-Fe₃O₄, CaO/CuFe₂O₄ ve Fe₂O₃-MnO-SO₄/ZrO₂ olmak üzere sınıflandırılabilir (Yadav vd., 2022).

Genellikle katalizör desteği olarak kullanılan nano ferritler, atmosferdeki oksijen ile temas halinde ve asidik çözeltilerde kolaylıkla oksitlenebilir. Bu açıdan, çeşitli malzemelerle kaplanarak kullanırlar. Alüminyum bileşikleri bu malzemelerden biridir. Alüminyum bileşikleri ile kompozit haline getirilmiş ferrit nanokatalizör, epoksitlerden halkalı karbonat üretiminde kullanılabilir (Faisal vd., 2019). Ayrıca bu nanokatalizörler, karbondioksidin hidrojenasyonu ile olefin eldesi için de katalizör görevi üstlenirler (Ye vd., 2022).

Nano Hidrotalsit

Hidrotalsitler, diğer adıyla çift tabakalı hidroksitler, anyonik ve bazik katalizörlerdir. BASF gibi ünlü kimya şirketleri her yıl binlerce ton hidrotalsit üretirler. Antasit, alev geciktirici, ve bazik katalizör olarak kullanılırlar. Son yıllarda CO₂ temelli uygulamaları ön plana çıkmıştır. Yapısal içerikleri, 2 (Mg, Ni, Zn, Cu, Mn) ve 3 değerlikli (Al, Fe, Cr) metalik katyonlar ve çeşitli iyonlardan (CO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, OH⁻) oluşur. Mg-Al hidrotalsitler CO₂ sorpsiyonunda en çok çalışılan türdür. 200-500°C aralığında CH₄, CO, su buharı, N₂ içeren gaz karışımından CO₂ kemisorpsiyonunda oldukça yüksek seçicilik sergilerler. Hidrotalsitler,

düşük adsorpsiyon ısısına sahip olduklarından desorpsiyonun ardından yeniden kullanılabilirler. Pellet haline getirilerek kullanılabilirler, mekanik dayanımları yüksektir. Dezavantajlarına bakıldığında, hidrotalsitlerin CO₂ sorpsiyon kapasiteleri düşük kalmaktadır. Bunu arttırmanın yolu hidrotalsitin bazikliği arttırmadan geçer, çünkü CO₂ asidik tabiatlı bir kimyasaldır. Bazikliği arttırmanın yolları hakkında çeşitli yaklaşımlar kalsinasyon sıcaklığı, sentez koşulları ve kimyasal yapıda gizlidir. Önceki araştırmalar, Mg-Al hidrotalsitler için maksimum bazikliği veren kalsinasyon sıcaklığının 400 °C olduğunu göstermektedir. Kimyasal kompozisyon yani Mg/Al oranı da bazikliği etkilemektedir. Genellikle birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan hidrotalsitlerde iyi bir bazikliği yakalayabilmek için sentez çözeltisinin pH'ının 10'un üzerinde olması önerilir. Hali hazırda sentezlenmiş ve kalsine edilmiş bir hidrotalsitin bazikliği çeşitli yaklaşımlarla daha da arttırılabilir. Bunlar, destek kullanmak, alkali metal emdirmektir (Bhatta vd., 2015).

Bir halkalı karbonat türü olan propilen karbonatın transesterifikasyonu ile dimetil karbonat üretimi Mg-Al hidrotalsitlerle yürütülebilir (Unnikrishnan ve Srinivas, 2012). Ayrıca literatürde Climent ve arkadaşları tarafından yayınlanmış, etilen karbonatın gliserol ile transesterifikasyonu ile gliserol karbonat üretiminde hidrotalsit türevi Al/Mg ve Al/Li karışık oksitlerin kullanıldığı bir çalışma mevcuttur (Climent vd., 2010).

3.1. Metal-Organik Kafes Yapıları

Koordinasyon polimerleri, metal iyon ya da kümeleri ile organik moleküllerin koordinasyonları ile oluşan genişletilmiş ağ örgüsüne sahip katı yapılardır. Koordinasyon polimerleri amorf ya da kristal, gözenekli ya da gözeneksiz yapıda bulunabilirler. Metal-organik kafes yapısı (MOF) güçlü metal-ligand etkileşimine sahip gözenekli kristal bir koordinasyon polimeridir. Metal-ligand koordine bağlarının hidrojen bağlarından daha kuvvetli olduğu bilinmektedir. MOFların son yıllarda bu kadar üzerinde çalışılmasının nedeni gözeneklilik, kristal yapı ve güçlü metal-ligand etkileşimi özelliklerini aynı anda bünyelerinde buldurmalarıdır. Mikrogözenekli yapıları sayesinde, yüzey alanları 5900 m²/g, gözenek hacimleri ise 2 cm³/g a kadar artabilir. Aynı zamanda çok çeşitli gözenek boyutlarına ve topolojilere sahiptirler. MOFların gözenek boyutu ve şeklini belirleyen, metal ve organik bağlayıcının seçimi ve bunların birbirlerine nasıl bağlandıklarında gizlidir. MOFlar yapıları sayesinde gözeneklerine difüzlenecek molekülü seçerler, yani moleküler elek niteliğindedirler (Corma vd., 2010).

MOF çeşitlerinin adlandırılmasında keşfeden laboratuvar tarafından isimlendirme yapılır. Örneğin, günümüzde çok çalışılan MOFlardan, HKUST-n Hong-Kong University of

Science and Technology, MIL-n mate'riaux de l'Institut Lavoisier'dan adını almıştır. Burada n ifadesi bir sayısal değeri temsil eden semboldür. Bunun yanı sıra, bazı MOFlar empirik formül ile de tanımlanabilirler. Örneğin, $[Zn_4(O)(bdc)_3]$ formülü, MOF içindeki metal, ligand (bdc: 1,4-benzendikarboksilat) ve tekrarlayan birimlerindeki stokiometrik oranı gösterir. MOFların sınıflandırılmasında 3 boyutlu ağların isimlendirilmesine de başvurulabilir. Sod, rho, gis, bcu-k gibi terminolojiler bir MOF'un kristal ağ yapısını simgeler (Corma vd., 2010).

Günümüzde, dünya genelinde 27 şirketin MOF'u ticari olarak piyasaya sürdükleri bilinmektedir. 2010 yılında ilk endüstriyel MOF üretilmiştir. 4 yıl sonra araçlarda, MOF-temelli doğal gaz depolama üniteleri imal edilmiştir. 2016 yılında ilk ticari MOF ürünü, TruPick ortaya çıkmıştır. Görevi, olgunlaşmış meyve ve sebze saklamaktır. 2018 yılında, ION-X gaz depolama ve salma sistemi üretilmiştir. Bu ürün, elektronik endüstrisi için zararlı gazlara (arsin, fosfin gibi) yönelik olarak geliştirilmiştir. Bu yıl aynı zamanda tıp alanında tümöre karşı immünoterapide kullanılmak üzere RiMO-301 üretilmiştir. Son yıllarda ise su hasadı üzerine MOFlar ile çalışmalar devam etmektedir. Geri kalan MOF çeşitleri ise henüz laboratuvar ortamında sentezlenebilmektedir. Endüstriyel ölçeğe geçilememesinin nedenlerinden ilki kristal yapıda olmalarıdır. Diğer neden ise uzun dönemli kimyasal ve atmosferik kararlılık testlerinin henüz endüstriyel çalışmalar için uygun olmamasıdır. Ayrıca, günümüzde önem kazanan yeşil kimya prensipleriyle sentezlenebilmeleri için geliştirilmeye açık yönleri bulunmaktadır. Bunlar, aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Sentezin düşük sıcaklık ve basınçlarda yürütülmesi,
- Hidroksitler ya da oksitler gibi tehlikeli olmayan, ucuz, yenilenebilir, geri kazanılabilir ve korozif olmayan başlatıcılarla çalışılması,
- Toksik olmayan ve parlama özelliğine sahip olmayan çözücülerin kullanılması,
- Sentezde ucuz enerji kaynaklarının kullanılması gerekir.

100,000'in üzerinde MOF çeşidi olduğu bilinmektedir. Herbir MOF türünün özellikleri farklılık arz eder. Bunlardan bazılarının öne çıkan özelliklerine değinmek gerekirse HKUST-1 mekanik dayanıklılığı yüksek bir MOF türüdür. 30,7 GPa basınca kadar stabilitesini korur. MOF-210 CO₂ adsorplamada oldukça başarılıdır (2400 mg/g). MIL-100 (Cr) oldukça hidrofobik olup su içerisinde kristal yapısını 1 yıla kadar koruyabilmektedir. DUT-60 BET yüzey alanı ve gözenek hacmi çok yüksek olan bir MOF türüdür (7839 m²/g, 5,02 cm³/g) (Freund vd., 2021). Uygulama alanında ihtiyaç duyulan özelliğe bağlı olarak uygun MOF tipi seçilerek çalışılabilir.

MOFların uygulama alanları: gaz depolama ve ayrımı, buhar sorpsiyonu, kataliz, biyomedikal uygulamalar, kimyasal sensörler, elektronik ve iyonik iletken üretimi olarak sınıflandırılabilir. Uygulama alanlarının çok çeşitli olması MOFların özelliklerinin eşsiz ve üstün olmasından kaynaklıdır.

Gaz depolama ve ayrımı

Fosil yakıtlar olan sıvı petrol ve katı kömüre göre gaz yakıtların (hidrojen, metan) daha çevre dostu oldukları bilinmektedir. Bunun nedeni, gaz yakıtların karbon emisyonlarının düşük ve ısıl verimlerinin yüksek olmasıdır. Ancak, gaz yakıtların taşıma, depolama ve dönüşümlerinde zorluklar bulunmaktadır. Gaz yakıtların işlenmesi zordur ve gereken enerji maliyeti yüksektir. Gözenekli malzemeler gaz yakıtların depolanmasını adsorpsiyon yoluyla mümkün kılar. Diğer gözenekli malzemelerle karşılaştırıldığında MOF'ların daha yüksek gözeneklilik, ayarlanabilir gözenek boyutları ve kararlılıkları vardır. Ancak, gaz molekülleri çoğunlukla benzer şekil ve boyutta olduğu için MOF'lar ile bile gaz moleküllerinin adsorpsiyonla depolanması noktasında zorluklar oluşmaktadır. MOF yapısında uygun metaller kullanıldığında gaz moleküllerinin adsorpsiyon seçiciliği artar (Freund vd., 2021). Hidrojen, metan, asetilen depolamada, karbondioksit yakalama ve ayrımında, zehirli gazların ayrılmasında MOFlar işlev görmektedir.

Hidrojen depolama için kuvvetli adsorpsiyon bölgeleri MOFların yüksek yüzey alanları ve ayarlanabilir yapıları sayesinde sağlanır. Hidrojen ve MOF arasındaki etkileşimin kuvvetli olabilmesi için MOF'un gözenek boyutunun hidrojenin moleküler çapı ile aynı olması gerekir (0,289 nm) (Freund vd., 2021). Ayrıca adsorban MOF'un, gözenek hacmi ve yüzey alanı, yüksek basınçlarda daha çok hidrojen adsorplanabilmesi için yeterince yüksek olmalıdır. MOF-177 en yüksek hidrojen adsorplama kapasitesine sahip MOF yapılarından biridir. 77 K ve 70 bar koşullarında MOF-177 ile kütlece %7,5 hidrojen adsorplama kapasitesine ulaşılmıştır (Freund vd., 2021).

Doğal gaz yüksek oranda metal içermektedir ve araçlarda kullanılan sıvı hidrokarbon yakıtı iyi bir alternatiftir. Doğalgazı ortam sıcaklığı ve düşük basınçta gözenekli malzemeler vasıtasıyla depolayabilmek yıllardan beri süregelen bir çalışmadır. Literatürde açık metal bölgeleri bulunan, M-MOF-74 (M=Mg, Mn, Co, Ni, Zn) ile yüksek metan adsorplama kapasitesine ulaşılmıştır. Özellikle Ni-MOF-74, 35 bar 298 K'de $230 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ile en iyi sonucu vermiştir. Bunun nedeninin, Nikel iyonlarının yüksek polarlanma yeteneğine sahip olması ve dolayısıyla metan molekülleri ile açık metal bölgeleri arasındaki elektrostatik etkileşimin yüksek olmasından kaynaklandığı açıklanmıştır (Freund vd., 2021).

Asetilen, değerli kimyasallar ve elektronik malzemelerin üretiminde başlatıcı olarak endüstride geniş ölçekte kullanılan bir gazdır. Ancak, patlama riski taşıdığından yüksek basınçlarda depolanması risk taşımaktadır. Şimdiye kadar asetilen depolamada en iyi sonucu veren MOF türü NbO-tipi bakır-temelli MOF ZJU-12 olmuştur. MOF ZJU-12, 298 K ve 1 bar'da $244 \text{ cm}^3/\text{g}$ değeriyle gravimetrik asetilen absorpsiyonunu sergilemiştir (Freund vd., 2021).

MOF'lar çoğunlukla aynı anda birden fazla gaza karşı afinite geliştirirler. Dolayısıyla CO_2 gibi yalnızca bir gazı adsorplamak üzerine seçici ve etkin bir MOF sentezlemek zor olup bu konu günümüzün önemli çalışma alanlarından. Bu alanda günümüzde yeni yeni çalışılmaya başlanmış MOF tipi ZIF'lerdir. Örneğin ZIF-20, CO_2/CH_4 ayırımında test edilmiştir. Bunun haricinde, ZIF'ler iyonik sıvılarla kompozit haline getirilerek CO_2 adsorplama performansının artırılması üzerine de çalışmalar mevcuttur. Tek başına ZIF-8'in performansı ile kıyaslandığında, iyonik sıvı/ZIF-8 kompozitin yaklaşık 6 kat yüksek CO_2 adsorplama kapasitesine sahip olduğu ve CO_2/CH_4 ayırımında daha iyi sonuç verdiği önceki çalışmalarla ortaya konmuştur (Freund vd., 2021).

Endüstriyel proseslerde zehirli kimyasal gazların adsorplanması için de MOFlar üzerinde çalışılmaktadır. Karbonmonoksitin, hidrojen ve karbondioksit ile oluşturduğu ikili gaz karışımlarından ayrılmasında başarılı sonuç veren MOFlar sırasıyla, $\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{bbta})$ ve TIFSIX-2-Cu-I'dır. Ayrıca gaz karışımlarından SO_2 , H_2S , HCl ve NH_3 gazlarının ayrılması üzerine de MOF'lar ile çalışılmaktadır (Freund vd., 2021).

Buhar sorpsiyonu

Gözenekli malzemelerin su buharı adsorpsiyonu üzerine çalışmalar kısıtlılık arz eder. Su buharı adsorpsiyonunda başarıya ulaşılması için seçilen MOF'un hidrolitik kararlılığının yüksek olması gerekir. Bu noktada, Al-, Cr- ve Zr-temelli MOF'ların başarılı sonuç verdiği ispatlanmıştır. Bunlar arasında MOF-801, atmosferden suyun adsorplanmasında kullanılmıştır. Şimdiye kadar ulaşılmış en yüksek değer olan $8.66 \text{ L}_{\text{water}}/(\text{kg}_{\text{MOF}} \text{ gün})$, Zr-MOF-808 ile elde edilmiştir (Freund vd., 2021).

Biyomedikal uygulamalar

Tasarım esnekliği, ayarlanabilir özellikler, yüksek gözeneklilik gibi eşsiz özellikleri sayesinde MOFlar biyomedikal uygulamalardan ilaç salımı, radyo- ve fototerapi uygulamaları ve görüntüleme kullanılmaktadır (Freund vd., 2021).

Nanoboyutta yüksek metal içerikleri sayesinde, Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRI)'de kontrast madde olarak kullanıma uygundur. Mn^{+2} , Fe^{+3} ve Gd^{+3} içerikli MOFlar bu amaçla tercih edilir. Bilgisayarlı Tomografi de MOFların bir başka biyomedikal uygulama alanını oluşturur. Burada kullanılacak MOFlardan yüksek elektron yoğunluğu ve X-ışınlarını söndürme özelliğine sahip olması beklenir. Zr ve Hf içerikli UiO-66 tip MOF'un bu amaçla başarılı performans sergilediği gözlenmiştir. Foto- ve radyoterapi uygulamalarında Zr ve Zn içerikli MOFlar ağırlıklı olarak araştırılmaktadır. Bu tip MOFlardan beklenen, dış uyaranlardan gelen enerji, ışık ya da X-ışınını adsorplayarak bunları yerel terapötik etkiye dönüştürmeleridir (Freund vd., 2021).

İlaç salımında, ilaç taşıyıcıdan, yüksek gözeneklilik ve taşınması istenen ilaç moleküllerinin depolama kapasitesinin yüksek olması beklenir. MOFlar bu ihtiyaçları karşılayan nanoyapılardır. Günümüzde, protein, DNA, RNA gibi biyomoleküllerin Zeolitik-İmidazolat Kafes yapıları (ZIF)'nın içerisine enkapsülasyon ile yerleştirilmesi üzerine çalışmalar mevcuttur. MIL-100(Fe) tipi MOF ise akciğer kanserine karşı ilaç taşınması üzerine çalışılan bir ilaç taşıyıcıdır (Freund vd., 2021).

Kimyasal sensörler

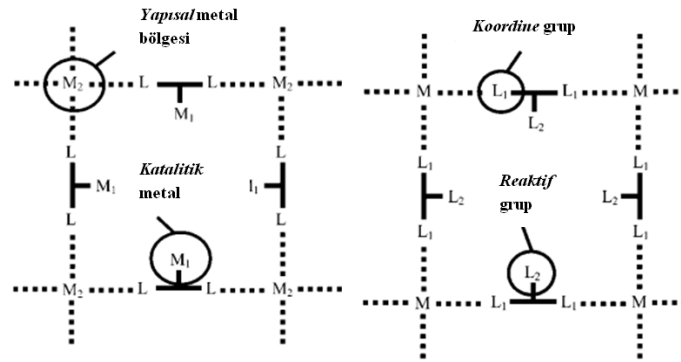
Adsorpsiyon ve ayırma proseslerinde başarılı olmaları MOFların kimyasal sensörlerde kullanımlarının önünü açmıştır. Kimyasal sensör olarak hassas ve seçici olmaları beklenmektedir. Şu ana kadar, aromatik ve aromatik olmayan çözücüler ve alkollerin tespitinde başarılı sonuç vermişlerdir (Freund vd., 2021).

Elektronik ve iyonik iletken

Bataryalar, süperkapasitörler ve yakıt hücreleri elektronik ve iyonik iletkenliğin kombinasyonunu gerektiren uygulama alanlarıdır. Batarya ve kapasitörlerde elektronik iletkenlikte başarı için, seçilen MOF'tan, hızlı şekilde yük depolama ve geri kazanma özelliğine sahip olması beklenir. İyonik iletkenlik özelliği ise elektronik iletkenlikten farklı olarak elektrik akımının elektronlar ile değil iyonların hareketiyle taşınmasını konu alır. İyonik iletkenlik terimi yakıt hücrelerinde ve metal-iyon bataryalarda kullanılan katı-hal elektrolitler için önem taşır ve değerinin 10^{-10} S/cm'in altında tutulması istenir. MOFların katı hal elektrolit olarak Li^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Zn^{+2} , and Al^{+3} katyonlarını taşıması üzerine çalışmalar devam etmektedir (Freund vd., 2021).

Katalitik uygulamaları

MOFların katalizör olarak sentezinde belirleyici olan 3 özellik vardır: Metalik bileşen, organik ligand ve gözenek sistemi. Metal aktif bölgesi MOFlarda katalitik aktiviteyi belirleyen kısım MOF'un metalik bileşenidir. MOF yapısı birden fazla metal içeriyorsa bunlardan yalnızca biri katalitik aktiviteden sorumlu olup diğer metalin yalnızca yapısal rolü bulunur. Reaktif fonksiyonel bölgesi MOFlarda ise, katalitik aktiviteyi belirleyen MOF'un sentezinde kullanılan organik ligandır. Bu MOF tipinde, aktiviteye MOF yapısındaki metal etki etmez. Yapıda iki ligand bulunur, ligandlardan biri metaller arası koordinasyonu sağlayarak yapının oluşumunu sağlarken diğer ligand katalitik aktivite üzerinde belirleyicidir. Katalizör olarak kullanılabilen son MOF tipi ise, konak matris görevi görür. Yani yapıdaki ligand ve metal aktivite göstermez, yalnızca MOF'un boş kafes yapısı reaksiyon için bir alan oluşturur. Şekil 3.1'de metal ve ligandın katalitik aktivite gösterdiği MOF yapıları gösterilmiştir (Corma vd., 2010).



Şekil 3.1. Metal Aktif Bölge (sol) ve Reaktif Fonksiyonel Gruplu (sağ)

MOF'ların Genel Gösterimi

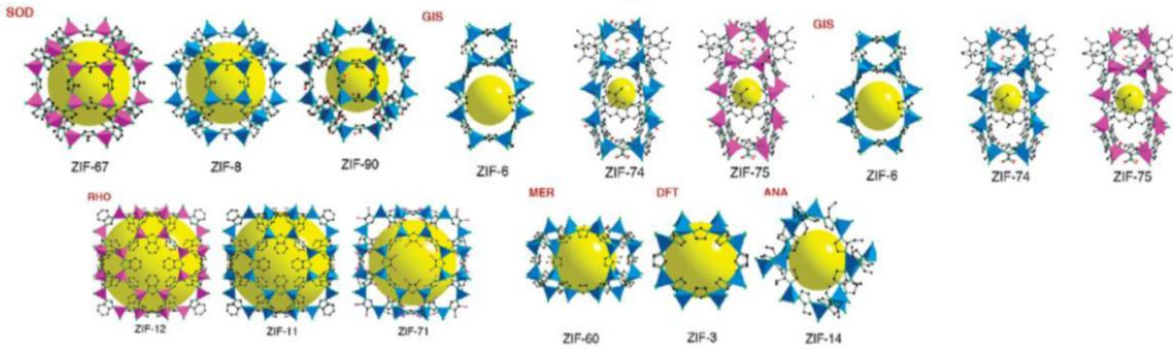
Kaynak: (Corma vd., 2010)

Metal aktif bölgesi MOFların şimdiye kadar katalizör olarak kullanıldığı başlıca reaksiyonlar: hidrojenasyon, organik maddelerin oksidasyonu, karbonmonoksit oksidasyonu ile karbondioksit eldesi, fotokataliz ve hidrodesülfürizasyon'dur. Reaktif fonksiyonel gruplu MOFlar ise 2000'li yıllarda sentezlenmiş olup yaygın olarak Knoevenagel kondenzasyonu reaksiyonunda test edilmişlerdir. Konak matris görevi gören MOFlara ise metal ve metal oksit nanoparçacıklar yüklenir. Ancak bu durumda MOF'un orijinal hali ile karşılaştırıldığında yüzey alanında azalma gözlenir. Literatürde, benzen hidrojenasyonu ve benzil alkolün oksidasyonu gibi reaksiyonlarda kullanılmışlardır (Corma vd., 2010).

3.1.1. Zeolitik İmidazolat Kafes Yapıları

Tanımı, çeşitleri ve kimyasal yapısı

Zeolitik İmidazolat Kafes Yapıları (ZIFler), MOF ailesinin alt kollarından biridir. Organik-inorganik hibrid yapıları, metal katyonlar (genellikle Zn, Co) ve organik bağlayıcılardan (genellikle imidazol temelli bağlayıcı) oluşur. Sentez sırasında çözücü kullanılır. Ancak günümüzde çözücü kullanımı azaltılmaya çalışılmaktadır. Yapılarındaki metal ve ligand bağlarının koordinasyonu ZIFlere tetrahedral bir motif (M-Im-M; M: metal, Im: imidazol) kazandırır. Bu halleriyle alüminasilikat (Si-O-Si) yapıya benzerler. ZIFlerin topolojik karakteristikleri, bağlayıcı türü, sentez metodu ve kullanılan çözücü türüne bağlı olarak çeşitlilik arz eder. Öne çıkan ZIF topolojileri, sodalite (sod) ve rhodesite (rho)'tir. Yaghi ve arkadaşları tarafından 1995 yılında sentezinden bu yana 100'den fazla ZIF türü ortaya çıkmıştır. Şekil 3.2'de ZIF topolojileri sunulmuştur. MOFların kimyasal yapısı iki kısımdan oluşur: Tek bir metal ya da metaller ve imidazol bağlayıcı (ligand) (Mohamud vd., 2021). İlerleyen alt başlıklarda detaylı olarak metal ve ligand seçimleri üzerine bilgiler paylaşılmıştır.



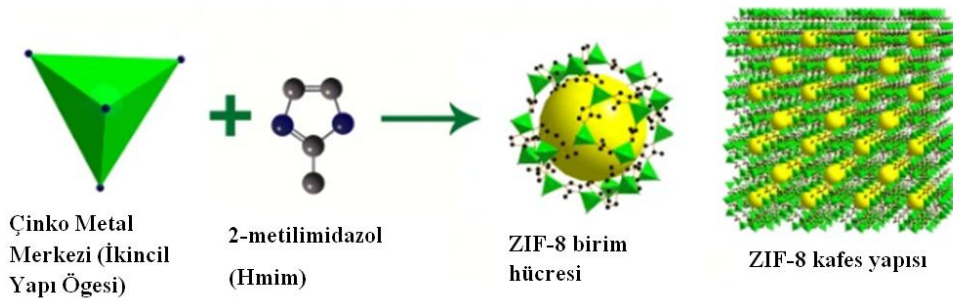
Şekil 3.2. ZIF Türüne Göre Değişen Topolojiler

Kaynak: (Mohamud vd., 2021)

ZIF-8, ilk sentezlenen ZIF yapısıdır. Morfolojik olarak rombik oktahedral kristal ve sodalit topolojiye sahiptir. 2006 yılında bilim dünyası ile tanıştırılmıştır. ZIF-8, hızla sentezlenebilir, nanoboyutludur, küçük gözenek boyutlarına sahiptir (0,30-0,35 nm). Bunun yanı sıra, suya ve termal değişimlere dayanıklıdır. Yüksek yüzey alanına sahiptir (1600 m²/g ve üzeri). Alkali çözeltiler ve hidrofobik çözücülere karşı dirençlidir (Kukkar vd., 2021).

a) Metal Katyonlar

Metal katyonu seçimi, sentezlenen ZIF yapısının yoğunluğu, ısıl ve kimyasal kararlılığı üzerinde belirleyicidir. Metal katyonu kaynağı genellikle ilgili iyonun tuzudur. ZIF yapılarını oluşturan metal iyonları genellikle Co ve Zn olup tuzları, nitrat, asetat, klorür formunda bulunur (Mohamud vd., 2021). ZIF yapısında, metal iyonları birbirlerine metalik olmayan bağlarla (okso, M-O-M ya da karboksilat, M-O-C-O-M bağları gibi) bağlanıp kümeleşerek ikincil yapı ögesini oluştururlar. Bu sayede oluşan ikincil yapı ögesi 3 boyutlu bir şekil alır (Ha vd., 2020). Şekil 3.3'te ikincil yapı ögelerinin ligand ile birleşerek ZIF-8 kafes yapısını oluşturduğu adımlar gösterilmiştir. ZIF-8 farklı metal tuzları kullanılarak sentezlenebilir. Literatürde bu amaçla kullanılan tuzlar, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(OAc)_2$, $Zn(ClO_4)_2$, $ZnBr_2$ ve ZnI_2 'dir. Aynı oranda metal/2-metilimidazol/metanol molar oranı kullanılsa dahi farklı metal tuzları sentezlenen ZIF-8'in BET yüzey alanı ve parçacık boyutunda değişikliğe neden olacaktır. Buna göre literatürde, aynı sentez oranı için en yüksek yüzey alanını veren metal tuzları bromür ve nitratlar olarak belirlenmiştir ($\sim 1700 \text{ m}^2/\text{g}$). En yüksek parçacık boyutu ise çinko bromür tuzu varlığında alınmıştır (1050–1160 nm) (Mohamud vd., 2021).



Şekil 3.3. ZIF-8'in Metal Merkezi (İkincil Yapı Ögesi), Organik Bağlayıcı, Birim Hücre ve Kafes Yapısının Şematik Gösterimi

Kaynak: (Huo vd., 2021)

b) Ligandlar

Ligand ya da bağlayıcı olarak ZIF yapısında imidazoller kullanılır. Kimyasal yapıda, bir imidazol grubunun azot atomları 2 metal iyonuna bağlanır (M-Im-M; M: metal, Im: İmidazol). ZIF yapısında ligand olarak genellikle 2-metilimidazol kullanılmakla birlikte farklı imidazol kaynakları da tercih edilebilir. ZIF-2, ZIF-71, ZIF-72, ZIF-67 türleri tek imidazol kaynağı ile sentezlenirken; ZIF-78 ve ZIF-82 iki tip imidazol kaynağını yapısında barındırır. Bu durum, sentezlenen her bir ZIF türünün gözenek çapı, yüzey alanı ve topolojilerinin farklı

olmasına yol açmaktadır. ZIF-8'in Sod tipi topolojiye sahip olduğu bilinmektedir (Mohamud vd., 2021).

Sentezi

Metal tuzu ve bağlayıcı seçiminin yanı sıra, ZIF kristallerinin parçacık boyutunu belirlemede, çözücü ve yüzey aktif madde seçimi, reaksiyon sıcaklığı ve süresi önemlidir. ZIF kristalleri membran/film ya da toz halinde sentezlenebilirler. Tezin kapsamı heterojen katalizör sentezi üzerine olduğundan toz formunda kristal sentezi üzerinde durulacaktır. Toz formunda ZIF kristalleri için çözücü temelli ve çözücü kullanılmadan sentez gerçekleştirilebilir (Mohamud vd., 2021). Ayrıca ZIF sentezinde kullanılan alternatif yaklaşımlar da mevcuttur.

a) Çözücü temelli yaklaşım

Solvotermal proste, çözücü metal katyonlar ile organik bağlayıcıyı bir araya getirerek kafes yapısı oluşumuna yardımcı olmak açısından önemlidir. ZIF sentezinde kullanılan çözücüler, dimetilformamid (DMF) ve metanol gibi organik olabilir. Bu durumda, kristal oluşumundan sonra, asitle yıkama ya da ısıtma ile çözücünün uzaklaştırılması sağlanır. Son yıllarda yeşil kimyanın önem kazanmasıyla su gibi (hidrotermal sentez) inorganik solventler sentezde kullanılmaya başlanmıştır (Mohamud vd., 2021).

Solvotermal reaksiyonlar, kullanılan çözücünün kaynama noktasının üzerinde bir otojenik basınçta otoklav içerisinde yürütülür. Otoklav ince cidarlı çelik bir kaptır. ZIF sentez sıcaklıkları 60-400 °C ve reaksiyon süresi ise birkaç saat olabileceği gibi 4 güne kadar da sürebilir. ZIF-8 sentezi ağırlıklı olarak solvotermal ve hidrotermal metod ile yürütülür (Milburn, 2014; Kukkar vd., 2021).

Solvotermal yaklaşım, düşük sentez maliyeti ve çok çeşitli çözücü ve başlatıcıların kullanılabilirliğinden ötürü avantajlıdır. Bu sayede farklı topoloji ve fonksiyonelliğe sahip ZIFler sentezlenebilir. Prosesin dezavantajı toksik çözücüler ve oda sıcaklığından yüksek sentez sıcaklıklarının kullanılmasıdır. Ayrıca, ürün verimi bu proses sonucunda düşük kalmaktadır. Günümüzde araştırmacılar solvotermal metodu diğer ZIF sentez metodları ile (mikrodalga gibi) bir araya getirmek üzerine çalışmaktadırlar. Bu sayede yüksek sıcaklıklara çıkılmaksızın ve toksik çözücü kullanılmaksızın yüksek ürün verimi elde edilebilir (Kukkar vd., 2021).

b) Çözücü kullanılmayan yaklaşım

Mekanokimyasal sentez olarak da adlandırılır. Reaksiyon hızlıdır. Birkaç dakika ile bir saat arasında tamamlanır. Metal başlatıcı olarak metal tuzu yerine metal oksit kullanılır. Prosesin yan ürünü sudur. Mekanokimyasal sentez, ucuzdur, kirlilik oranı düşüktür, basittir ve reaksiyon süresinin düşük olması ve zararlı çözücü kullanılmaması açısından çevre-dostudur. Proses ligand ve metal oksitin bilyalı değirmende öğütülmesine dayanır (Mohamud vd., 2021). ZIF-8'in mekanokimyasal olarak sentezi mümkündür (Kukkar vd., 2021).

c) Alternatif yaklaşımlar

Bunlar oda sıcaklığında sentez, sonokimyasal sentez ve mikrodalga sentezdir. Oda sıcaklığında sentez, ZIF kristallerinin kolaylıkla endüstriyel olarak üretilebilirliğini arttıracığı için üzerinde çok çalışılan bir metottur. Sentezde sulu amonyak, su ve metanol gibi çeşitli çözücüler kullanılabilir. Çözücü kullanımı başlatıcıların hızlı bir şekilde ZIF kristal yapısını oluşturmasını sağlamak açısından gereklidir. Ancak oda sıcaklığında sentez, büyük miktarlarda ZIF üretimi için yeterli değildir. Bu nedenle araştırmacılar günümüzde, oda sıcaklığında sentezi, mikroreaktör yardımıyla sentez yaklaşımıyla bir araya getirmek üzerine çalışmaktadırlar. ZIF-8'in oda sıcaklığında sentezi için ilk adım 2006 yılında atılmıştır. Bu alanda son gelişme 2018 yılında olmuştur. Araştırmacılar, tek aşamada 2 dakika içinde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı varlığında çinko nitrat ve 2-metilimidazol içeren sulu çözeltide ZIF kristallerini sentezlemeyi başarmışlardır (Kukkar vd., 2021).

Sonokimyasal sentez, kısa sürede çevre-dostu olarak ZIF sentezlemenin yollarından biridir. Proseste ultrasonik dalgalar kullanılır. Sonuçta elde edilen ZIF'in morfolojik özellikleri, ultrasonik dalgaların frekansı ve şiddeti, çözücü türü (uçucu/uçucu olmayan), sıcaklık ve çözünmüş gaz varlığından etkilenir. Yeni ortaya çıkmış ve endüstriyel olarak uygulanabilirliği için geliştirilmesi gereken bir prosestir. Solvotermal senteze kıyasla daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilir. 2020 yılında yayınlanmış bir çalışmada 37 kHz frekansta metanol varlığında 30 °C 1 saat süreli reaksiyonla ZIF-8 kristallerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Kukkar vd., 2021).

Mikrodalga eşliğinde sentezde reaksiyon ortamındaki başlatıcıların homojen şekilde ısıtılması sağlanır. Bu proses sonucunda, düzenli boyut dağılımına sahip küçük kristaller oluşur. Mikrodalga eşliğinde sentezin solvotermal metod ile birlikte yürütülmesi önerilir. Bu sayede, başlatıcıların molar oranı azaltılabilir ve kristallerin gözenek boyutları kontrol altında tutulabilir. Mikrodalga eşliğinde sentez, az miktarda bağlayıcı gerektirdiğinden yeşil bir

yaklaşımıdır. Prosesin dezavantajı, güvenlikle ilgilidir. Düşük kaynama noktalı/polar/mikrodalga absorplama kabiliyeti yüksek başlatıcılar mikrodalgada aşırı ısınma sonucu patlamaya yol açabilir. ZIF-8 sentezi için kullanılabilir bir metottur (Kukkar vd., 2021).

Uygulama alanları

Yüksek gözeneklilik, bileşimlerinin ve yapılarının çeşitlendirilebilirliği sayesinde ZIFler pek çok uygulama alanına sahiplerdir. Adsorpsiyon ve kataliz gibi geleneksel uygulamaların yanı sıra, sensör olarak ve ilaç salımında kullanılabilirler (Chen vd., 2014).

a) Ayrırma işlemleri

Gaz ayrımı, özellikle doğal gaz saflaştırma ve karbondioksit yakalama, günümüzde ön plana çıkan araştırma konularıdır. Alüminosilikat zeolitler ile benzer özellik taşıyan ZIFler, oldukça gözenekli olmaları, ayarlanabilir gözenek boyutları, çok çeşitli yapılarda ve fonksiyonellikte sentezlenebilmeleri sayesinde gaz ayrımında uygulama yeri bulurlar. ZIFler kristal halinde saf olarak, H₂ (H₂/N₂, H₂/CO₂, H₂/CH₄, H₂/Ar, H₂/O₂ ikili gaz karışımları), CO₂ (CO₂/CO, CO₂/N₂, CO₂/CH₄ ikili gaz karışımları) ve küçük organik molekülleri (C₂H₄/C₂H₆, C₃H₆/C₃H₈) ayırmada kullanılırlar (Chen vd., 2014).

b) Kataliz

ZIFler saf olarak, şimdiye kadar çok çeşitli reaksiyonlarda test edilmişlerdir. Bu reaksiyonlar: transesterifikasyon, Knoevenagel reaksiyonu, Friedel–Crafts asilasyonu, monogliseric sentezi, karbonat sentezi, oksidasyon, epoksidasyon ve hidrojen üretimidir. ZIF-8, ZIF-9 ve ZIF-10, benzaldehit ve malononitril arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile benziliden malononitril üretimi için işlevseldir. ZIF-8 oldukça yaygın kullanılan bir katalizör olup bitkisel yağların transesterifikasyonunda, benzol klorür ve anisol arasındaki Friedel–Crafts asilasyon reaksiyonunda, oleik asit ile gliserolün esterifikasyonu ile monogliseric sentezinde ve karbonat eldesinde kullanılır. Karbonat sentezi reaksiyonları arasında, dimetil karbonat ve dietil karbonattan etil metil karbonat sentezi, CO₂ ve epiklorohidridinden kloropropen karbonat sentezi, CO₂ ve stiren oksitten stiren karbonat sentezi bulunmaktadır. ZIF-8'in karbonat sentezinde bu başarısı, reaksiyon mekanizması ile açıklanabilir. ZIF-8 kafes yapısındaki Zn⁺² katyonu Lewis asidik, imidazol bağlayıcı ise bazik bölge sağlayarak CO₂ adsorpsiyonunu kolaylaştırır, böylelikle karbonat dönüşümü artar. ZIF-9 çeşitli oksidasyon reaksiyonlarında başarı göstermiştir. Bunlar arasında, tetralinin aerobik oksidasyonu, sinamil alkol, vanilin alkol gibi küçük aromatik moleküllerin oksidasyonu

bulunmaktadır. ZIFler ayrıca, olefinlerin aerobik epoksidasyonunda başarı göstermişlerdir. Ayrıca, ZIF-8, dimetilaminboran'ın (DMAB) dehidrojenasyonu ile hidrojen eldesi ve ZIF-9 ise sodyum borhidrür hidrolizi ile hidrojen eldesinde heterojen katalizör olarak kullanılabilir (Chen vd., 2014).

Yukarıda sıralanan katalitik aktiviteler saf ZIFlere aittir. ZIFler ayrıca, yüksek yüzey alanları ve ayarlanabilir gözenek boyutları sayesinde çeşitli metal ve metal oksit nanoparçacıklara katalitik destek malzemesi olarak kullanılabilirler. Literatür incelendiğinde ZIF-65, ZIF-90 ve ZIF-8'in Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Mo, Fe gibi metallere katalizör desteği olarak kullanıldığı çalışmalar görülmüştür. Bu amaçla üzerinde en çok çalışılan ZIF türünün ZIF-8 olduğu belirlenmiştir. ZIF-8 metallere katalizör desteği olarak kullanıldığında, CO oksidasyonu, n-hekzen ve siklohekzenin hidrojenasyonu, Knoevenagel kondenzasyonu ve CO₂ dönüşümü reaksiyonlarında uygulama alanı bulmaktadır (Chen vd., 2014).

c) Sensör uygulamaları

ZIFlerin hidrofobik, büyük mikrogözeneklere ve seçici adsorpsiyon özelliklerine sahip olmaları sensör uygulamaları açısından önem kazanmalarına yardımcı olur. Etanol gibi kimyasal buharların yanı sıra glikoz gibi maddelere yönelik biyosensör olarak da ZIFlerden yararlanılabilir. DNA ve metal iyonlarının (Cu⁺², Cd⁺²) tespiti de ZIFler ile mümkündür (Chen vd., 2014).

d) İlaç salımı

Kimyasal ve ısıl kararlılıkları, gözenekli olmaları, kafes yapılarının çok fonksiyonlu hale getirilebilmesi ve ortam pH'ına göre hareket edebilmeleri ZIFleri ilaç salımı için eşsiz taşıyıcılar haline getirir. ZIF-8, su ve sodyum hidroksit sulu çözeltisi içinde kararlılığını korurken asit çözeltisi içinde hızla bozunur. Bu da uygun pH altında taşıdıkları ilacı salmasına yardımcı olur. Ayrıca, ZIF-8 çok miktarda ilacı taşıyabilir. Kanser ilaçları için ZIF-8 ile araştırmalar devam etmektedir. Ayrıca, kafeinin enkapsülasyon ile ZIF-8'e yüklenmesi üzerine de çalışmalar mevcuttur (Chen vd., 2014).

3.2. Aerojel

Tanımı ve çeşitleri

Aerojel, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından, gaz fazında dağılmış mikrogözenekli katıların oluşturduğu jel olarak tanımlanır. Aerojeller çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Görüntüsüne göre, monolit, toz ya da film; hazırlanma metoduna

göre aerogel, aerogel temelli malzeme, kserojel ve kriyojel; mikroyapısına göre ise mikrogözenekli (<2 nm), mezogözenekli (2-50 nm) ve karışık-gözenekli olarak çeşitlendirilebilirler. Aerojellerin en yaygın sınıflandırma biçimi ise bileşimine göredir: tek-bileşenli aerojeller ve kompozit aerojeller. Tek bileşenli aerojeller, oksit (silika ve silika olmayan), organik (reçine ya da selüloz temelli), karbon (karbonize edilmiş plastik, karbon nanotüp, grafen), kalkojenit ve diğerleri (tek element, karbür vb.) olabilirler. Aerogel kompozitler ise çok bileşenli, gradyan ve mikro/nano aerogel kompozitlerdir (Du vd., 2013).

Aerogeller ilk olarak Kistler tarafından 1931 yılında keşfedilmişlerdir. Adı İngilizce hava ve jel terimlerinin birleşmesinden oluşan aerogel, ıslak jel yapısındaki sıvının, katı mikroyapıya zarar verilmeksizin hava ile yer değiştirmesi sonucu meydana gelir. 1970 yılına kadar ilgi görmeyen aerojeller bu yıldan sonra çok çalışılmaya başlanmıştır. 2012 yılının sonunda Web Of Science'ta taranan 3000'in üzerinde makale aerogel terimini içermektedir. İlk sentezlenen aerogel silika formundadır. Sodyum Silikat başlatıcı ile asit-katalizli reaksiyon sonucu elde edilmiştir. Sentezde, süperkritik akışkan ile kurutma uygulanmıştır. 1970'li yıllarda tetraetil ortosilikat (TEOS) ve süperkritik CO₂ ile kurutma sonucu daha güvenli, uygulanabilir bir yol ile aerogel sentezi başarılmıştır. Böylelikle bu konudaki araştırmalar çoğalmıştır. 1990'larda aerogel sentezinde ikinci büyük gelişme yaşanmış olup karbon aerojeller ve ortam basıncında kurutma ortaya çıkmıştır. 21. yy'a gelindiğinde oksit, gradyan, karbon nanotüp aerojeller gibi yeni türler sentezlenmeye başlanmıştır (Du vd., 2013).

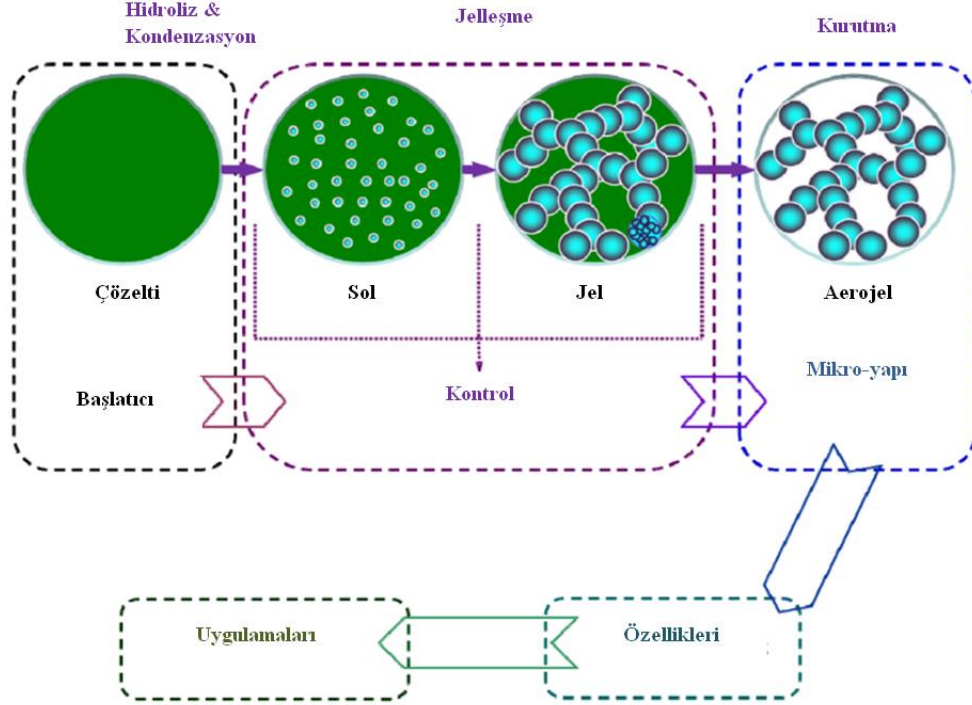
Sentezi

Aerogelin özellikleri uygulama alanını belirler. O açıdan sentez yöntemi önem arz eder. Şekil 3.4'te görüldüğü gibi sentez 3 aşamalıdır: çözelti-sol dönüşümü, sol-jel dönüşümü (jelleşme) ve jel-aerogel dönüşümü (kurutma). İlk aşamada, başlatıcı çözeltisinde sol parçacıkları katalizör eşliğinde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonu ile oluşur. Jelleşmede, sol parçacıklar çapraz bağlanarak bir ağ örgüsü oluşturur ve ıslak jel yapısı meydana gelir. Kurutma aşamasında ıslak jeldeki çözücü mikroyapıya zarar vermeksizin uzaklaştırılır. Bu amaçla kullanılan çok çeşitli yaklaşımlar mevcuttur: yüksek ve düşük sıcaklıkta süperkritik akışkan kurutma, çözücü değişimi ve yüzey modifikasyonu ile ortam basıncında kurutma ve dondurarak kurutma (Du vd., 2013).

a) Tek bileşenli aerogel sentezi

Oksit-temelli aerojeller, ilk keşfedilen ve en çok üzerinde çalışılan aerogel türüdür. 3 şekilde sentezlenebilirler. Aralarında en geleneksel ve hala üzerinde çok çalışılan metod, sol-

jel sentezidir. Bu yolla sentezlenen ilk aerojel, organik temelli silika aerojeldir. Sonrasında, metal alkoksit başlatıcı ile Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 içerikli aerojeller sentezlenmeye başlanmıştır (Du vd., 2013).



Şekil 3.4. Aerojel Sentezi Genel Görünümü

Kaynak: (Du vd., 2013)

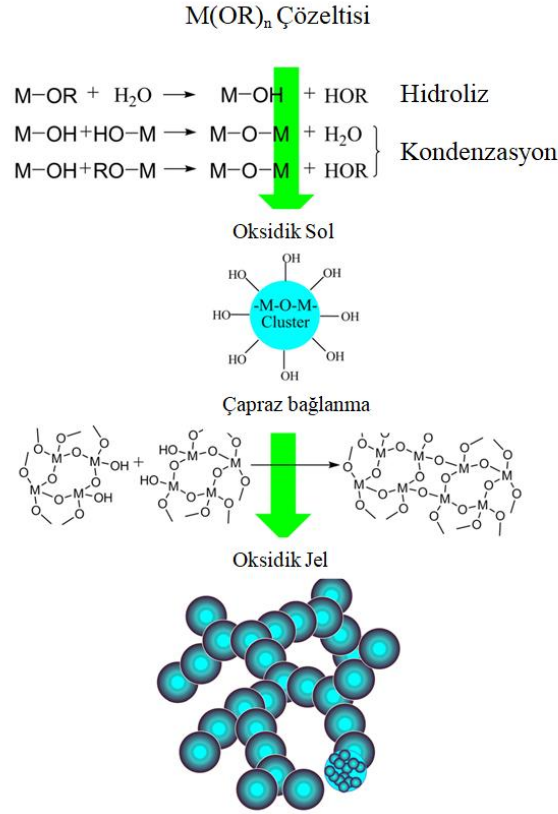
Sol-jel sentezinde genel anlamıyla bir çözeltinin jel formuna dönüşümü sağlanır. Bu da hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla mümkündür. Hidrolizde, metal alkoksitte bulunan alkoksi grubu, su ile reaksiyona girerek hidroksil grubuna dönüşür. Alkoksitin kısmi olarak hidrolizinin ardından, kondenzasyon meydana gelir. Kondenzasyon sırasında, farklı metallerin oksijen atomuyla bir araya gelmesi hedeflenir. Bunun yolu, iki ayrı hidroksil grubunun dehidrasyonu ya da bir alkoksi grubuyla bir hidroksil grubunun dealkolizasyonudur. Böylelikle sol meydana gelir. Sol, etrafı hidroksil grupları gibi aktif kümeler ile çevrili, bir çözücü içinde dağılmış kararlı bir yapıdır. Bu aktif gruplar kondenzasyon ile birbirine bağlanarak birbirlerine çapraz bağlanır. Böylelikle jel yapısı oluşur. Şekil 3.5'te sol-jel metodunun bu adımlarına yer verilmiştir. Oksit-temelli aerojel sentezindeki bir diğer metot ise epoksit ekleme metodudur. Bu metotta, inorganik tuzlar başlatıcı olarak kullanılırken epoksitler katalizör görevi yapar. Dağılmış inorganik sol-jel metodu ise oksit-temelli aerojel sentezi için keşfedilmiş en yeni metottur. Bu metot ilk olarak Cu-temelli aerojel sentezi için kullanılmıştır. Metodun epoksit ekleme metodundan farkı sisteme az miktarda polilaktik asit

ilave edilmesidir. Günümüzde bu metot ile, Li(I), Al(III), Ca(II), Ti(IV), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Zr(IV), Mo(IV), Cd(II), ve Ta(IV) elementi içeren aerogeller sentezlenebilmektedir (Du vd., 2013).

Organik aerogeller, Reçine bazlı aerogel ve selüloz bazlı aerogel olmak üzere ikiye ayrılır. İlk reçine bazlı aerogel, 1989 yılında rezorsinol ve formaldehitin sulu ortamda Na_2CO_3 katalizli polikondenzasyonu ile sentezlenmiştir. İlerleyen yıllarda reçine bazlı aerogellerin çeşitleri artmıştır (fenolik-furfural, krezol-rezorsinol-formaldehit, krezol-formaldehit). Ayrıca rezorsinol-formaldehit aerogel sentezinde kullanılan katalizör tipleri de çeşitlenmiştir (asetik asit, hidroklorik asit, sodyum hidroksit). Selüloz bazlı aerogel, sentezlenen ilk organik aerogeldir. Selülozun organik çözücü ya da su ortamında çözünmesiyle sentezlenir. Selüloz aerogelin, mekanik özellikleri, bir çapraz bağlayıcı kullanılmasıyla geliştirilebilir (Du vd., 2013).

Karbon aerogellerin ilk sentezi, Rezorsinol-Formaldehit aerogelin karbonizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Rezorsinol-Formaldehit aerogel, 800-1200 °C aralığında inert atmosferde ve ortam basıncında pirolize maruz bırakılmıştır. İlerleyen yıllarda, karbonize edilmiş rezorsinol-formaldehit aerogelin (CRF) yüzey alanını arttırmak için CO_2 ile aktivasyon prosedürü ortaya çıkmıştır. Bu sayede, malzemenin gözenek sayısı arttırılmış ve kataliz, adsorpsiyon, deiyonizasyon ve elektrokimya uygulamalarında kullanımı yaygınlaşmıştır. Yeni çalışılmaya başlanmış karbon aerogel yapıları arasında, elmas aerogel, karbon nanotüp aerogel ve grafen aerogel bulunmaktadır. Elmas aerogel, amorf CRF'nin yüksek basınç ve sıcaklıkta işlem görmesiyle sentezlenir. Grafen aerogel, grafen oksit çözeltisinin ultrasonik jelleşmesi, kurutulması ve termal olarak indirgenmesi ile sentezlenir. Karbon nanotüp aerogel ise, karbon nanotüp'ün yüzey aktif içeren çözeltiye sonikasyon sırasında eklenmesi, jelleşmesi ve kurutulması ile sentezlenir. Ardından polivinil alkol ile muamele yapılır (Du vd., 2013).

Kalkojenit aerogel bir başka tek bileşenli aerogel türüdür. Kadmiyum Sülfür (CdS) tipi kalkojenit aerogelin sentezi ustalık gerektirir. Kalkojenit parçacıklarının çapraz bağlanması zayıf ve hızla büyüme eğilimine sahip olduğundan homojen bir çözeltide kararlı jel iskelet yapısını elde etmek zorlaşır. Bu nedenle homojen çözelti içerisinde sentez yaklaşımı benimsenmez. Yerine, kalkojenit parçacıklarının tersinir misel sisteminde su fazı içerisinde büyümeleri sağlanır. Toplanan CdS nanoparçacıklar, oksitlenir ve ardından çapraz bağlanır ve kararlı jel formunu alması sağlanır (Du vd., 2013).



Şekil 3.5. Geleneksel Sol-Jel Metodunun Genel Adımları

Kaynak: (Du vd., 2013)

Diğer tek bileşenli aerogeller ise, genellikle doğal malzemelerden (jelatin, agar, yumurta albumini, kauçuk) üretilmiş aerogel yapılarını içerir (Du vd., 2013). Selmer ve arkadaşları, gıda uygulamalarında taşıyıcı olarak kullanılmak üzere yumurta beyazından protein-temelli aerogel üretmişlerdir. Sentez sırasındaki pH, sıcaklık ve sodyum klorür konsantrasyonunun jel yapısına etkisini incelemişlerdir. CO_2 varlığında süperkritik kurutma altında çalışmışlardır (Selmer vd., 2015). Athamneh ve arkadaşları, agar aerogelin doku mühendisliğinde yara iyileşmesine etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla, agar-su karışımlarında jelleşme ile hidrojel elde etmişlerdir. Hidrojellerdeki su içeriği etanol değişimi ile uzaklaştırılmış olup süperkritik CO_2 varlığında kurutma yürütülmüştür (Athamneh vd., 2023). Thai ve arkadaşları, kauçuk kaynağı olarak atık araba lastiklerini kullanarak dondurarak kurutma yöntemiyle aerogel sentezlemişlerdir. Karakterizasyon sonuçları, kauçuk aerogelin ısı yalıtkan olarak kullanılabileceğini ve termal kararlılığını $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar koruyabildiğini göstermiştir (Thai vd., 2019).

b) Kompozit aerogel sentezi

Çok bileşenli aerojeller, birden fazla Metal-oksit içerikli aerojeller bu sınıfta çok çalışılan malzemelerdir. Sentez epoksi varlığında yürütülür. Literatürde önceki çalışmalarda katalizör olarak kullanılmak üzere propilen oksit varlığında CuO-NiO aerogel, elektriksel iletken olarak kullanılmak üzere ise glisidol varlığında IO-SnO aerojellerin sentezi gerçekleştirilmiştir (Du vd., 2013).

Gradyan aerojellerde, Fonksiyonel gradyan malzemelerin hacimleri boyunca bileşimleri ve yapıları kademeli olarak değişkenlik gösterir. Bu amaçla sentezlenen aerojeller, ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılmak üzere selüloz içerikli silika aerogel, otomobil lastiklerinin basınç dayanımını ölçmek için tasarlanan indirgenmiş grafen oksit ve poliüretan köpük içerikli aerojeller, gürültü absorplayıcı olarak kullanılmak üzere geliştirilen selüloz içerikli seramik nanofiberlerdir (Jadhav vd., 2023; Zhang vd., 2023; Zong vd., 2023).

Mikro/nano kompozit aerojeller, aerojellerin oldukça kırılğan malzemeler olması nedeniyle kullanım alanlarının kısıtlanmasına bir çözüm olarak ortaya çıkan kompozit aerojellerdir. Bu nedenle araştırmacılar, aerojelleri mikron boyutunda fiberler veya tozlar ile desteklerler. Aerojeli reçine ile kaplamak da iskelet yapısını güçlendirmek adına bir çözümdür (Du vd., 2013). Günümüzde sentezlenen hiyerarşik aerojeller, CO₂ adsorplamak üzerine geliştirilmiş olan aramid nanofiber destekli HKUST-1 aerogel, elektromanyetik dalga absorplayıcı olarak işlev gören Co₉S₈ katkılı karbon fiber aerogel, ısı yalıtkan olarak kullanılmak üzere tasarlanmış SiC-SiO₂ çekirdek kabuk aerogel olarak sıralanabilir (Zhao vd., 2023; Cui vd., 2023; Su vd., 2020).

Uygulama alanları

Aerogeller bilinen en hafif katı malzeme olarak çok çeşitli uygulama alanlarında yer bulurlar. Yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine erişilmiş olması kullanım alanları açısından önem arz eder. Ticarete aerojeller, ısı yalıtkan olarak pazarda yer alırlar. Bu amaçla kullanılan aerojeller yalnızca silika temelli olanlardır. Laboratuvar ölçekli çalışmalar ise, elektrokimya (özellikle süperkapasitör uygulamaları), kataliz, çevre ıslahı, ve doku mühendisliği vb. olarak sınıflandırılabilir (Smirnova ve Gurikov, 2018).

Termal yalıtkan olarak bina, boru hattı, paketlenme ve tekstil alanında kullanılabilen aerojeller, silika, poliüretan, biyopolimer (selüloz, aljinat, pektin) ve karbon türleridir. Bu uygulama alanı için, sentezlenen aerojelin hidrofobik ve mekanik dayanımının yüksek olması beklenir. Bunun yanı sıra aerojelin, ısı iletkenlik açısından Knudsen Difüzyonu'nu sağlamak

için gözenek boyutunun homojen dağılımı ve makrogözeneğe sahip olmaması önem arz eder (Smirnova ve Gurikov, 2018).

İlaç salımında da aerojeller yer bulur. Bu amaçla tercih edilen aerojel türleri, silika ve biyopolimer (aljinat, pektin, nişasta, kitosan, selüloz)'dir. İlaç salımı uygulama alanında kullanılacak aerojellerin, yüksek yüzey alanına sahip olması beklenir. Mikrogözeneklilik ilacın aerojel gözeneklerine erişimini engelleyebileceğinden tercih edilmez. Ayrıca aerojelin, spesifik ilaçlara afinite göstermesi gerekmektedir. Bu amaçla aerojele yüzey modifikasyonu yapılması gerekmektedir (Smirnova ve Gurikov, 2018).

Doku mühendisliği, medikal implantlar ve biyosensörler aerojellerin bir başka uygulama alanını oluşturur. Doku mühendisliğinde çoğunlukla biyopolimer (aljinat, pektin, nişasta, kitosan, selüloz) aerojeller kullanılır. Bu uygulama alanında kullanılacak aerojelden, biyoyumlu olması ve mezo-, makrogözenekleri yapısında aynı anda bulundurması beklenmektedir. Medikal implantlarda da biyopolimer (aljinat, aljinat-nişasta, gellan sakızı, jelatin hibritleri) aerojellerin kullanımı yaygın doku mühendisliğinde tercih edilenler ile benzer nitelikli aerojeller tercih edilmektedir. Biyosensörlerde kullanılan aerojel tipleri, doku mühendisliği ve medikal implantlarda kullanılanlardan farklıdır. Çoğunlukla, Au nanoparçacık yüklü aerojeller, grafen, silika, zirkonyum fosfat-karbon, karbon-metal hibritleri, N-yüklü grafen, garfen/aljinat, tungsten oksit, grafen-ZnO, rezorsinol-formaldehit aerojeller, MoS₂-grafen, bor nitrür aerojellerin kullanımı görülmektedir. Biyosensör uygulamalarında geliştirilen aerojellerin hedef moleküllere yönelik seçiciliğini sağlamak için yüzey modifikasyonundan faydalanılmaktadır (Smirnova ve Gurikov, 2018).

Kozmetik, adsorpsiyon ve uzay uygulamalarında silika aerojellerin ağırlıklı olarak kullanıldığı görülmüştür. Silika aerojel kozmetik alanında kullanılacaksa, akışkanlık ve sıvı adsorplama kabiliyeti özelliklerine sahip olması gerekmektedir. Uzay uygulamalarında kullanılacak silika aerojelin ise saydamlık ve ısı iletkenliği özelliklerini geliştirmek üzerine çalışma yapılmalıdır. Hidrofobik veya olefobik nitelik kazandırılmış silika aerojellerin, petrol sızıntısı ve ağır metal iyonlarının gideriminde adsorban olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bunun yanı sıra, silika aerojeller, CO₂, uçucu organik bileşikler, zararlı gazların gideriminde de adsorban görevi üstlenebilmektedirler (Smirnova ve Gurikov, 2018).

Enerji uygulamaları ile hidrojen depolama araçlarında ve membran uygulamalarında grafen ve karbon aerojellerin uygulama alanı bulunduğu görülmüştür. Hidrojen depolama amacıyla kullanılacak aerojelin yüzey alanı ve elektriksel iletkenliğinin yüksek olması gerekmektedir. Membran uygulamalarında ise aerojelden, hedef moleküllere yönelik seçicilik,

ayarlanabilir gözenek boyutu, hidrofobiklik özellikleri göstermesi beklenir (Smirnova ve Gurikov, 2018).

Kataliz uygulamalarında, çok çeşitli aerojel türleri kullanılabilir. Bunlar: SiO_2 , çeşitli metal oksitler (TiO_2 , Al_2O_3 , CuO-CoO-MnO/SiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2), grafen oksit, Ru/grafen, altın, kalkojenit, karbon (yakıt hücreleri), polisakkaritler (kitosan ve aljinat), soy metaller ve bimetaller, Pt-Ni, yarı iletken nanoparçacıklar ve metallerin hibritleridir. Bu amaçla kullanılacak arojellerin, yüksek yüzey alanı, uygulama alanına göre gaz veya sıvı ortamda kararlılığını koruma, büyük mezo- ve makrogözeneklerde kütle transferini sağlayabilme özelliklerini sağlayabiliyor olması gerekmektedir. Aerojelin, biyokatalizör olarak işlev görmesi gerekiyor ise enzimlerle uyum sağlaması, toksik jelleşme yan ürünlerinin oluşturmaması, reaksiyon ürünlerinin moleküler boyutuna uygun gözenek boyutu seçimi önem arz etmektedir. Biyokataliz uygulamalarında çoğunlukla silika arojeller kullanılmaktadır (Smirnova ve Gurikov, 2018).

3.3. MOF/Aerojel Kompozitler

Metal-Organik Kafes yapıları endüstriyel potansiyeli ve üstün özellikleri ile son yıllarda ön plana çıkan malzemelerdir. Ancak MOFlar toz halinde sentezlenebilir, bu durum endüstriyel uygulamaların önünü kapatır. Malzemenin toz halinde olmasının dezavantajları, kütle transfer kısıtlamaları, yüksek basınç düşüşleri ve dolgulu yatakta sürüklenmeye sebebiyet vermesi olarak sıralanabilir. Ayrıca, toz salımına neden oldukları için bu halde MOFların kullanılabilmesi zordur. Bu nedenle, MOFlar yalnız başına kullanılmak yerine bir monolite yüklenir ya da gözenekli malzemeler ile kompozit haline getirilerek kullanılırlar (İnönü vd., 2018).

Mikrogözenekli MOFları, mezogözenekli aerojel matrisine yerleştirilmesiyle MOF/Aerojel kompozitler meydana getirilir. Bu sayede, malzeme kontrol edilebilir hiyerarşik gözenekliliğe sahip olur. Hem arojeller hem de MOFlar nanomalzeme sınıfına girer. Benzer uygulama alanlarına sahip olan bu malzemeler, kendi başlarına yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi, gözeneklilik ve düşük yoğunluğa sahiptirler. MOF/Aerojel kompozitlerin genel özelliklerine Tablo 3.1'den ulaşılabilir. Malzemenin hiyerarşik gözenek yapısına sahip olmasının çeşitli avantajları vardır. Malzemenin uygulama alanlarını çeşitlendirir, mezo- ve makrogözenekler difüzyon ve kütle transferini kuvvetlendirir, mikrogözenekler ise konak ve misafir moleküllerin etkileşiminin iyi olmasını sağlar. MOF/Aerojel Kompozitler, kataliz, seçici sorpsiyon ve ayırma ve güç uygulamalarında yer bulur (İnönü vd., 2018).

Tablo 3.1. MOF/Aerojel Kompozitlerin Genel Özellikleri

Malzeme	Gözenek Boyutu	Yapı	Şekil
MOF	Mikrogözenekli	Kristal	Toz
Aerojel	Mezogözenekli	Amorf	Toz, Monolit, Parçacık, Fiber, Boncuk
MOF/Aerojel	Mikro- ve mezogözenekli	Kristal alanı içeren/içermeyen amorf	Toz, Monolit, Parçacık, Fiber, Boncuk

Sentezi

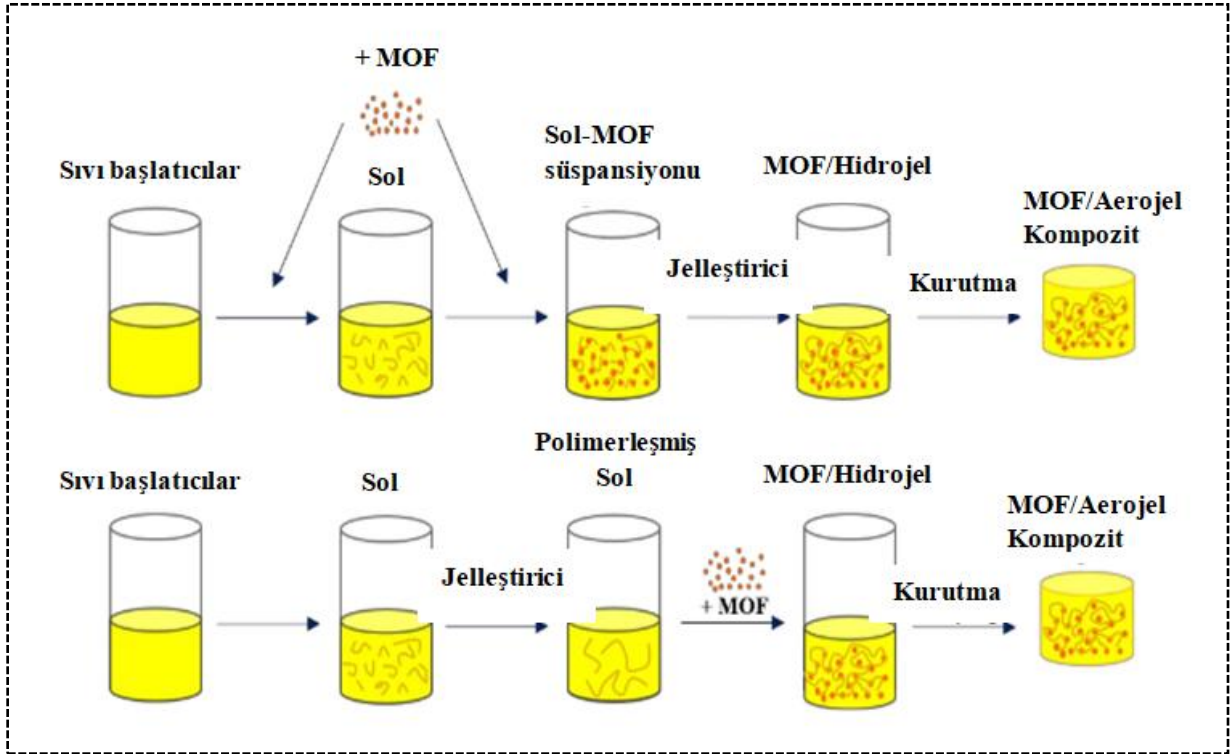
MOF/Aerojel kompozitler, MOF'un aerojel matrisine yerleştirilmesi ile sentezlenir. Kompozitte, aerojel sürekli MOF ise dağılmış fazı oluşturur. MOF/Aerojel kompozitlerin sentezi için iki yaklaşım söz konusudur: doğrudan karıştırma ve in situ sentez (İnönü vd., 2018).

a) Doğrudan karıştırma metodu

Bu yaklaşımda ilk olarak MOF sentezlenir. Ardından, sentezlenen MOF, jel başlatıcıları ya da sol ile karıştırılır. Jelleşme sırasında, MOF jel matrisine hapsedilir. Bunu takiben, genellikle süperkritik ve dondurarak kurutma ile kurutma yapılır (İnönü vd., 2018). Şekil 3.6'da doğrudan karıştırma metodunun genel şeması verilmiştir.

Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken husus çözücü seçimidir. MOF'un aerojel sentezinde kullanılacak çözücülerle uyum içinde olması beklenir. Aerojellerin çoğu su içerisinde sentezlenir. Kullanılması planlanan MOF su içerisinde kararlı olabilir. MOFların metal merkezleri elektrofilik iken su molekülündeki oksijen nükleofilik niteliktedir. MOF'un metal merkezi yeterince inert değil ise, su kolaylıkla MOF metaline bağlanabilir ve MOF'un kristal yapısının bozulmasına sebep olur. Bu metodun bir diğer çekincesi ise, süperkritik kurutma öncesi çözücü değişimi aşamasıdır. Çözücü değişimi etanol, aseton gibi çözücülerle yürütülür. MOFların bu çözücüler içerisindeki kararlılığı henüz literatürde detaylı olarak incelenmemiş bir konudur. Bir diğer husus, MOFlar katalitik etkide bulunup jelleşme ortamı üzerine etkide bulunabilirler (İnönü vd., 2018). Literatürde doğrudan karıştırma yöntemi ile MOF/Aerojel sentezi üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur. Shaheed ve arkadaşları, Cu-BTC/Nanoselüloz aerojel kompoziti doğrudan karıştırma metodu ile sentezleyip boya ve ağır metal adsorpsiyonunda performansını değerlendirmişlerdir (Shaheed vd., 2021). Borrás ve arkadaşları, hidrofilik HKUST-1 ve UiO-66 tipi MOF'u doğrudan karıştırma yöntemiyle grafen oksit aerojelle yüklemişlerdir (Borrás vd., 2022). Li ve arkadaşları, MIL-53 (Al) tipi

MOF' u doğrudan karıştırma ile lignoselülozik nanofibril aerojelle yüklemişlerdir (Li vd., 2024). Araştırmacılar, kompozitin ısı yalıtıma ve alev geciktirmeye olan etkilerini incelemişlerdir.



Şekil 3.6. MOF'un Aerojel Matrisine Yerleştirilmesi Esasına Dayanan Doğrudan Karıştırma Metodu ile MOF/Aerojel Kompozitlerin Sentezi

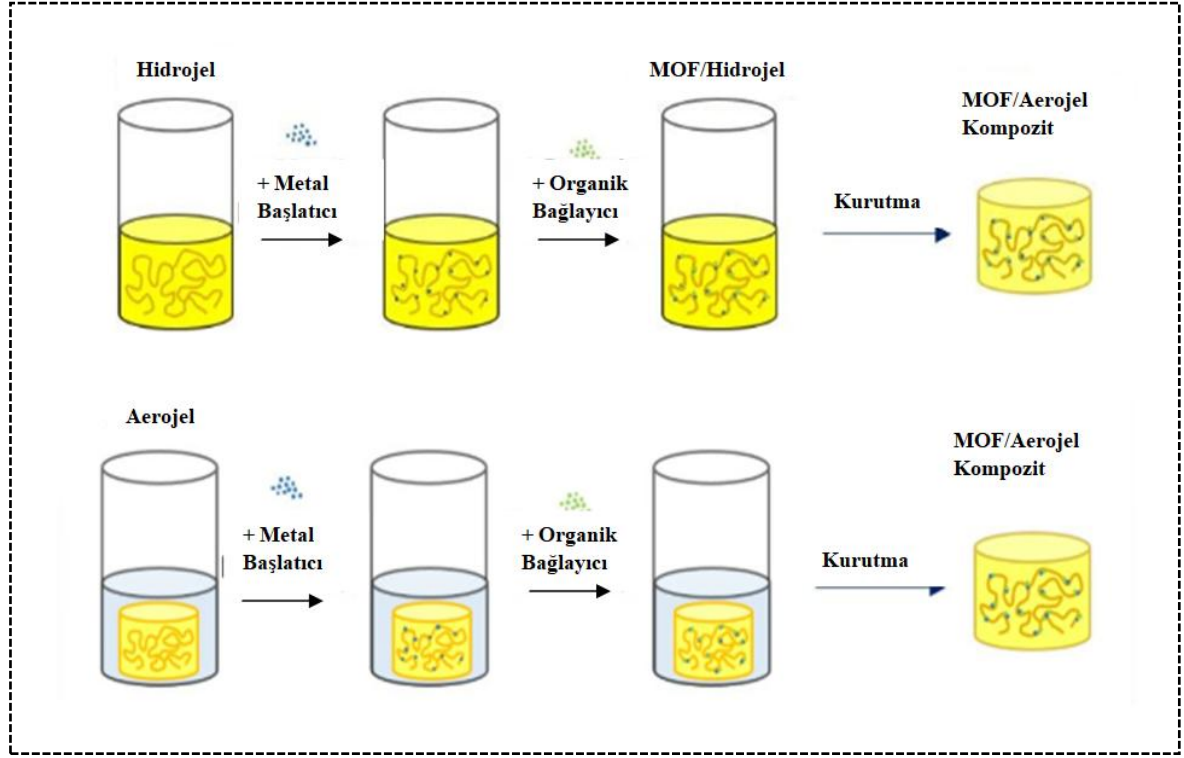
Kaynak: (İnönü vd., 2018)

b) In Situ (Yerinde Sentez) metodu

MOF/Aerojel kompozit sentezi için bir diğer yaklaşım in situ metottur. Bu metotta, aerojel ya da daha sonra kurutulacak olan jelin gözeneklerinde MOF oluşturulur. Bu metod şişedeki gemi olarak da geçmektedir (gemi: MOF, şişe: aerojel ya da jelin gözenegi) (İnönü vd., 2018).

MOFlar, ortam koşullarında ya da yüksek sıcaklık ve basınçlar altında çeşitli yöntemlerle sentezlenebilirler. Bu yöntemler, geleneksel ısıtma, mikrodalga ısıtması, elektrokimya, mekanokimya ve ultrasonik temele dayanabilir. Ancak her bir yöntemde amaç, metal başlatıcı ve organik bağlayıcı arasındaki reaksiyonu yürütmektir. Son aşamada MOF saflaştırılır ve MOF gözeneklerindeki çözücünün uzaklaştırılmasıyla aktive edilir. Yine benzer yöntemler kullanılarak, MOFlar, Şekil 3.7'de gösterildiği üzere, aerojel ya da jelin

gözeneklerinde önce metal başlatıcı ardından organik bağlayıcının eklenmesiyle büyütülebilirler (İnönü vd., 2018).



Şekil 3.7. In Situ Metod ile Aerojel ve Hidrojelle MOF Yüklenmesi

Kaynak: (İnönü vd., 2018)

In Situ metotta, gözenekli hidrojel ya da aerogel matrisinin içinde ve dışında MOF kristalleri sırasıyla oluşturulur, çekirdeklenir, büyür ve çöktürülür. Saflaştırmada, reaksiyona girmemiş ya da jele bağlanmamış olan MOFlar uzaklaştırılır. MOFların jele bağlanmasında, jelin fonksiyonel grupları ve MOF'un metal iyonları rol oynar. Bağlanma olmamış ise saflaştırma aşamasında MOFlar kaybedilir. Son aşamada, MOF ve aerogelin gözeneklerindeki çözücü uzaklaştırılır. Bu sayede malzemenin yüzey alanı genişler. Hidrojelle MOF yüklenerek in situ metodun tamamlanmasıyla tek kurutma ile (süperkritik ya da dondurarak) tek aşamada MOF/Aerojel kompozit sentezinin gerçekleştirilebilir olması bu metodun avantajıdır (İnönü vd., 2018). Literatürde in situ sentez ile ilgili yapılmış çeşitli çalışmalar mevcuttur. Zhu ve arkadaşları, ZIF-67/ağaç aerogel sentezini in situ metod ile gerçekleştirmişlerdir. Sentezledikleri aerogeli, Cu(II) iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonunda test etmişlerdir (Zhu vd., 2024). Huang ve arkadaşları, Zn temelli MOF'u ağaç aerogele in situ metod ile yerleştirmişler ve onu CO₂ yakalama ve ayırımında denemişlerdir (Huang vd., 2023). Peng ve

arkadaşları, MIL-100 (Fe) tipi MOF'u ahşap aerojele in situ metod ile yerleştirerek antibiyotik adsorpsiyonundaki performansını değerlendirmişlerdir (Peng vd., 2023).

In Situ Metod, doğrudan sentez metoduna göre çeşitli avantajlara sahiptir. In Situ Metod ile MOF/Aerojel kompozit sentezi sonucunda, kompozitte düzenli MOF dağılımına erişilir. In Situ metoda, MOF gözeneklerinin tıkanması mümkün değildir. Ancak, arojelin mezogözenek hacminde MOFların yerleşmesinden ötürü küçülme meydana gelebilir. Bunun yanı sıra in situ metotta, yüklenmek istenen MOF miktarına tam olarak ulaşamayabilir. Bu durum, tüm MOFların jel matrisine tutturulamamasından kaynaklıdır (İnönü vd., 2018).

Uygulama alanları

MOF/Aerojel kompozitlerin uygulama alanları, sorpsiyon ve ayırma, kataliz, enerji depolama ve dönüşümü olarak sıralanabilir. Literatürde, Cu-BTC türü MOF karbon, kitin, grafen ve silika arojeller ile kompozit haline getirilerek gaz (CH_4 , NH_3) adsorpsiyonu, membran (Siklohekzen veya benzenin sikloheksandan ayrılması), kataliz (Stiren oksitin izomerizasyonu ile fenil asetaldehit eldesi, CO oksidasyonu) uygulamalarında yer bulmuştur. In Situ Metod ile sentezlenen ZIF/Aerojel kompozitlerin ise katyonik ve anyonik boyaların adsorpsiyonu, p-nitrofenol adsorpsiyonu, CO_2 adsorpsiyonu gibi çevresel uygulamalarda kullanıldığı görülmüştür (İnönü vd., 2018).

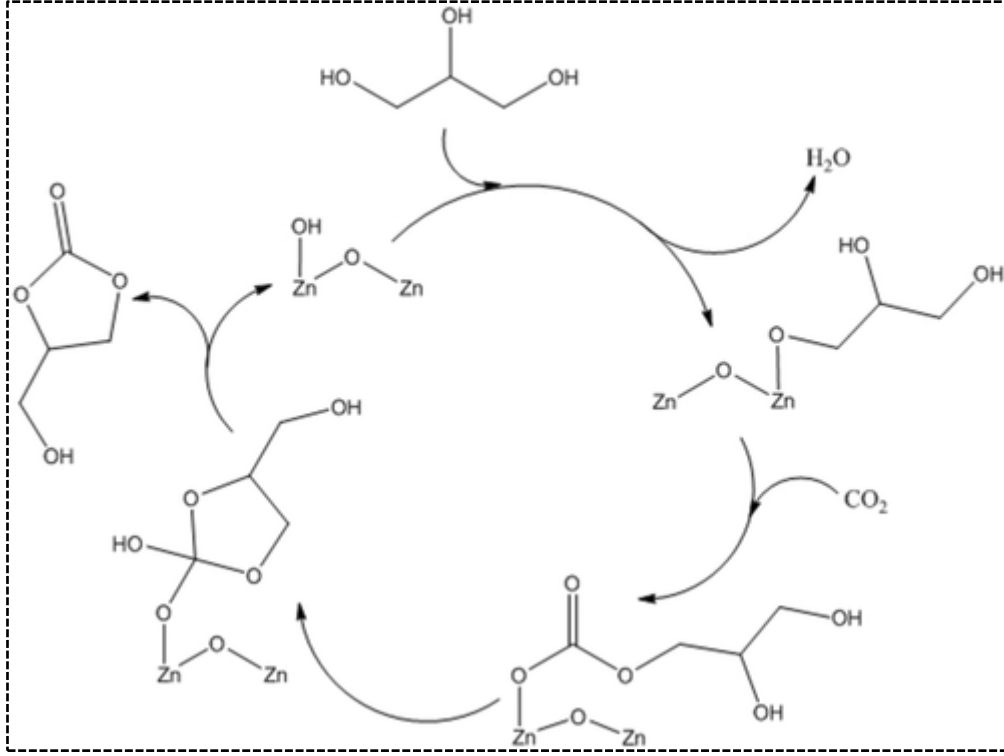
4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Gliserol karbonat üretimi CO₂'in kullanımına bağlı olarak doğrudan ya da dolaylı olarak yürütülebilir. Bu çalışmada olduğu gibi, gliserolün moleküler CO₂ ile doğrudan dönüşümü sürdürülebilirlik açısından ve çevresel olarak daha avantajlı olduğu için araştırmacıların daha çok ilgisini çekmektedir. Doğrudan Gliserol karbonat sentezinde, atmosferdeki CO₂ seviyesi doğrudan azaltılmış olur. Bununla birlikte, dolaylı yoldan CO₂ kullanımı ile Gliserol karbonat sentezi hedeflendiğinde, sentezinde CO₂'in kullanıldığı ham maddeler ile Gliserol reaksiyona sokulur. Örneğin, gliserolün organik karbonatlar ve üre ile reaksiyonu ile Gliserol karbonat sentezi dolaylı yöntemle örnek teşkil eder. Doğrudan ve dolaylı yöntemlerin kendi içerisinde avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. İlerleyen başlıklar altında her iki yöntem için detaylı literatür taraması sunulmaktadır.

Gliserol Karbonatın karbon dioksitin doğrudan kullanılması ile sentezi

İlgili reaksiyon, katalizör varlığında yürütülür. Heterojen katalizörlerin kullanımı yaygındır. Metal oksit katalizörler gliserolün doğrudan CO₂ ile karbonilasyonu reaksiyonu için yaygın olarak kullanılır (Inrirai vd., 2024). Şekil 4.1'de ZnO katalizörü eşliğinde gliserol karbonat sentezi için ilgili reaksiyon mekanizmasına yer verilmiştir. Buna göre ilk aşamada, ZnO katalizörü yüzeyinde alkoksit oluşur. Oluşan alkoksit CO₂ molekülüne bağlanır ve karboksilat ara ürününü oluşturur. Son aşamada, gliseroldeki ikincil hidroksil grubu (OH), karboksil grubuna bağlanarak gliserol karbonatı meydana getirir (Ozorio ve Mota, 2017). Literatürde metal oksit, silikat, zeolit ve diğer katalizörler kullanılarak yapılmış gliserolün doğrudan karbonilasyonu çalışmaları ilerleyen paragraflarda özet halinde sunulmuştur.

Ozorio ve Mota 2017 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, sol-jel yöntemiyle 5 ayrı metal oksit sentezlemişlerdir. Bunlar: Çinko Oksit (ZnO), kalay(IV) oksit (SnO₂), Demir(III) oksit (Fe₂O₃), Lantan(III) oksit (La₂O₃) ve Seryum(IV) oksit (CeO₂)'tir. Çalışmalarında öncelikli olarak, Fe₂O₃'in gliserol karbonat verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla farklı basınç (50-150 bar), süre (24 saate kadar) koşullarında çalışmışlardır. Sonrasında 180°C, 150 bar, 12 saat reaksiyon koşullarında diğer oksitlerle reaksiyonu yürütmüşlerdir. Reaksiyonlar 100 mL Parr reaktörde gerçekleştirilmiş olup gliserol ve CO₂ haricinde eş reaktant kullanımı söz konusu değildir. Verim açısından bu koşullar altında en yüksek aktiviteyi ZnO katalizör sergilemiş olup tekrarlanabilirliği incelendiğinde her kullanım sonrası 450°C'de kalsinasyon yapılması halinde katalizörün aktivitesini 4 tekrara kadar koruduğu araştırmacılar tarafından ortaya konmuştur. Bu noktada gliserol karbonat verimi %8 civarındadır (Ozorio ve Mota, 2017).



Şekil 4.1. Metal Oksit Katalizör Varlığında Gliserolün Doğrudan Karbonilasyonu

Kaynak: (Ozorio ve Mota, 2017)

Su ve çalışma ekibi 2017 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, 2-siyanopiridin varlığında gliserolün doğrudan karbonilasyonu reaksiyonunu yürütmüşlerdir. İlk olarak, katalizör kullanmadan 170°C, 100 bar'da 12 saat süreyle farklı dehidrasyon ajanları (asetonitril, 2-siyanopiridin, 3-siyanopiridin, 4-siyanopiridin) kullanarak reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Her dehidrasyon ajanı dönüşüm değerini dehidrasyon ajanı olmaksızın yürütülen reaksiyona göre arttırmış olsa da en yüksek gliserol karbonat verimini (%11,4) 2-siyanopiridin ile almışlardır. Ardından araştırmacılar bu defa da farklı metal oksit katalizörlerin (ZnO, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂) 2-siyanopiridin varlığında gliserol karbonat sentezine olan etkilerini 100 bar, 170 °C ve 12 saat reaksiyon koşullarında test etmişlerdir. Bu durumda en yüksek gliserol karbonat verimini (%14,2) veren katalizör CeO₂ iken en yüksek gliserol dönüşümünün (%41,3) elde edildiği katalizör ise ZnO olarak bulunmuştur. Araştırmacılar ayrıca, gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat verimi üzerine katalizör kullanmaksızın reaksiyon süresi (1-12 saat), sıcaklık (150-180 °C), CO₂ basıncı (40-200 bar) ve 2-siyanopiridin/gliserol molar oranının (0,5-4,0) etkilerini araştırmışlardır. Gliserol karbonat verimini katalizör kullanmaksızın en yüksek veren (%18,7) optimum koşullar 180 °C, 150 bar, 12 saat olduğunu belirlemişlerdir. Bu durumda katalizör kullanılmamış olsa dahi 2-siyanopiridin reaksiyon üzerinde etkili olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Araştırmacılar bu

durumu ayrıca FTIR spektrumlarını inceleyerek de desteklemiştir. Buna göre, 2-siyanopiridin dehidrasyon ajanı görevi görüp reaksiyonun termodinamik bariyerini kırmakla kalmayıp CO₂'e bağlanarak katalizör görevi de görmektedir (Su vd., 2017).

Liu ve çalışma ekibi 2016 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, CeO₂ metal oksit katalizörü farklı sentez yöntemleri ile hazırlayarak gliserolün 2-siyanopiridin ile doğrudan karbonilasyonu reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalizör sentezi için üç farklı yöntemi kullanmışlardır: çöktürme, hidrotermal, sitrat sol-jel. Sentez yöntemine göre katalizörler farklı nanoyapılara dönüşmüşlerdir: Çöktürme sonucu nanoparçacık, hidrotermal sentez sonucu nanoçubuk ve sitrat sol jel metodu sonucu sünger benzeri. Reaksiyonlar 100 mL paslanmaz çelik reaktörde çözücü (dimetilformamid) varlığında yürütülmüştür. Nanoparçacık, nanoçubuk ve nano süngerin 2-siyanopiridin/gliserol molar oranı 3, 0,52 g katalizör, 150 °C, 40 atm, 5 saat reaksiyon koşulları altında verdikleri performans incelendiğinde en yüksek gliserol dönüşümü (%38) ve gliserol karbonat verimini (%33,3) hidrotermal sentez yönteminin sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Araştırmacılar ayrıca katalizörün kalsinasyon sıcaklığının gliserol dönüşümü üzerine etkisini incelediklerinde 150 °C, 40 atm, 5 saat reaksiyon koşulları altında nanoparçacık için 400 °C olduğunu belirlemişlerdir. 400 °C'de kalsine edilmiş nanoparçacığın 150 °C, 40 atm, 5 saat reaksiyon koşulları altında katalitik davranışı incelendiğinde katalizör miktarının 10 mmol'e kadar artırılması gliserol karbonat verimini %80'e kadar arttırmıştır. Araştırmacılar ayrıca bu nanoparçacık için optimum koşulları belirlemek adına reaksiyon süresi (1-24 saat), reaksiyon sıcaklığı (50-190 °C) ve CO₂ basıncının (10-50 atm) etkilerini de yayınlarında sunmuşlardır. Tekarlanabilirlik deneyleri, 400 °C'de kalsine edilmiş nanoparçacığın aktivitesini 2-siyanopiridin/gliserol molar oranı 3, 0,34 g katalizör, 150 °C, 40 atm, 5 saat reaksiyon koşulları altında beş tekrara kadar koruduğu sonucuna ulaşmışlardır (yaklaşık %20 gliserol karbonat verimi) (Liu vd., 2016a).

Li ve çalışma ekibi 2013 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş (500-800 °C) farklı molar oranlarda (0,125-2,000) birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış La/Zn karışık metal oksitleri asetonitril varlığında gliserolün doğrudan karbonilasyonu reaksiyonunda test etmişlerdir. Gliserol karbonat sentezi, manyetik karıştırıcılı 50 mL paslanmaz çelik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması 0,23 g katalizör, 5 mL asetonitril, 40 atm başlangıç basıncı, 170 °C 12 saat reaksiyon koşullarında yürütülmüş olup en yüksek gliserol dönüşümü (%30) ve gliserol karbonat verimini (%15) veren katalizör molce 1:4 oranında La:Zn içeren 500 °C'de kalsine edilmiş karışık metal oksit olmuştur. Katalizörün kalsinasyon sıcaklığının

arttırılması, verim ve dönüşümde azalmaya sebebiyet vermiştir. Araştırmacılar, reaksiyonun mekanizmasını şu şekilde açıklamışlardır: ilk olarak katalizörün Lewis Bazı bölgesi (Zn^{+2}) gliserolü aktive eder. Bunu takiben gliserolün komşu hidroksil grubundaki oksijen atomu Zn katyonuna saldırır. Bu sırada açığa çıkan su, asetonitril tarafından elimine edilir. Oluşan diğer ürün ise çinko gliserolattır. Gliserol karbonatın oluşumu için bunu takiben çinko gliserolat, lantan karbonat ile aktive edilmiş CO_2 ile reaksiyona girer. Araştırmacılar gliserol karbonat sentezi için, lantan oksit fazlarından Lantan karbonatın, Lantan hidroksit ve Lantan(III) oksitten daha iyi sonuç verdiği kanaatine varmışlardır (Li vd., 2013)

Zhang ve He 2014 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, emdirme yöntemiyle farklı oranlarda Cu içeren hidrotermal sentez ile üretilmiş La_2O_3 katalizörleri asetonitril varlığında gliserolün doğrudan karbonilasyonunda denemişlerdir. Katalizörlerin bakır içeriği kütlece %0,4-13,4 arasında değişkenlik göstermektedir. 4,6 g gliserol, 0,23 g katalizör, 10 mL asetonitril, 70 atm CO_2 , varlığında 150 °C'de 12 saat süreyle yürütülen reaksiyon sonuçları göstermiştir ki en yüksek gliserol dönüşümü %2,3 Cu içeren katalizörle %33,4; en yüksek gliserol karbonat seçiciliği ve verimi ise sırasıyla %48,9 değeriyle %0,4 Cu içeren katalizör ve %15,2 değeriyle %2,3 Cu içeren katalizör ile alınmıştır. Bu nedenle araştırmacılar, %2,3 Cu içeren katalizörü, asetonitril miktarının (0-10 mL), CO_2 basıncının (15-80 atm), reaksiyon süresi (3-24 saat) ve sıcaklığın (90-170 °C) reaksiyon üzerindeki etkilerini incelemek üzere test etmişlerdir. Araştırmacılar, Cu metal bölgeleri ve La_2O_3 'in bazik bölgelerinin katalizörün aktivitesi ve seçiciliği üzerinde belirleyici olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca bakırın parçacık boyutunun küçük olması reaksiyona olumlu etkide bulunmaktadır (Zhang ve He, 2014).

Zhang ve He 2015 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, emdirme yöntemiyle bakır farklı katalizör desteklerine (CaO, MgO, La_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Mg-Al-Zr, CNT, MCM-41 ve HZSM-5) yükleyerek asetonitril varlığında gliserolün doğrudan karbonilasyonunda test etmişlerdir. Katalizör destekleri ticari olarak temin edilmiş olup katalizörler emdirme sonrasında 300 °C'de 3 saat kalsinasyonu takiben 450 °C'de 2 saat hidrojen atmosferinde indirgemeye tabi tutulmuştur. Katalitik test, 50 mmol gliserol, 10 mL asetonitril, 0,08 g katalizör ile 150 °C, 70 atm CO_2 basıncı altında 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Buna göre en yüksek dönüşüm değeri %18,7 ile MCM-41 destekli katalizörden alınmıştır. En yüksek gliserol karbonat seçiciliğini veren katalizör ise La_2O_3 destekli bakır emdirilmiş katalizördür. Bu katalizör ile %29,3 gliserol karbonat seçiciliği ve %8,9 gliserol dönüşümüne ulaşılmıştır. Aynı reaksiyon koşulları altında La_2O_3 desteğin katalitik performansı da yazarlar tarafından

incelenmiştir. Bu durumda gliserol dönüşümü %0,3, gliserol karbonat seçiciliği ise %16,7 değerinde kalmıştır (Zhang ve He, 2015).

Al-Kurdhani ve Wang 2023 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, 2-siyanopiridin dehidrasyon ajanı ve DMF çözücüsü varlığında CuO temelli nanokatalizörlerle gliserolün doğrudan karbonilasyonu reaksiyonu üzerine çalışmışlardır. Katalitik aktiviteye, katalizör desteğinin (Al_2O_3 , SiO_2 , grafen oksit, grafen ve aktif karbon), katalizör kalsinasyon sıcaklığının, katalizöre CuO yükleme oranının ve reaksiyon koşullarının (sıcaklık, CO_2 başlangıç basıncı, süre, katalizör miktarı) etkilerini incelemiştirlerdir. Kütlece %30 CuO yüklü $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş katalizörler, katalizör desteğinin etkinliğini incelemek adına 40 atm $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat reaksiyona sokulduğunda Silika ve Alümina desteklerin yaklaşık %38 gliserol dönüşümü sergilediği sonucuna ulaşmışlardır. Alümina destekli katalizör gliserol karbonat seçiciliği (%39,8) ve verimi (%15) üzerinde en etkili davranışı sergileyenlerden birisi olarak ön plana çıkar. Bununla birlikte en yüksek dönüşüm değeri %49 olarak grafen oksit destekli katalizörden alınmıştır. Araştırmacılar bu sonuçlar doğrultusunda alümina desteğe CuO yükleme oranının etkisini aynı reaksiyon koşullarında irdelemiştirlerdir. Buna göre, katalizördeki CuO miktarının artışı, dönüşüm, verim ve seçicilik oranında artış sağlamıştır. Yükleme oranının %30'un üzerine çıkarılması gliserol karbonat seçiciliğini azaltırken kalsinasyon sıcaklığının $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıkarılması ise dönüşüm değerinde düşüşe yol açmıştır. En yüksek gliserol karbonat verimi $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş %30 CuO yüklü Al_2O_3 katalizörle %17,5 olarak alınmıştır. Buna göre, reaksiyon koşullarının etkileri bu katalizör ile incelenmiştir. Gliserol dönüşümünü en yüksek veren sıcaklık $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Başlangıç CO_2 basıncının 50 atm olması durumunda en yüksek dönüşüme ulaşılmıştır. Reaksiyon süresinin 5 saatin üzerine çıkarılması dönüşüm değerini etkilememektedir. Kütlece $0,5\text{ g}$ katalizör $2,3\text{ g}$ gliserolün girdi olarak kullanıldığı durumda dönüşümü yüksek tutmak için yeterli gelmiştir. Araştırmacılar, 2-siyanopiridin reaksiyon sonucu oluşan suyu ürün karışımından uzaklaştırma fonksiyonunun yanında CO_2 'i aktive edici bir göreve de sahip olduğunu belirtmişlerdir (Al-Kurdhani ve Wang, 2023).

Liu ve He 2018 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, farklı Tungsten trioksit (WO_3) içeriğine (kütlece %1-50) sahip ıslak emdirme metodu ile hazırladıkları farklı kalsinasyon sıcaklıklarında ($300-800\text{ }^\circ\text{C}$) aktive edilen bir dizi $ZnWO_4-ZnO$ katalizörü gliserolün doğrudan karbonilasyonunda test etmişlerdir. DMF varlığında otoklavda yürüttükleri $150\text{ }^\circ\text{C}$ 50 atm 500 rpm karıştırma hızı ile 6 saat süreli reaksiyonda WO_3 içeriğinin kütlece %10 olmasının en yüksek verime (yaklaşık %6,5) ulaşmada etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

Söz konusu katalizörün aynı koşullarda kalsinasyon sıcaklığının aktiviteye etkisini incelediklerinde ise 400 °C'nin üzerinde çalışmanın verim değerini olumsuz etkilediğini görmüşlerdir. Sıcaklık (110-190°C), basınç (6-60 atm), süre (1-20 s) ve karıştırma hızı (300-700 rpm) parametreleri incelendiğinde bu katalizör için en yüksek gliserol karbonat verim değerine ulaşılabilecek optimum koşullar 150°C, 60 atm, 6 saat ve 500 rpm karıştırma hızı olarak belirlenmiştir (Liu ve He, 2018).

Kulal ve çalışma ekibi 2021 yılında yayınladıkları çalışmada, DMF ve 2-siyanopiridin varlığında 50 mL yüksek basınç reaktöründe metal yüklü (Ni, Cu, Zn) CeO₂ katalizörün performansını incelemişlerdir. Katalizörler hidrotermal yöntem ile hazırlanmış olup molce farklı oranlarda metal içermektedirler. Katalizörler arasında en yüksek gliserol dönüşümü (%19) ve gliserol karbonat verimini (%19) sergileyen %10,5 Zn yüklü CeO₂ olmuştur. Araştırmacılar bu katalizör ile reaksiyon karışımındaki 2-siyanopiridin miktarının (15-60 mmol), reaksiyon sıcaklığının (130-160 °C), gliserol miktarının (7,5-15 mmol), reaksiyon süresinin (2-7 st) ve katalizör miktarının (0-1,3 g) katalitik aktiviteye etkilerini belirlemek üzerine çalışmalar yürütmüşlerdir. Buna göre en yüksek gliserol dönüşümü (%90,4) ve gliserol karbonat veriminin (%89,5) alındığı optimum koşullar, 150 °C, 40 bar, 5 saat olarak saptanmıştır. Ayrıca, %10,5 Zn yüklü CeO₂ katalizör etkinliğini 4. tekrar kullanıma kadar korumuştur (Kulal vd., 2021).

Pandey ve Pawar 2022 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, CuO/ZnO/CeO₂ karışık metal oksitleri doğrudan gliserol karbonat sentezinde test etmişlerdir. Çözücü varlığında 30 atm, 140 °C, 4 saat reaksiyon koşullarında gliserol temelinde kütlece %5 katalizör kullandıkları koşullar altında yalnızca CuO için %8,4 gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat verimine ulaşmışlardır. Gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat verim değerleri yalnızca ZnO için %17, yalnızca CeO₂ için %14 olarak tespit edilmiştir. CuO/ZnO/CeO₂ içeren katalizörle ise aynı koşullar altında gliserol dönüşümü, gliserol karbonat seçiciliği ve verimi sırasıyla %29,3, %100 ve %29,3 olarak bulunmuştur. Araştırmacılar ayrıca, kütlece %5 oranında CeO₂ içeren ZnO destekli katalizöre yüklenen CuO miktarının katalitik aktiviteye etkisini de incelemişlerdir. Buna göre, katalizöre kütlece %5'e kadar CuO yüklemenin dönüşüm ve verim üzerinde artışa neden olduğu ancak daha yüksek oranda CuO yüklemenin bu değerleri düşürdüğü sonucuna varmışlardır. Bu katalizör için reaksiyonda kullanım miktarı üzerine araştırma yaptıklarında ise en yüksek gliserol dönüşüm değerinin katalizör yükleme oranının kütlece %15 olduğu durumda alındığını ifade etmişlerdir. Bu durumda gliserol dönüşüm ve

gliserol karbonat verimi %45 civarında seyrederken gliserol karbonat seçiciliği %60 olarak tespit edilmiştir (Pandey ve Pawar, 2022).

Li ve çalışma ekibi 2015 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, Zn/Al/La/M (M: Li, Mg, Zr) karışık metal oksitleri asetonitril varlığında CO₂ ve gliserolden gliserol karbonat sentezi reaksiyonunda denemişlerdir. Karışık metal oksitler birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış olup 500 °C'de kalsine edilmiştir. Reaksiyonlar, 0,14 g katalizör ile 40 atm CO₂ başlangıç basıncında, 170 °C'de 12 saat süreyle yürütülmüştür. Buna göre en yüksek gliserol dönüşümü Zn/Al/La/Li (4/1/1/1 atomik oran) ile %35,7 olarak tespit edilmiştir. En yüksek gliserol karbonat verimi de (%15,1) bu katalizör ile alınmıştır. En iyi katalitik aktiviteyi sağlayan bu katalizör ile araştırmacılar bu defa asetonitril hacmi (3-11 mL), katalizör miktarı (1-5 kütlece % gliserol), reaksiyon sıcaklığı (150-190 °C), reaksiyon süresi (8-16 saat) ve CO₂ basıncının (20-60 atm) gliserol dönüşümü, gliserol karbonat verim ve seçiciliği üzerine etkilerini incelemişlerdir. Buna göre, optimum reaksiyon koşulları 7 mL asetonitril, 170 °C, 14 saat, %3 katalizör yüklemesi ile 60 atm CO₂ basıncı altında elde edildiğini kaydetmişlerdir. Bu durumda gliserol dönüşümü, gliserol karbonat verim ve seçiciliği sırasıyla yaklaşık olarak %50, %16 ve %45 değerlerine sahiptir (Li vd., 2015a).

Appaturi ve çalışma ekibi 2014 yılında yayınlarında, MCM-41-İmidazol/X (X: Br, Cl, I) katı imidazolyum halojenür katalizörler ile glisidol ve CO₂ ile gliserol karbonat sentezi üzerine çalışmışlardır. MCM-41 silika temelli bir katalizör olup silika kaynağı olarak pirinç çeltiği kullanılmıştır. Araştırmacılar katalitik aktiviteyi belirlemek için MCM-41-İmidazol/Br katalizörü farklı sıcaklık (80-100°C), basınç (20-40 bar), katalizör yükleme oranı (0,1-0,3 g), ve sürede (1-4 saat) teste tabi tutmuşlardır. Sonuçta bu katalizör için optimum reaksiyon koşulları çözücü kullanılmaksızın 30 mmol glisidol, 90 °C sıcaklık, 20 bar CO₂ basıncı, 4 saat reaksiyon süresi ve 0,3 g katalizör olarak belirlenmiştir. Bu durumda MCM-41-İmidazol/Br katalizör için gliserol dönüşümü %100, gliserol karbonat seçiciliği %98,3 ve gliserol karbonat verimi %98,3 olarak saptanmıştır. Araştırmacılar bu koşullarda diğer katalizörlerin etkinliklerini de test etmişlerdir. Bu durumda MCM-41-İmidazol/Cl ile seçicilik değeri %100'e ulaşmıştır. MCM-41-İmidazol/I ise gliserol karbonat verim ve seçiciliğinde MCM-41-Im/Br katalizör ile benzer trendi göstermiştir (Appaturi vd., 2014).

Hu ve çalışma ekibi 2021 yılında yayınladıkları çalışmada, Lantan yüklü zeolitik imidazol kafes yapısının (La/ZIF-8) farklı dehidrasyon ajanları kullanarak (CH₃CN, MgCO₃, H₂SO₄, CaCO₃) gliserol ve CO₂'ten gliserol karbonat sentezi reaksiyonunda davranışını incelemişlerdir. 15 mL gliserol, 0,1 g katalizör ile 7 bar 150 °C'de 15 saat süreyle yürüttükleri

reaksiyon sonucunda hiç dehidrasyon ajanı kullanmadan yaklaşık %5 dönüşüm ve seçicilik elde etmişlerdir. Bu durumda gliserol karbonat seçiciliği %90'dır. Sülfürik asidin dehidrasyon ajanı olarak kullanılması gliserol dönüşümü açısından olumlu sonuç vermiş olup değerini %40'a çıkarmıştır. Ancak bu durumda gliserol karbonat verim ve seçiciliği önemli ölçüde düşmüştür. Bu dehidrasyon ajanları arasında $MgCO_3$ en yüksek seçicilik değerine ulaşılmasını sağlamıştır (yaklaşık %100). Gliserol karbonat verimini en yüksek veren dehidrasyon ajanları (%35) CH_3CN ve $MgCO_3$ olmuştur. Araştırmacılar sonrasında, 150 °C, 6 saat, 7 bar CO_2 ve asetonitril varlığında metal kütlece yükleme oranının (La:Zn=3-10) ve ZIF-8 yerine ZnO destek kullanmanın katalitik aktiviteye etkilerini gözlemlemek üzerine çalışmışlardır. Buna göre, dönüşüm (%25), seçicilik (%55) ve verim (%15) için en yüksek değerler La:Zn kütlece oranının 5 olduğu ZIF-8 destekli katalizör ile alınmıştır. Aynı kütlece yükleme oranına sahip olup destek için ZIF-8 yerine ZnO kullanılan katalizörde ise performans düşüşü yaşanmış olup gliserol dönüşümü %13, gliserol karbonat seçiciliği %35 ve gliserol karbonat verimi %5 olarak bulunmuştur. ZIF-8 hali hazırda hem asidik hem bazik özelliği bir arada bünyesinde bulundurmaktadır. Yapıya Lantan katılması durumunda ZIF-8'in hem asidikliği hem de bazikliği artmaktadır. En fazla asidik (0,582 mmol NH_3/g) ve bazik (0,305 mmol CO_2/g) karakter gösteren katalizörün La:Zn oranı 5 olan en iyi performans sergileyen katalizör olması bu durumla açıklanmıştır (Hu vd., 2021a).

Gao ve çalışma ekibi 2023 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, ETS-10 tipi zeolit desteğe metal yükleyerek gliserolün CO_2 ile doğrudan karbonilasyonu yoluyla gliserol karbonat sentezini gerçekleştirmişlerdir. Asetonitrili dehidrasyon ajanı olarak kullandıkları reaksiyonu, 200 mL hacimli paslanmaz çelik reaktörde 600 rpm karıştırma hızı ile yürütmüşlerdir. Reaksiyonda farklı metallerin yüklü olduğu katalizörlerin (Cu, Fe, Ni, Zr, Ce, Zn, Co), basıncın (10-50 atm), sıcaklığın (130-200°C), katalizör miktarının (0,1-0,5 g), sürenin (3-18 s) ve asetonitril hacminin (0-7 mL) gliserol dönüşümü, gliserol karbonat seçiciliği ve verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Buna göre, optimum reaksiyon koşulları 170 °C, 40 atm, 6 saat, 0,25 g katalizör ve 5 mL asetonitril hacmi olarak belirlenmiştir. En yüksek gliserol dönüşümü, Cu yüklü ETS-10 ile alınmış olup değeri %35,6'dır. Gliserol karbonat seçiciliği (%36,3) ve veriminin (%12,7) en yüksek alındığı katalizör ise Co-ETS-10'dur. Nikel yüklü zeolitin aktivitesi bu durumda %29,6 dönüşüm, %14,1 seçicilik, %4,3 verim değerlerine ulaşmıştır. Araştırmacılar, bunun yanı sıra Co yüklü katalizörü tekrarlanabilirlik testine tabii tutmuşlar ve katalizörün stabilitesini 5 tekrara kadar koruduğunu ifade etmişlerdir (Gao vd., 2023).

George vd. (2009) Bu_2SnO katalizör ile metanol çözücü eşliğinde 100 mL Parr yüksek basınçlı reaktörde gliserolün doğrudan karbonilasyonu reaksiyonunu yürütmüşlerdir. Araştırmacılar Bu_2SnO katalizör ile, katalizör derişiminin (%0,1-1,0 mol/mol gliserol), sıcaklığın (80-120 °C), CO_2 basıncının (35-138 bar), metanol hacminin (0,004-10 mL) ve reaksiyon süresinin (2-4,5 s) gliserol karbonat verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Buna göre, en yüksek gliserol karbonat veriminin (%30) alındığı koşullar molce %1 katalizör, 120 °C, 138 atm, 10 mL metanol ile 4 saat yürütülen reaksiyon olmuştur. Araştırmacılar bu koşullarda, Bu_2SnO katalizöre ek olarak 13X zeoliti de reaksiyon karışımına aktardıklarında verimde az miktarda artış olduğunu (%35) gözlemlemişlerdir. Bunun nedeninin zeolitin reaksiyon ortamında oluşan yan ürün olan suyun giderilmesine yardımcı olması olduğunu belirtmişlerdir. Ancak katalizör olmaksızın yalnızca zeolit kullanılması verim değeri üzerinde belirleyici değildir. Metanolün 10 mL yerine 0,004 mL kullanılması verimi %0,8'e; katalizör konsantrasyonunun %0,1'e indirilmesi ise bu değeri %2'ye düşürmüştür. Bu durum katalizör ve metanol miktarının gliserol karbonat veriminde önemli olduğunu gösterir (George vd., 2009).

Ma ve çalışma ekibi 2012 yılında yayınladıkları çalışmada, propilen oksit eş reaktant varlığında gliserolün CO_2 ile katalitik tepkimesini gerçekleştirmişlerdir. Katalizör olarak metal halojenürlerden yararlanmışlardır. 115 °C'de, 20 atm CO_2 basıncı altında 1,5 saat süreyle yürüttükleri reaksiyonda çeşitli metal halojenürlerin (NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI) gliserol ve propilen oksit dönüşümüne ve gliserol karbonat, propilen karbonat, propilen glikol verimine etkilerini incelemişlerdir. Reaksiyonda propilen oksit:gliserol molar oranı 2 olarak seçilmiştir. Buna göre en yüksek gliserol karbonat verimi (%77) ve gliserol dönüşümünün (%42) alındığı katalizör potasyum iyodür olarak belirlenmiştir. Katalizör miktarının arttırılması aynı reaksiyon koşullarında gliserol dönüşüm değeri (%78) üzerinde olumlu etki bırakmıştır. Araştırmacılar bunun yanı sıra, sıcaklık (85-125 °C), basınç (10-100 atm), süre (30-120 dk), ve Propilen oksit:gliserol molar oranının (1:4) gliserol karbonat verimi ve gliserol dönüşümü üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Buna göre, gliserol dönüşümü 115 °C'den sonra sabitlenmiştir. CO_2 basıncının arttırılmasının gliserol dönüşümü üzerinde ciddi bir etkisi bulunmamaktadır. Katalizör dengeye 1 saat sonunda ulaşmaktadır. Beslemedeki propilen oksit miktarının gliserolün 4 katına kadar arttırılması gliserol dönüşümünü arttırır. Gliserol karbonat verimi için parametrelerin etkinliği gliserol dönüşümünde olduğu gibi seyretmektedir (Ma vd., 2012).

Luo vd. (2024), bir iyonik sıvı tipi kullanarak CO₂, gliserol ve propilen oksitten gliserol karbonat sentezlemiştir. Girdide propilen oksit miktarını gliserolün 4 katı yüksek tutarak parametrik çalışmalar yürütmüşlerdir. Sıcaklık (90-110 °C), basınç (15-25 atm), katalizör miktarı (gliserol temelinde kütlece %8-10) değişkenlerinin gliserol ve propilen oksit dönüşümü ile gliserol karbonat, propilen karbonat ve propilen glikol verimi üzerine etkilerini incelemiştir. Bu koşullarda, tüm parametrelerin sonucunda alınan gliserol dönüşüm ve gliserol karbonat verim değerleri yaklaşık %90 civarında seyretmiştir. Katalizör dönüşüm ve verim değerini 5 tekrara kadar korumaktadır (Luo vd., 2024).

Shen ve çalışma ekibi 2023 yılında Fuel dergisinde yayınlamış oldukları çalışmada, çeşitli metal oksit katalizörleri (NiO, MgO, CeO₂), propilen oksit varlığında gliserol ve CO₂'ten gliserol karbonat üretiminde kullanmışlardır. 20 atm CO₂ basıncı altında, propilen oksit:gliserol molar oranı 4 iken 0,2 g katalizörle 140 °C'de 4 saat süreyle yürüttükleri reaksiyon sonucunda MgO katalizörün en yüksek gliserol karbonat verimini (%18) sergilediğini görmüşlerdir. Bu durumda gliserol dönüşümü %80 olarak bulunmuştur. Araştırmacılar bunun üzerine, hidrotermal yöntem ile sentezleyip kalsine ettikleri kübik şekilli MgO katalizör ile parametrik deneyler gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla sıcaklık (100-160 °C), basınç (10-50 atm), reaksiyon süresi (2-10 saat) parametrelerini denemişlerdir. Buna göre, gliserol karbonat verimini (%35) en yüksek tutan optimum koşullar 140 °C, 20 atm, 4 saat olarak belirlenmiştir. Bu durumda %83 gliserol dönüşümüne ulaşılmıştır (Shen vd., 2023).

Luo ve çalışma ekibi 2023 yılında Fuel dergisinde yayınladıkları çalışmada, protik iyonik sıvı eşliğinde propilen oksit eş reaktantı ile gliserol karbonat sentezini yürütmüşlerdir. Araştırmacılar, CO₂ basıncı (5-30 atm), süre (0,5-6 sa), sıcaklık (80-120 °C), katalizör yükleme oranı (gliserol temelinde molce %0.1-2) ve propilen oksit:gliserol molar oranının (1-5) gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat verimi üzerine etkilerini incelemiştir. En yüksek gliserol karbonat verimi ve gliserol dönüşümünü %92 olarak, 20 atm CO₂ başlangıç basıncı, 4 saat, molce %1 katalizör yüklemesi, 100°C ve propilen oksit:gliserol molar oranı 4 olduğu optimum koşullarda alınmıştır (Luo vd., 2023).

Hu ve çalışma ekibi 2021 yılında Chemical Engineering Science dergisinde yayınladıkları çalışmada, asetonitrilin dehidrasyon ajanı olarak kullanıldığı koşulda 3 bar CO₂ basıncı ve 10 mg ZIF-67 katalizör eşliğinde gliserolün doğrudan karbonilasyonu üzerine çalışmışlardır. Reaksiyon süresi (3-12 sa), reaksiyon sıcaklığı (120-210 °C) ve katalizörün yeniden kullanılabilirliğinin testini gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümü, gliserol karbonat seçiciliği ve verimi üzerine olan etkilerini incelemek amacıyla 6

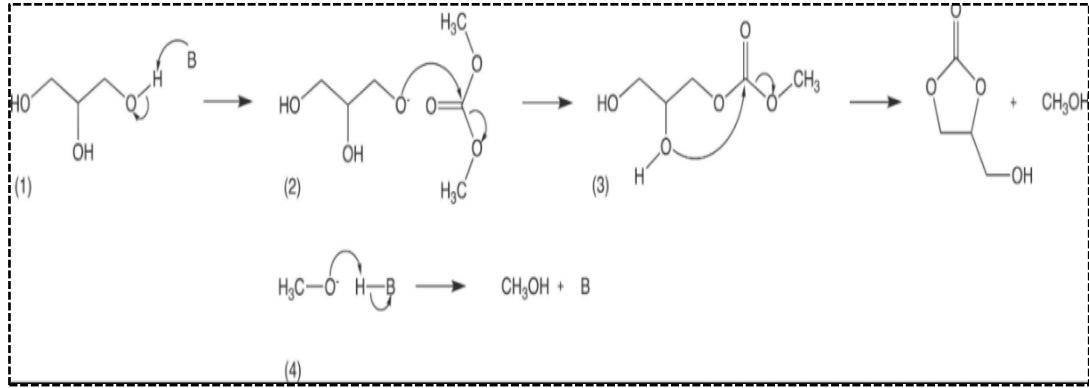
saat süresince yürüttükleri reaksiyon ZIF-67 katalizörün 210 °C’de en yüksek değerleri verdiği sonucuna ulaşmışlardır. Bu durumda %30 gliserol dönüşümü, %48,7 gliserol karbonat seçiciliği ve %40,8 gliserol karbonat verimine ulaşmışlardır. Reaksiyon süresinin katalizörün aktivitesi üzerine etkileri ise 210 °C’de, hacimce 3 gliserol:asetonitril oranında incelenmiştir. Buna göre, reaksiyon süresi 12 saate uzatıldığında gliserol karbonat verim ve seçicilik değerleri sırasıyla %29,3 ve %92,4 olmuştur. Reaksiyon süresinin uzatılması gliserol dönüşümü üzerinde ciddi bir etkiye sahip değildir. Araştırmacılar bunun yanı sıra reaksiyon mekanizmasını çıkartmak adına da çalışma yürütmüşlerdir (Hu vd., 2021b).

Gliserol Karbonatın karbon dioksitin dolaylı yolla kullanılması ile sentezi

Dolaylı yolla gliserol karbonat sentezi için literatürde benimsenen yaklaşımlar üre ile karbonasyon ve gliserolün organik karbonatlar ile transesterifikasyon reaksiyonudur. Üre CO₂’in aktif formu olarak düşünülür, amonyak ve CO₂’ten üretilir. Gliserolün üre ile karbonasyonu ılıman reaksiyon koşullarında çözücüsüz olarak yürütülür, yüksek gliserol karbonat seçiciliği ve verimine erişilebilir. Gliserol karbonatın transesterifikasyonunda kullanılan organik karbonatlar, etilen karbonat, propilen karbonat, dietil karbonat ve dimetil karbonattır. Sentezde lipaz, bazik katalizörler ve inorganik katalizörler kullanılabilir. Gliserolün dimetil karbonat ile transesterifikasyonu günümüzde popülerdir. Dimetil karbonat, metanol ve CO₂’in reaksiyonu sonucu oluşur. Reaksiyonun mekanizması Şekil 4.2’de sunulmuştur. Buna göre, (1) gliserolün birincil hidroksil gruplarından birine baz katalizör tarafından nükleofilik atak gerçekleşir, (2) birinci aşamada oluşan gliseroksit anyonu, dimetil karbonatın karbonil grubuna nükleofilik atak yapar, (3) gliserol karbonat ve metanolün olduğu aşamadır, bu adımda metil gliseril karbonat ara ürünü karbonil karbonu üzerindeki ikincil hidroksil oksijeni tarafından nükleofilik atağa uğrayarak halka kapanır, (4) 2. adımda oluşan metoksit anyonu ile reaksiyon sonucunda katalizör geri kazanılır (Inrirai vd., 2024). Aşağıda özet halinde gliserol karbonatın dolaylı olarak sentezi için literatürde yapılmış olan çalışmalar sunulmuştur.

Fujita ve çalışma ekibi 2013 yılında yayınladıkları araştırmada, çinko içeren üç çeşit katı formulu katalizörü (çinko oksit, smektit, hidrotalsit) çözücü kullanmaksızın gliserol ve üreden gliserol karbonat sentezi reaksiyonunda test etmişlerdir. Araştırmacılar ilk aşamada bu çinko içerikli katalizörlerden en yüksek gliserol karbonat seçiciliği ve gliserol dönüşümüne ulaşılan katalizörü tespit etmek üzere eşit mol miktarında gliserol ve üre beslemesiyle, 130 °C’de, 0,25 g katalizör miktarı ve 0,03 bar’da 3 saat süreyle deney yapmışlardır. Buna göre, çinko içerikli hidrotalsit en başarılı performansı sergilemiştir (%82 dönüşüm, %80 seçicilik).

Bu katalizör ile katalizördeki Zn içeriğinin gliserol karbonat verimine olan etkisini incelediklerinde 2 mmol Zn içeriğinin en yüksek gliserol karbonat verimine (%60) ulaşmak için yeterli geldiğine karar vermişlerdir (Fujita vd., 2013).



Şekil 4.2. Bazık Katalizör Varlığında Gliserol ve Dimetil Karbonattan

Gliserol Karbonat Sentezi

Kaynak: (Inirai vd., 2024)

Fernandes ve Yadav 2018 yılında yayınladıkları çalışmada, magnezyum nitrat tuzundan MgO sentezleyerek gliserol ve üreden gliserol karbonat sentezinde değerlendirmişlerdir. Kalsinasyon 650 °C’de 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon yağ banyosu içerisinde cam reaktörde azot akışı altında 150 °C 1000 rpm’de yürütülmüştür. Araştırmacılar karıştırma hızı (900-1100 rpm), katalizör miktarı (0,015-0,045 g/çözelti hacmi), gliserolün üreye molar oranı (1 ve 0,67), sıcaklık (135-150 °C) parametrelerinin gliserol karbonat seçiciliği ve gliserol dönüşümü üzerine etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar ayrıca, kullanılan katalizörlerin metanol ile yıkama, kurutma ve kalsinasyon prosedürlerinin ardından tekrar kullanılabilirliklerini de incelemişlerdir. En yüksek gliserol dönüşümü %71 olarak 6 saatlik reaksiyon süresi, 0,03 g/ml katalizör yüklemesi, 0,67 gliserol:üre molar oranı, 1000 rpm karıştırma hızı ve 150 °C’de alınmış olup bu koşullarda gliserol karbonat seçiciliği %100’e ulaşmıştır. Katalizör 2 tekrara kadar aktivitesini korumuştur (Fernandes ve Yadav, 2018).

Ab Rahim ve çalışma ekibi 2012 yılında yayınladıkları çalışmada, 2 farklı metali (Au, Pd) MgO desteğe 2 farklı metod ile (emdirme ve sol hareketsizleştirme) yükleyerek sentezledikleri katalizörleri gliserol ve üreden gliserol karbonat sentezinde kullanmışlardır. 0,67 gliserol:üre molar oranı, 150 °C, 0,25 g katalizör ile 4 saat sürdürdükleri reaksiyon ile tüm katalizörleri test etmişlerdir. Buna göre en yüksek gliserol dönüşümünü (%87) sol hareketsizleştirme yöntemiyle hazırladıkları 110 °C’de statik hava atmosferinde kalsine

ettikleri kütlece %1 Au ve Pd içeren MgO destekli katalizör ile almışlardır. Bu katalizör bu koşullarda en yüksek gliserol karbonat verimini de sağlamış olup değer %67'dir. Araştırmacılar katalizörsüz olarak reaksiyonu bu koşullarda yürüttüklerinde de gliserol dönüşümü (%59) ve gliserol karbonat verim (%21) ve seçiciliği (%36) almışlardır (Ab Rahim vd., 2012).

Costanzo ve çalışma ekibi 2018 yılında Journal of Cleaner Production dergisinde yayınladıkları çalışmada, manyetik karıştırıcı, yağ banyosu ve Schlenk şişesinden oluşan deney düzenleğinde gliserol ve üreden gliserol karbonat sentezini gerçekleştirmişlerdir. Ürenin gliserolizi, eş molar gliserol ve üre beslemesiyle La_2O_3 katalizör eşliğinde azot gazı ya da vakum altında yürütülmüştür. Buna göre, en yüksek gliserol dönüşümü %100 olarak vakum ortamında 140 °C'de 4 saat sürdürülen reaksiyon sonucunda alınmıştır. Bu durumda gliserol karbonat verim ve seçiciliği %32 olarak bulunmuştur. En yüksek gliserol karbonat veriminin (%41) elde edildiği koşullar ise vakum, 140 °C, 2 saattir. Bu durumda gliserol dönüşüm değeri %92'dir. Çalışmalarının diğer kısmında Q-tip reaktör ile ürenin gliserolizi ile oluşan amonyaktan 1,4-dihidropiridin sentezini de eş zamanlı olarak gerçekleştirmişlerdir. Bu durumda, ürenin gliserolizini azot atmosferinde 140 °C'de, 1,4-dihidropiridin sentezini ise vakum ortamında 70 °C'de yaptıklarında, 4 saatlik reaksiyon sonucunda, %75 gliserol dönüşümü, %18 gliserol karbonat verimi ve %55 1,4-dihidropiridin verimine ulaşmışlardır (Costanzo vd., 2018).

Lu ve çalışma ekibi 2013 yılında Chemical Engineering Journal'da yayınlanan araştırmalarına göre, gliserol karbonat üretiminde literatürde ilk defa CaO içeren katalizör kullanmışlardır. Dimetil karbonat ve gliserolden gliserol karbonat sentezi üzerine katalizörün çeşitli özelliklerinin etkisini incelemiştirler. Bunlar: bağlayıcı madde (diatomit, kaolin ve aktifleştirilmiş alumina), gözenek oluşturma ajanı (poliakrilamid, aktif karbon, polietilen glikol) ve kalsinasyon sıcaklığı (700, 800, 900 °C)'dir. Reaksiyon, 3 boyunlu geri soğutuculu cam şişede 600 rpm karıştırma hızında yürütülmüştür. Gözenek oluşturma ajanı içermeyen katalizörlerin denendiği reaksiyon koşulları, Dimetil karbonat/gliserol molar oranı 3, 80 °C, katalizör/gliserol molar oranı 0,15, 2 saat olarak seçilmiştir. Buna göre en yüksek gliserol karbonat seçiciliğini (%98,14) veren katalizör 900 °C'de kalsine edilmiş alümina bağlayıcı madde içerendir. En yüksek gliserol karbonat veriminin (%75,97) elde edildiği katalizör ise diatomit bağlayıcı madde içeren 800 °C'de kalsinasyona tabi tutulmuş olandır. En yüksek gliserol dönüşümü (%82,84) ise kaolin içerikli 900 °C'de kalsine edilmiş CaO katalizör ile alınmıştır. Araştırmacılar, ikinci aşamada farklı bağlayıcı madde içerikli katalizörlerin 800

°C'de kalsine edilmiş formları ile farklı gözenek oluşturma ajanlarının katalitik aktiviteye etkisini incelemişlerdir. Buna göre, gliserol dönüşümü açısından en yüksek sonucu veren (%97,37) katalizör alümina bağlayıcı ve polietilen glikol bağlayıcı ajanı içeren olmuştur. Tüm katalizörlerin verim, seçicilik ve dönüşüm değerleri %70'in üzerinde olup bu deneme setinde reaksiyon süresi 5 saat olarak uygulanmıştır (Lu vd., 2013).

Simanjuntak ve çalışma ekibi 2014 yılında Applied Catalysis A: General'da yayınlamış oldukları çalışmada, MgO'in çeşitli formlarını gliserolün dimetil karbonat ile transesterifikasyonu ile gliserol karbonat sentezinde test etmişlerdir. Denenen katalizörlerin, sentez yöntemleri farklılık arz etmektedir (doğrudan kalsinasyon, çöktürme ve yüzey aktif). Her bir sentez sonrası kalsinasyon 680 °C'de 4 saat hava atmosferinde yapılmıştır. Buna göre, dimetil karbonat/gliserol molar oranı 2, gliserolün kütlece %5'i kadar katalizör ile 90 °C'de yarım saat sürdürülen reaksiyon sonuçları yüzey aktif içeren metodun katalitik aktivite üzerinde en başarılı sonucu sergilediğini göstermektedir. Bu durumda gliserol karbonat seçiciliği % 98.8 değerine ulaşmıştır. Böylece en başarılı sentez metodunun yüzey aktif içeren katalizör olduğu ispatlanmış olup araştırmacılar çalışmalarına bu yöntemle sentezlenmiş MgO katalizör kullanarak devam etmişlerdir. Kütlece farklı oranlarda yüzey aktif içeren katalizörler incelendiğinde en yüksek verim, seçicilik ve dönüşüm değeri yüzey aktif/Mg başlatıcı kütlece oranı 5 olan katalizör ile sağlanmıştır. Bu katalizör kullanılarak reaksiyon süresi ve dimetil karbonat/gliserol molar oranı değiştirildiğinde gliserol karbonat verimi açısından optimum reaksiyon koşullarının %80 verimin kaydedildiği 60 dk ve 4 olduğu belirlenmiştir (Simanjuntak vd., 2014).

Sandesh ve çalışma ekibi 2013 yılında yayınlarında, gliserolün dimetil karbonat ile transesterifikasyonuna farklı destek malzemelerine (Alümina, Zirkonya, Silika, Karbon, ZnO, H-Beta Zeolit) emdirilmiş KF katalizörün etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar gliserol dönüşümünü arttırmada katalizörün bazik özelliğinin etkili olduğunu savunmuş ve gliserol dönüşümünü (yaklaşık olarak %100) en yüksek bazikliğe sahip alümina destekli KF ile elde etmişlerdir. Alümina destekli katalizörün KF içeriğini arttırdıklarında ise bu durumun gliserol karbonat seçiciliği üzerinde önemli bir etkisi olmadığını, ancak gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat verimini arttırdığını belirtmişlerdir. DMF çözücü varlığında alümina destekli KF katalizör ile yürüttükleri reaksiyonda gliserol dönüşümü üzerine sıcaklık (55-85 °C), gliserol:dimetil karbonat molar oranı (1:3, 1:1, 1:2), katalizör kütlece yüklemesinin (1-10) ve sürenin (10-60 dk) etkilerini incelemişlerdir. Buna göre, artan sıcaklık, düşük girdi oranı ve

yüksek katalizör kütlece yüklemesi ve 60 dk'ya kadar reaksiyon süresinin uzatılması gliserol dönüşümünü arttırır (Sandesh vd., 2013).

Kaur ve Ali 2020 yılında yayınlamış oldukları çalışmada, zirkonyum oksit desteğe çeşitli alkali metalleri (Li, Na, K, Ca, ve Mg) yükleyerek katalizörleri gliserolün dimetil karbonat ile transesterifikasyonu reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalitik test Dimetil karbonat:gliserol molar oranının 3, gliserol temelinde kütlece %5 katalizör yüklemesi ile 95 °C'de 2 saat süreyle yapılmıştır. Buna göre, alkali metaller arasında Li ile en yüksek gliserol karbonat veriminin (%90) alınmıştır. Kütlece Li yüklemesinin (%5-25) gliserol karbonat verimi üzerine etkisi incelendiğinde en başarılı sonucun alındığı oran kütlece %20 olarak tespit edilmiştir. Bu nedenle araştırmacılar seçili katalizörle aynı reaksiyon koşulları altında katalizörün kalsinasyon sıcaklığının (500-800 °C), katalizör yükleme oranının (kütlece %1-7), dimetil karbonat/gliserol molar oranının (2-5) ve sıcaklığın gliserol karbonat verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının, katalizör yüklemesinin ve sıcaklığın arttırılması gliserol karbonat verimini arttırmıştır. En uygun dimetil karbonat:gliserol molar oranı 3 olarak tespit edilmiştir, bu durumda gliserol karbonat verimi % 90 civarındadır (Kaur ve Ali, 2020).

Pattanaik ve çalışma ekibi 2020 yılında yayınladıkları çalışmada, sürekli reaktörde Fe-La karışık oksit katalizörle dimetil karbonat ve gliserolden gliserol karbonat sentezini gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar birlikte çöktürme yöntemiyle hazırladıkları molce farklı oranda metal içeren katalizörleri hava atmosferinde 450-850 °C aralığında kalsine etmişlerdir. Deneyler azot akışı altında, dimetil karbonat ve gliserolün pompa ile beslendiği reaktörde 200-260 °C sıcaklık aralığında yürütülmüştür. Buna göre gliserol karbonat verimini en yüksek sağlayan (%71) katalizör eş molar olarak Fe ve La içeren karışık oksit olmuştur. Bu katalizörün farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş formları reaksiyonda test edildiğinde en yüksek aktivite 550°C'de kalsinasyon sonucu alınmıştır. Bu katalizörün asidikliği ve bazikliği sırasıyla 0,382 mmol/g ve 1,413 mmol/g olarak tespit edilmiştir. En yüksek gliserol karbonat veriminin alındığı sıcaklık 240 °C olmuştur. Katalizör ile stabilite çalışması yapıldığında, katalizörün aktivitesini (%71 verim) 40 saat süresince koruduğu görülmüştür (Pattanaik vd., 2020).

Pradhan ve Sharma 2020 yılında yayınladıkları çalışmada, magnezyum nikel karışık oksit bazik katalizörü dimetil karbonat ve gliserolden gliserol karbonat sentezinde değerlendirmişlerdir. Katalizör, farklı molar oranlarda olmak üzere birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalitik test, 1:4 gliserol:dimetil karbonat molar oranında,

gliserolün kütlece yüzde 4'ü kadar katalizör ile 90 °C'de 500 rpm'de 1,5 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Buna göre en yüksek gliserol dönüşümü, gliserol karbonat seçiciliği ve verimini molce 3:1 oranında Mg:Ni içerikli katalizör ile edinmişlerdir. Bu değerler %80'in üzerinde seyretmektedir. Araştırmacılar dönüşüm, seçicilik ve verim değerlerinin yanı sıra her bir katalizör için dönüşüm sıklığını da (turnover frequency) hesapladıklarında bu katalizörün 7,98 st⁻¹ değerine ulaştığını gözlemlemişlerdir. Ardından katalizör yükleme oranı, dimetil karbonat:gliserol molar oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süreyi değiştirerek optimum reaksiyon koşullarını belirlemeye çalışmışlardır. Optimum reaksiyon koşullarında alınan en yüksek gliserol karbonat verimi %82'dir. Bu koşullarda dönüşüm değeri %100'e yakındır (Pradhan ve Sharma, 2020).

Keogh ve çalışma ekibi 2022 yılında yayınladıkları çalışmada, ıslak emdirme yöntemine alternatif olarak mekanokimyasal yöntem ile kütlece %20 sodyum alüminat içeren alümina destekli katalizörü sentezlemişlerdir. Dimetil karbonat:gliserol molar oranı 3, %10 katalizör yüklemesi ile 90 °C'de yarım saat süreyle yürüttükleri reaksiyonda fiziksel karıştırma, ıslak emdirme ve mekanokimyasal yöntemin katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Buna göre, ilk kullanımda gliserol dönüşümünü en yüksek veren yöntem (yaklaşık %90) ıslak emdirmedir. Ancak ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör 2. kez kullanıldığında gliserol dönüşümü yaklaşık %60 değerine gerilemektedir. Buna karşın, mekanokimyasal yöntemle hazırlanmış katalizör 2. kullanımda da benzer gliserol dönüşümünü sağlamaktadır (yaklaşık %60). Bu durum, mekanokimyasal yöntemde katalizörün daha yüksek kararlılık gösterdiğini ispatlar. Mekanokimyasal yöntemle hazırlanmış sodyum alüminat içerikli katalizörün aktivitesine farklı desteklerin (Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, MgO) etkileri incelendiğinde bu destekler arasında en düşük etkinlik gösteren SiO₂ destek olmuştur (yaklaşık %20 gliserol dönüşümü). Alümina destek en yüksek gliserol dönüşümünü sağlamasa da en kararlı katalizör desteği olarak seçilmiştir (Keogh vd., 2022).

Chang ve çalışma ekibi 2020 yılında yayınladıkları çalışmada, MgO ve Mg(OH)₂ yüklü ZIF-8 katalizörü, dimetil karbonat ve gliserolden gliserol karbonat üretiminde test etmişlerdir. Katalitik koşullar, molce 4 oranında dimetil karbonat:gliserol, 0,2 g katalizör, 75 °C, 2 saat olarak seçilmiştir. Bu durumda, MgO kütlece yükleme oranı 10'dan 50'ye ilerlerken gliserol karbonat veriminde artış gözlenmiştir. Aynı reaksiyon koşullarında, MgO ve Mg(OH)₂ yüklü ZIF-8 katalizör ile saf ZIF-8, MgO ve Mg(OH)₂ karşılaştırıldığında yaklaşık gliserol karbonat verim değerleri ZIF-8 için 10, MgO için 18 ve MgO yüklü ZIF-8 için 21 mmol/g katalizör olarak bulunmuştur (Chang vd., 2020).

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda kullanılmış olan kimyasal maddelerin detayları Tablo 5.1’de sunulmuştur. Bu kapsamda çeşitli toz ve sıvı kimyasallar, çözücüler ve gazlardan yararlanılmıştır.

Tablo 5.1. Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ad	Kapalı Formül	Marka	Safılık (%)	Kullanım Amacı
Tetraetil Ortosilikat (TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$	abcr.Gute Chemie	99	Silika Aerojel Sentezi
Etanol (EtOH)	C_2H_5OH	Merck	99,9	Silika Aerojel Sentezi
Hidroklorik Asit	HCl	Merck	37	Silika ve Alümina Aerojel Sentezi
Amonyak	NH_3	VWR Chemicals	25	Silika Aerojel Sentezi
Hekzan	C_6H_{14}	Panreac	95	Silika Aerojel Sentezi
Aluminyum Klorür Hekzahidrat	$AlCl_3.6H_2O$	Carlo Erba	99	Alümina Aerojel Sentezi
Propilen Oksit	C_3H_6O	Acros Organics	99	Eş-reaktant ve alümina aerojel sentezi
Nikel (II) Klorür Hekzahidrat	$NiCl_2.6H_2O$	Merck	98	Alümina ve Silika Aerojele Metal Yükleme
Çinko Nitrat Hekzahidrat	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	Acros Organics	98	Metal Yüklü Aerojele ZIF-8 yüklenmesi
2-Metilimidazol (Hmim)	$C_4H_6N_2$	Acros Organics	99	Metal Yüklü Aerojele ZIF-8 yüklenmesi
Metanol (MeOH)	CH_3OH	Merck	99,9	Metal Yüklü Aerojele ZIF-8 yüklenmesi, GC analizi için numune çözücüsü, reaktant çözücüsü
Gliserol	$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	Merck	99,5	Reaktant ve Gaz Kromatografi (GC) kalibrasyonunda
Karbon Dioksit	CO_2	-	Saf	Reaktant gaz
Propilen Karbonat	$C_4H_6O_3$	Thermo Scientific	99,5	Eş-reaktant ve GC kalibrasyonunda

Tablo 5.1. Tablonun Devamı

Ad	Kapalı Formül	Marka	Safılık (%)	Kullanım Amacı
Asetonitril	CH ₃ CN	Honeywell	99,9	Eş-reaktant
Piridin	C ₅ H ₅ N	Tekkim	99	Eş-reaktant ve DRIFTS analizi
Gliserol Karbonat	C ₄ H ₆ O ₄	Tokyo Chemical Industry	90	GC kalibrasyonu
Propilen Glikol	CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	Tekkim	99,5	GC kalibrasyonu
Azot	N ₂	-	Yüksek Safılıkta	GC
Hidrojen	H ₂	-	Yüksek safılıkta	GC
Kuru Hava	N ₂ , O ₂	-	Yüksek Safılıkta	GC
Saf Su	H ₂ O	-	-	Katalizör Sentezi ve Yıkama

5.2.Cihazlar

Tez çalışmasında kullanılan cihazların listesi Tablo 5.2’de yer almaktadır.

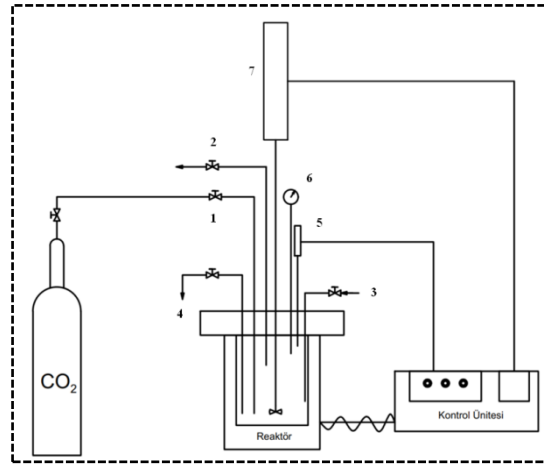
Tablo 5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Ad	Marka/Model	Kullanım Amacı
Manyetik Karıştırıcı	IKA/RCT D S000	Katalizör Sentezi
Ultrasonik Banyo	Bandelin/DL 102 H	Katalizör Sentezi
Santrifüj	Centurion Scientific/C2 Series	Katalizör Sentezi
Analitik Terazî	Radwag/AS 520.R2 PLUS	Tartım
Etüv	Binder/-	Katalizör Sentezi
Kül Fırını	Protherm/PLF 120/7	Katalizör Sentezi
Gaz Kromatografisi	SHIMADZU/GC-2010 PLUS	Ürün Karakterizasyonu
Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Ölçüm Cihazı	MICROMERITICS/ ASAP 2020	Katalizör Karakterizasyonu
SEM	Zeiss/Supra 40VP	Katalizör Karakterizasyonu
XRD Cihazı	Malvern Panalytical/Empyrean	Katalizör Karakterizasyonu
FT-IR Spektrometresi	PerkinElmer/Spectrum 100	Katalizör Karakterizasyonu
FT-IR Spektrometresi	Agilent/Cary 630	Katalizör Karakterizasyonu
Yüksek basınç reaktörü	Parr/4575 Bench Top	Katalitik Aktivite Çalışmaları

Katalitik aktivite belirleme çalışmaları Parr Marka 4575 Bench Top model yüksek sıcaklık ve yüksek basınç reaktörü ve ona bağlı 4848 kontrolör ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörün iç hacmi 500 mL olup 345 bar basınç ve 500°C sıcaklığa kadar dayanım sağlayacak özelliktedir. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda yer alan reaktörün fotoğrafı Şekil 5.1'de yer almaktadır. Şekil 5.2'de ise ilgili deney düzeneğinin şematik gösterimi sunulmuştur. Ayrıca, Şekil 5.3'te ise Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda yer alan Gaz Kromatografi cihazının görseli bulunmaktadır.



Şekil 5.1. Katalitik Aktivite Belirleme Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneği



Şekil 5.2. Katalitik Aktivite Belirleme Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneğinin Şematik Gösterimi

(1: Gaz Giriş Vanası, 2: Gaz Çıkış Vanası, 3: Soğutucu Giriş Vanası, 4: Soğutucu Çıkış Vanası, 5: Termoçift, 6: Basınç Göstergesi, 7: Karıştırma Motoru)



Şekil 5.3. Katalitik Aktivite Belirleme Çalışmalarında Kullanılan Gaz Kromatografi Cihazı

5.3.Katalizör Sentezi

Katalizör sentezi 3 aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada, aerojel sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada, sentezlenen aerojela ıslak emdirme metodu ile Nikel yüklenmiştir. Üçüncü aşamada ise, Nikel yüklü aerojel in situ metod kullanılarak ZIF-8 ile kompozit haline getirilmiştir. Bu çalışma kapsamında, iki ayrı aerojel destek (silika ve alümina) sentezlenmiştir. İlerleyen başlıklar altında alümina ve silika aerojel destekli Nikel ve ZIF-8 yüklü katalizörlerin sentez prosedürlerine detaylı olarak yer verilmiştir.

5.3.1. Alümina aerojel destekli katalizörlerin sentezi

Alümina aerojel sentezi, 0,4 mol alüminyum klorür heksahidrat tuzunun ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 320 mL su/etanol karışımında oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda çözülmesiyle başlatılmıştır. Sonrasında bu karışıma, 1 M 40 mL hidroklorik asit (HCl) çözeltisi oda sıcaklığında eklenmiştir. Ardından, 50°C'ye ayarlanan manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırma yapılmış olup bunun sonucunda sol oluşumu tamamlanmıştır. Sol'dan jel oluşumu propilen oksit (PO) ajanı eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle sol, oda sıcaklığına soğutulmuştur. Devamında, 1,4 mol PO ilavesi yapılmıştır. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda yaklaşık olarak 20 dk karıştırmanın sonunda jel oluşumu gözlenmiştir. Sol-jel metodu kapsamında sentezlenmiş olan bu jel, otoklava alınarak etüv içerisinde 50°C'de 24 saat yaşlandırılmıştır. Yaşlandırılan jel, benzer şekilde 50°C'de 24 saat koşullarında saat camı üzerinde atmosferik basınç altında etüvde kurutulmuştur. Böylelikle alümina aerojelin sentezi tamamlanmıştır. Sentezlenen alümina aerojel seramik krozeyle alınarak 550°C'de 3 saat süreyle durgun hava atmosferinde kül fırını içerisinde kalsine edilmiştir.

Kalsine edilmiş alümina aerojel desteğe farklı yüzdelerde (w/w) (%2, %5, %8) Nikel emdirilmiştir. Sentezlenen metal yüklü alümina aerojel desteklerin kodlanması, örnek olarak %2 Nikel yüklü Alümina Aerojel için AA-2Ni şeklinde yapılmıştır. 7 g AA-2Ni katalizörün sentez prosedürü şu şekildedir: (1) 0,57 g Nikel(II) klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzu 50 mL saf suda (DI) çözülmüştür, (2) Metal çözeltisi, katalizör desteğine (6,86 g) eklenmiştir, (3) Ultrasonik banyoda dağıtımın ardından emdirme işlemi 4 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırma sonucu tamamlanmıştır, (4) 105 °C'de 24 saat etüvde kurutma gerçekleştirilmiştir. Nikel yüklenmiş alümina aerojel, 5 °C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 550 °C'ye artmak üzere sıcaklık programı ayarlanmış olan kül fırınında 3 saat süreyle durgun hava atmosferinde kalsine edilmiştir.

Sentezlenen alümina aerojel destekli katalizörlerde, Nikel yüklü Alümina Aerojelin Çinko (Zn)'ya oranı 5 ve 15 olarak seçilmiştir. Örneğin, AA-2Ni-15ZIF kodlu katalizörün, kütlece AA-2Ni/Zn oranı 15'tir. In situ Metod ile ZIF-8'in AA-2Ni ile kütlece 15 oranında kompozit haline getirilmesi için uygulanan prosedür şu şekildedir: (1) 7,2 mmol Çinko nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 29,6 mL DI'da çözülmüştür (Çözelti 1), (2) 58,1 mmol 2-metilimidazol (Hmim), 296 mL DI'da çözülmüştür (Çözelti 2), (3) Zn'nun nikel yüklü alümina aerojele emdirilmesi için 7 g AA-2Ni, Çözelti 1 içerisinde 1 saat süreyle oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak dağıtılmıştır, (4) Bu dispersiyona, karıştırma sürerken Çözelti 2 hızlı bir şekilde aktarılmıştır, (5) 1 saat karıştırmanın ardından, aerojel gözeneklerinde ZIF-8 kristallerinin büyümesi için dispersiyon otoklav içine alınarak etüvde 120°C'de 24 saat tutulmuştur, (6) 1000 rpm devirde çalıştırılan santrifüj ile ZIF-8 yüklü aerojel parçacıklar toplanmıştır, (7) Oluşan nanokompozit katalizör, metanol ile 3 kere yıkanmıştır, (8) Son aşamada, kurutma 80 °C'de 1 gün süreyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.4'te Alümina Aerojel destekli katalizörün yukarıda açıklaması verilen sentez prosedürünün şematik gösterimi yer almaktadır.

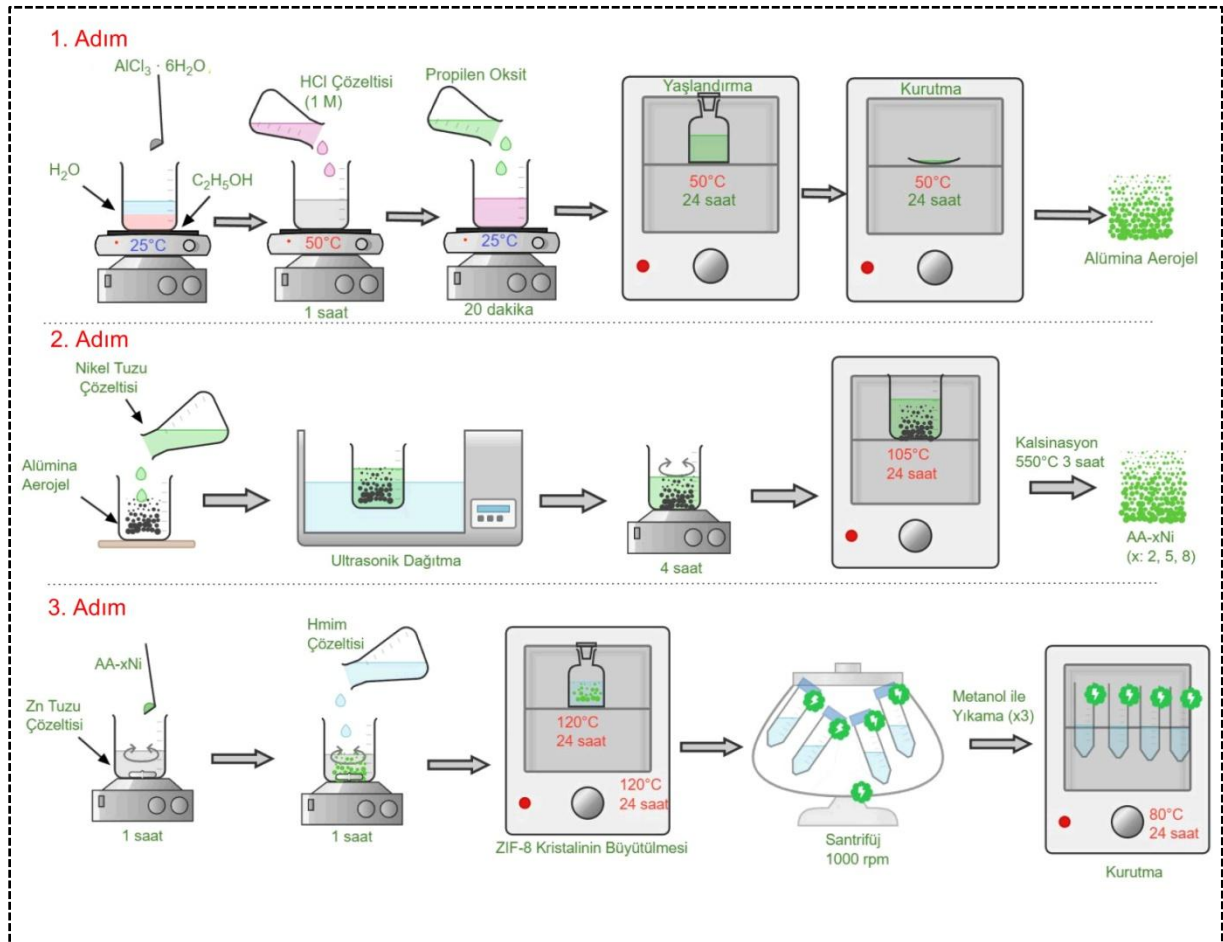
5.3.2. Silika aerojel destekli katalizörlerin sentezi

Silika aerojelin sol çözeltisinin hazırlanması, 0,5 mol tetraetil ortosilikat (TEOS) ve 2,7 mol etanolün (EtOH) karıştırılmasıyla başlatılmıştır. Ardından bu karışıma, 1,6 mol DI ve 0,048 M 20 mL Çözelti A ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, 40 dk süresince oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmış olup böylelikle sol oluşumu tamamlanmıştır. Bunu takiben, jel oluşturma amacıyla, 0,1 M 40 mL Çözelti B ilavesi gerçekleştirilmiştir. Manyetik karıştırıcıda karıştırma sürerken yaklaşık olarak 15 dk sonunda jelleşme gözlenmiştir. Oluşan jel, eş hacimde EtOH ve DI içeren çözelti içerisinde otoklava alınarak

etüvde 50°C’de 24 yaşlandırılmıştır. Sonrasında jel gözeneklerine hapsolmuş olan EtOH ve DI, hekzan ile jel gözeneklerinden uzaklaştırılmıştır. Bu işlem, yaşlandırılmış jelin hekzan içerisinde oda sıcaklığında 24 saat tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bir sonraki aşamada, vakum pompası ile jel ve çözücülerin birbirlerinden ayrılması sağlanmıştır. Silika aerojel yapısı son aşamada, 50 °C’de 24 saat süreyle atmosferik basınç altında etüvde gerçekleştirilen kurutma işlemi sonucunda elde edilmiştir. Oluşan silika aerojele metal emdirme öncesi kül fırınında kalsinasyon prosedürü uygulanmıştır (5°C/dk ısıtma hızı, 550 °C, 3 saat, hava atmosferi).

Çözelti A hazırlanışı

Ticari %37 saflık derecesinde derişik HCl çözeltisinden, EtOH ile seyreltilerek 200 mL 0,048 M derişimli seyreltik HCl asit çözeltisi hazırlanmıştır. Balon jodede buzdolabı içerisinde saklanmıştır.



Şekil 5.4. Alümina Aerojel Destekli Katalizör Sentez Adımları

(1. Adım: Alümina Aerojel Sentezi, 2. Adım: Alümina Aerojele Nikel Emdirilmesi, 3. Adım: Nikel Emdirilmiş Alümina Aerojele In Situ ZIF-8 Yüklenmesi)

Çözelti B hazırlanışı

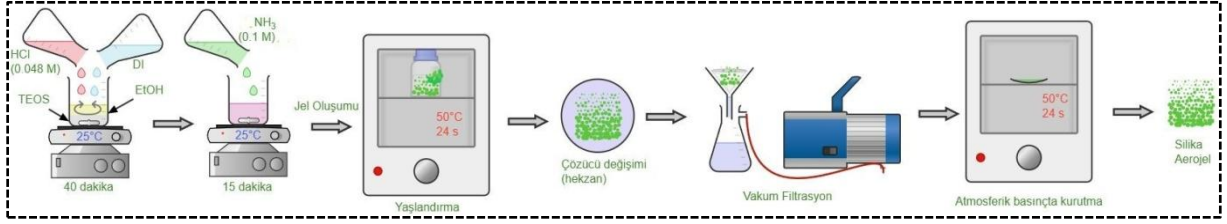
Ticari amonyak (NH₃) çözeltisi (%25 saflık derecesinde) kullanılarak ilk aşamada EtOH içerisinde 2 M derişimde 15 mL hacminde bir çözelti hazırlanmıştır. Ardından bu çözelti, EtOH ile 300 mL'ye seyreltilmiştir. Böylelikle silika arojel sentezinde sol jel prosedüründe kullanılmak üzere 0,1 M derişiminde baz çözeltisi hazırlanmıştır.

Kalsine edilmiş silika arojel desteğe farklı yüzdelerde (w/w) (%2, %5, %8) Nikel emdirilmiştir. Bu durumda metal yüklü silika arojel desteklerin kodlanması, örnek olarak %2 Nikel yüklü Silika Aerojel için SA-2Ni şeklinde yapılmıştır. 10 g SA-2Ni katalizörün sentez prosedürü şu şekildedir: (1) 0,81 g Nikel(II) klorür heksahidrat (NiCl₂.6H₂O) tuzu 50 mL saf suda (DI) çözülmüştür, (2) Metal çözeltisi, katalizör desteğine (9,80 g) eklenmiştir, (3) Ultrasonik banyoda dağıtımın ardından emdirme işlemi 4 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırma sonucu tamamlanmıştır, (4) 105 °C'de 24 saat atmosferik basınçta etüvde kurutma gerçekleştirilmiştir. Nikel yüklenmiş silika arojeller, 5°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 550 °C'ye getirilmiş kül fırınında 3 saat süreyle durgun hava atmosferinde kalsine edilmiştir.

Sentezlenen silika arojel destekli katalizörlerde, Nikel yüklü Silika Aerojelin Çinko (Zn)'ya oranı 5 ve 15 olarak seçilmiştir. Örneğin, SA-2Ni-15ZIF kodlu katalizör, kütlece 15 SA-2Ni/Zn oranına sahiptir. In situ Metod ile ZIF-8'in SA-2Ni ile kütlece 15 oranında kompozit haline getirilmesi için uygulanan prosedür şu şekildedir: (1) 10,2 mmol Çinko nitrat heksahidrat (Zn(NO₃)₂.6H₂O), 41,6 mL DI'da çözülmüştür (Çözelti 1), (2) 81,6 mmol 2-metilimidazol (Hmim), 416 mL DI'da çözülmüştür (Çözelti 2), (3) Zn'nun nikel yüklü alümina arojele emdirilmesi için 10 g SA-2Ni Çözelti 1 içerisinde 1 saat süreyle oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak dağıtılmıştır, (4) Bu dispersiyona, Çözelti 2 karıştırma sırasında hızlı bir şekilde aktarılmıştır, (5) 1 saat karıştırmanın ardından, dispersiyon 120 °C'de 24 saat süreyle tutulmuştur, (5) 1000 rpm devirde çalıştırılan santrifüj ile ZIF-8 yüklü arojel parçacıklar toplanmıştır, (6) Oluşan nanokompozit katalizör, metanol ile 3 kere yıkanmıştır, (7) Son aşamada, kurutma 80 °C'de 1 gün süreyle gerçekleştirilmiştir.

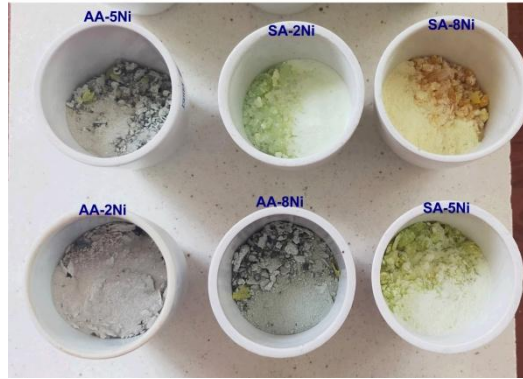
Hem Silika arojel destekli hem de alümina arojel destekli katalizörlerde in situ ZIF-8 yüklemesi sırasında ZIF-8'in temel bileşenleri olan Hmim:Zn⁺² molar oranı 8 ve DI için Çözelti B/Çözelti A hacimce oranı 10 alınarak hesaplama ve sentez yapılmıştır. Bu oranların belirlenmesinde literatürde silika mikrokürelere ZIF-8 yüklemiş olan Ahmed ve çalışma ekibinin yayını temel alınmıştır (Ahmed vd., 2015). Şekil 5.5'te Silika Aerojel desteğin yukarıda açıklaması verilen sentez prosedürünün şematik gösterimi yer almaktadır. Silika

aerojel destekli katalizörün ZIF-8 ve Nikel yükleme adımları Şekil 5.4'te 2. Adım ve 3. Adım şeklinde ifade edildiği gibi olup alümina aerojel destekli katalizör sentezi ile benzerlik arz etmektedir.



Şekil 5.5. Silika Aerojel Destek Sentezi

Şekil 5.6'da Nikel yükleme sonrası alümina ve silika aerojel destekli katalizörlerin görseli yer almaktadır. Şekil 5.7'de ise bu katalizörlerin katalitik aktivite belirleme çalışmalarında kullanılan ZIF-8 yüklü son halinin temsiline yer verilmiştir. Katalizörler, aktivite çalışmalarında kullanılmadan önce ağzı kapalı numune kaplarında desikatörde saklanmıştır.



Şekil 5.6. Nikel Yüklü Aerojel Destekler



Şekil 5.7. Katalitik Aktivite Belirleme Çalışmalarında Kullanılan AA-xNi-yZIF ve SA-xNi-yZIF Kodlu Katalizörlerin görselleri (x: 2, 5, 8 ve y: 5, 15)

5.4.Katalizör Karakterizasyonu

Sentezlenen katalizörler ve destekler, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, Yayılma Yansıması Kızılötesi Fourier Dönüşüm Spektroskopisi (DRIFTS), Fourier Dönüşümlü-Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), X-Işını Difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağıtıcı X-Işını Analizi (SEM-EDX), Mapping, Termogravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Kalorimetri (TGA-DSC) ile karakterize edilmiştir. Her bir katalizör ve desteğe uygulanan analiz prosedürü Tablo 5.3'te yer almaktadır.

Tablo 5.3. Katalizör ve Desteklere Uygulanan Karakterizasyon Analizleri

Katalizör/Destek	N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyonu	SEM-EDX	Mapping	FT-IR	DRIFTS	XRD		TGA-DSC
						I	II	
AA	✓	✓	✓	✓		✓		
AA-2Ni-5ZIF	✓	✓		✓	✓	✓		
AA-5Ni-5ZIF	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
AA-8Ni-5ZIF	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
AA-2Ni-15ZIF	✓	✓		✓	✓	✓		
AA-5Ni-15ZIF	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
AA-8Ni-15ZIF	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
SA	✓	✓	✓	✓		✓		✓
SA-2Ni-5ZIF	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
SA-5Ni-5ZIF	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
SA-8Ni-5ZIF	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
SA-2Ni-15ZIF	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
SA-5Ni-15ZIF	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
SA-8Ni-15ZIF	✓	✓	✓	✓	✓	✓		

I : Reaksiyon Öncesi

II: Reaksiyon Sonrası

N₂ adsorpsiyonu-desorpsiyonu

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (BARUM)'inde gerçekleştirilmiştir. BET metodu ile N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermine dayanarak katalizörlerin özgül yüzey alanları hesaplanmıştır. Bu amaçla çalışılan bağıl basınç aralığı 0,05-3,00 olarak seçilmiştir. Ayrıca tüm izoterm görüntüsü 0.00-1.00 bağıl basınç aralığında AA-8Ni-5ZIF ve SA-5Ni-5ZIF kodlu katalizörler için alınmıştır. BJH (Barrett, Joyner and Halenda) metodu ise N₂ desorpsiyon izotermine temel alarak gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı ve gözenek boyutu dağılımını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Ölçümler 77 K sıcaklıkta yapılmış olup degas koşulları 423 K ve 5 saattir.

SEM-EDX ve Mapping

SEM-EDX ve Mapping analizleri BARUM'da yapılmıştır. İlgili cihaz bilgisine Tablo 5.2'den ulaşılabilir. SEM analizi ile katalizörlerin morfolojilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çekimler 15.000 ve 50.000 büyütme altında gerçekleştirilmiştir. EDX ve mapping analizleri ise, katalizörlerdeki atomların dağılımını belirlemek amacıyla yapılmıştır.

FT-IR

FT-IR analizi BARUM'da gerçekleştirilmiştir. Cihazda transmisyon modunda 400–4000 cm⁻¹ aralığında spektrum alınmıştır.

DRIFTS

DRIFTS analizi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Laboratuvarı'nda bulunan FT-IR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizin amacı katalizör yüzeyindeki Brønsted ve Lewis asidik bölgelerinin tespitini sağlamaktır. Bu amaçla, analiz öncesinde katalizörler gece boyu 110 °C'de kurutulmuştur. Ardından 1 saat süresince katalizörlere piridin emdirmesi yapılmıştır. Piridin emdirilmiş katalizörlerin kurutulması etüvde 40 °C'de 2 saat süreyle yapılmıştır. Son olarak IR spektrumları çekilmiştir.

XRD

Katalizör ve desteklerin XRD analizleri BARUM bünyesindeki detayları Tablo 5.2'de sunulmuş olan cihaz ile çekilmiştir. XRD desenleri çekilirken Cu K α radyasyonu altında (45 KV, 40 mA) çalışılmıştır. Tarama hızı ve aralığı (2 θ) sırasıyla 0,1°/saniye ve 5-70° olarak ayarlanmıştır. Katalizörlerde bulunan kristal türlerin ortalama kristalit boyutu Scherrer Eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır: $D=K\lambda/\beta\cos\theta$. Burada D nm cinsinden kristalit bölgelerin

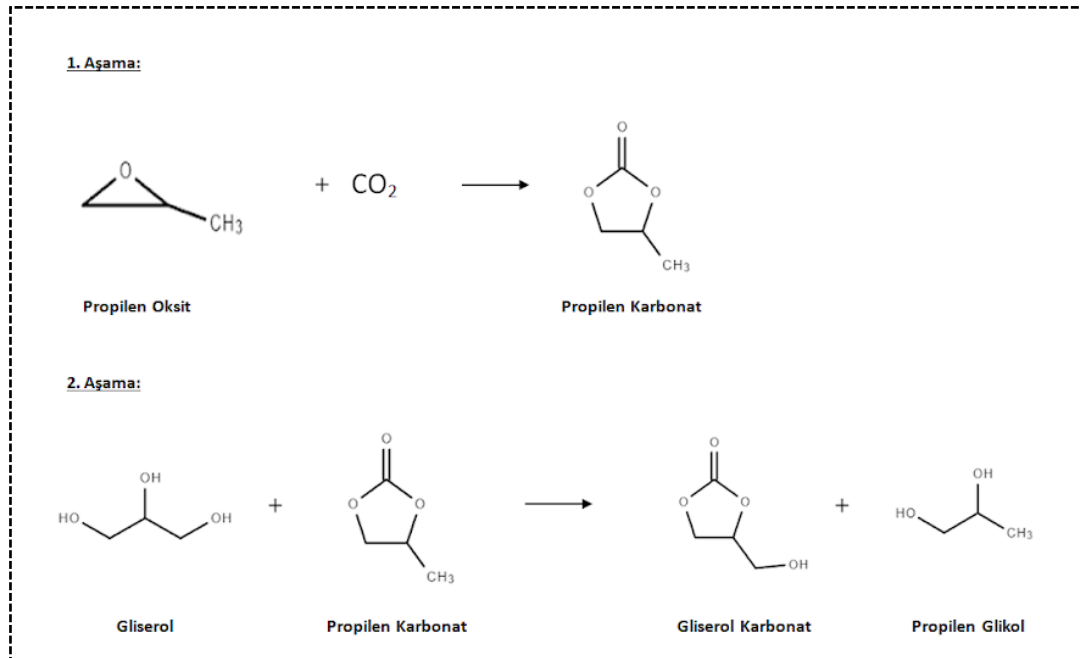
ortalama boyutu, K ise birimsiz şekil faktörünü temsil etmektedir (bu çalışmada değeri 0,94 olarak varsayılmıştır), λ dalgaboyu olup değeri 0,15418 nm kadardır. Eşitlikteki β sembolü, kristal türünde bulunan en şiddetli pikin rezonans genişliğinin (full-width half maximum, FWHM) radyan cinsinden değeridir. Bragg kırınım açısı eşitlikte θ olarak simgelenmiş olup değeri radyan cinsinden yerine konulmaktadır (Wang vd., 2020).

TGA-DSC

Sentezlenen aerogel destek için uygun kalsinasyon sıcaklığını belirleyebilmek ve malzemenin ısıl davranışını saptamak amacıyla TGA-DSC analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz için cihaz, N_2 gazı atmosferinde $25^\circ C$ 'den $1225^\circ C$ 'ye $10^\circ C/dk$ ısıtma hızıyla koşullandırılmıştır. Analiz, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARUM)'inde yapılmıştır.

5.5. Katalitik Reaksiyon

Gliserolün eş-reaktant ve çözücü varlığında CO_2 ile karbonilasyonu reaksiyonunda, tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan katalizörlerin katalitik testleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma neticesinde gliserolün, propilen oksit eş-reaktant varlığından ötürü, gliserol karbonat, propilen glikol ve propilen karbonata dönüşmesi beklenmektedir. İlgili kimyasal reaksiyonlar Şekil 5.8'de sunulmuştur.



Şekil 5.8. Gliserol ve Karbondioksitin Propilen Oksit Varlığında Reaksiyonu

Bu amaçla, ilk olarak gerekli miktarda gliserol tartılarak alınmıştır. Ardından tartılan gliserolün metanolde çözünmesi sağlanmıştır. Eş-reaktant da bu karışım içerisinde çözüldükten sonra kesikli reaktöre reaksiyon karışımı aktarılmıştır (Tüm deneylerde toplam beslenen sıvı reaksiyon karışımı hacmi 133 mL’de sabit tutulmuştur). Bunu takiben, katalizör ilave edilmiş ve reaktör kapatılmıştır. Deneysel çalışmayı başlatmadan önce CO₂, 3 dakika boyunca reaktörden geçirilmiştir. Ardından karıştırıcı 300 rpm’e set edilmiştir. Oda sıcaklığında karıştırıcı çalışırken reaktant CO₂ reaktöre gösterge basıncı 7 bar olana dek beslenmiştir. Ardından, kontrolöre tanımlanan sıcaklık programı başlatılmıştır (Tüm deneylerde oda sıcaklığından set sıcaklığına ulaşma süresi 15 dakika olarak ayarlanmıştır). Set sıcaklığına erişildiğinde reaktör gösterge basıncı 50 bar’a kadar çıkabilmektedir. Reaksiyon süresi sonunda, reaktörün bağlı bulunduğu soğutma vanası açılıp ayriyeten dışarıdan su-buz banyosu da uygulanarak reaktörün oda sıcaklığına hızlı bir şekilde soğuması sağlanmıştır. Soğutmanın ardından reaksiyon ortamında mevcut olan gazların tahliyesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, reaktör açılmış, sıvı ürün numune kaplarında saklanmış, katalizörün 0,22 µm şırınga ucu filtresi ile ürün karışımından ayrılmasını takiben detayları ilerleyen başlık altında verilmiş olan Gaz Kromatografisi (GC) analizi yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen katalitik test sonucu elde edilmiş olan örnek sıvı ürün görsellerine Şekil 5.9’dan ulaşılabilir.

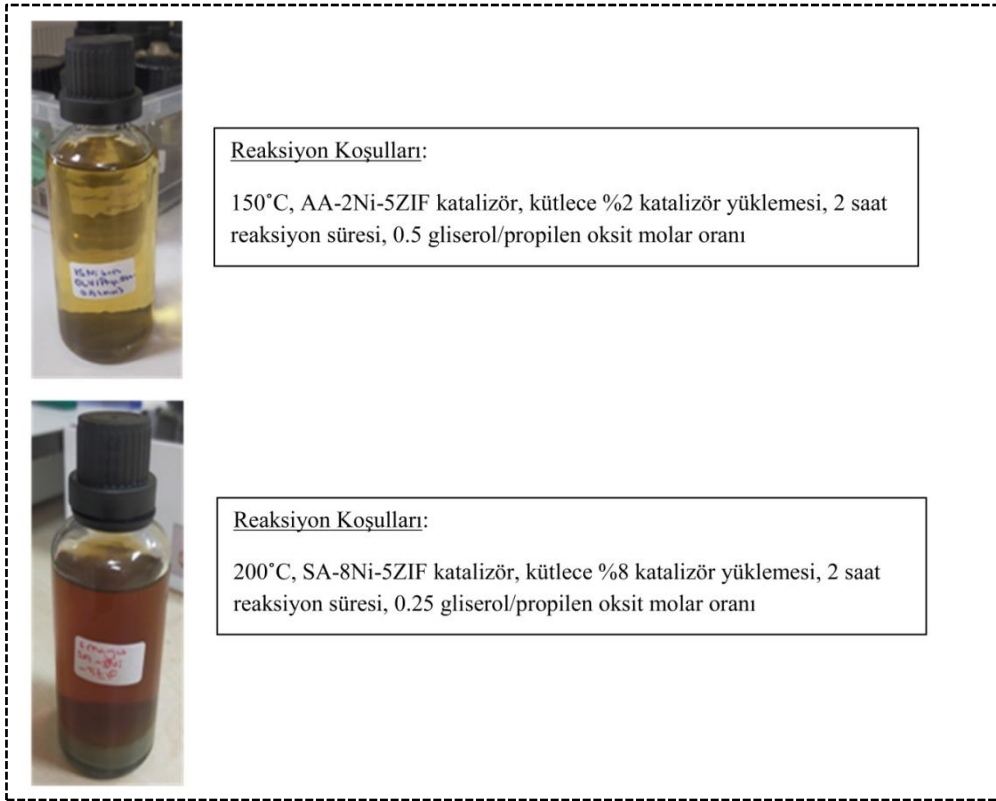
Reaksiyonda çeşitli parametrelerin katalitik aktivite üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu parametrelerin değerlerine aşağıda yer verilmiştir.

Alümina Aerojel Destekli Katalizörler

- Sıcaklık (100, 150, 200 °C)
- Eş-Reaktant Miktarı (Gliserol/Propilen Karbonat Molar Oranı: 0,5, 1,0, 2,0)
- Eş-Reaktant Türü (Propilen Oksit, Propilen Karbonat, Asetonitril, Piridin)
- Katalizör Yükleme (gliserol kütlesi başına %2, 6, 10)
- Katalizör Türü (AA-2Ni-5ZIF, AA-5Ni-5ZIF, AA-8Ni-5ZIF, AA-2Ni-15ZIF, AA-5Ni-15ZIF, AA-8Ni-15ZIF)
- Reaksiyon Süresi (1, 2, 3, 4 saat)

Silika Aerojel Destekli Katalizörler

- Sıcaklık (100, 150, 200 °C)
- Eş-Reaktant Miktarı (Gliserol/Propilen Oksit Molar Oranı: 0,25, 0,50, 0,75)
- Katalizör Yükleme (gliserol kütlesi başına %2, 5, 8)
- Katalizör Türü (SA-2Ni-5ZIF, SA-5Ni-5ZIF, SA-8Ni-5ZIF, SA-2Ni-15ZIF, SA-5Ni-15ZIF, SA-8Ni-15ZIF)



Şekil 5.9. Reaksiyon Sonucunda Alınan Ürün Numunelerinin Örnek Görüntüsü

5.6. Gaz Kromatografi Analizi

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Laboratuvarı'nda bulunan Alev İyonizasyon Dedektörü (FID) içeren Gaz Kromatografi (Shimadzu GC-2010 Plus) cihazı, ürün numunelerindeki gliserol ve gliserol karbonat miktarının saptanmasında kullanılmıştır. GC cihazı, detayları Tablo 5.4'te verilmiş olan bir kapiler kolon ile işletilmektedir. Tüm GC ürün analizlerinde standart bir sıcaklık programı kullanılmış olup ayrıntıları Tablo 5.5'te sunulmuştur. Standart analiz prosedüründe, tüm numune/kalibrasyon çözeltilerinden 10 µL alınıp 1 mL hacme metanol çözücüsüyle tamamlanmıştır. Yani 100 kat seyreltme sonrası analiz gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde, kromatogram üzerinde numune bileşenlerinin

birbirlerinden tam olarak ayrılması ve bileşenlere ait keskin pikler görülmüştür. Manuel enjeksiyondan kaynaklanabilecek hatayı en aza indirmek için numuneler 3'er kez analizlenmiş olup toplamda veriler ile hesaplanan standart sapmanın düşük olduğundan emin olunmuştur.

Tablo 5.4. Kapiler kolon özellikleri

Marka	Rtx-1
Durgun Faz	Çaprazbağlı dimetilpolisiloksan
Maksimum Sıcaklık	350 °C
Uzunluk	30 m
İç Çap	0,32 mm
Film Kalınlığı	0,10 µm

Tablo 5.5. GC sıcaklık programı

Taşıyıcı Gaz	Azot (N ₂); 1,5 mL/dk
Enjeksiyon Sıcaklığı	280 °C
Kolon Sıcaklığı	40 °C (5 dk) $\xrightarrow{200\text{ °C/dk}}$ 240 °C (5 dk)
Dedektör Sıcaklığı	280 °C
Analiz Süresi	11 dk
Split Oranı	10:1
Enjeksiyon Hacmi	1 µL

DeneySEL çalışmalarından elde edilen ürünlerin, gliserol dönüşümü, gliserol karbonat verim ve seçiciliği ile propilen glikol seçicilik değerleri hesaplanmıştır. Reaksiyonda sınırlayıcı reaktif gliserol olduğundan hesaplamalar bu temel üzerinden ilerletilmiştir. Bu değerlerin hesaplanmasında Eşitlik 5.1-5.4'ten faydalanılmıştır. Burada X_G gliserol dönüşümünü, S_{GK} ve Y_{GK} sırasıyla gliserol karbonat seçicilik ve verimini, S_{PG} propilen glikol seçiciliğini temsil etmektedir. n_{Gi} ve n_{Gf} sırasıyla besleme ve reaksiyon sonrası gliserol mol sayısıdır. n_{GK} ve n_{PG} reaksiyon sonunda ürün karışımında bulunan seçili bileşenlerin mol sayısıdır. Dönüşüm, verim ve seçicilik formülleri için literatürde Jaiswal ve arkadaşlarının ilgili reaksiyon için yayınlamış olduğu çalışma referans alınmıştır (Jaiswal vd., 2023). Tez kapsamında kullanılan kalibrasyon ve besleme çözeltileri ile ürün numuneleriyle ilgili detaylı bilgiler ilerleyen başlıklarda sunulmuştur.

$$X_G (\%) = \frac{n_{Gi} - n_{Gf}}{n_{Gi}} * 100 \quad (5.1)$$

$$S_{GK} (\%) = \frac{n_{GK}}{n_{PG} + n_{GK}} * 100 \quad (5.2)$$

$$S_{PG} (\%) = \frac{n_{PG}}{n_{PG} + n_{GK}} * 100 \quad (5.3)$$

$$Y_{GK} (\%) = \frac{S_{GK} (\%) * X_G (\%)}{100} \quad (5.4)$$

5.6.1. Kalibrasyon

Ürün numunelerinin analizi öncesinde GC cihazından gliserol, gliserol karbonat, propilen karbonat ve propilen glikol için kalibrasyon verileri alınmıştır. Buna göre,

- Gliserol (ρ : 1,26 g/mL, M_w : 92,09 g/mol) kalibrasyon çözeltileri için 1, 2, 4 mL ilgili standart kimyasal 20'şer mL metanolde çözülmüştür.
- Gliserol karbonat (ρ : 1,40 g/mL, M_w : 118,09 g/mol) kalibrasyon çözeltileri için 0,2, 0,4, 0,8 mL ilgili standart kimyasal 5'er mL metanolde çözülmüştür.
- Propilen glikol (ρ : 1,04 g/mL, M_w : 76,09 g/mol) kalibrasyon çözeltileri için 2, 5, 8 mL ilgili standart kimyasal 20'şer mL metanolde çözülmüştür.
- Propilen karbonat (ρ : 1,21 g/mL, M_w : 102,09 g/mol) kalibrasyon çözeltileri için 1, 2, 4 mL ilgili standart kimyasal 20'şer mL metanolde çözülmüştür.

İlgili standart çözeltiler, GC cihazına enjekte edilmeden önce metanol ile hacimce 100 kat seyreltilmiştir (10 μ L numune 1 mL metanol). İlgili seyreltme aynı şekilde, ürün karışımı ve besleme numuneleri için de yapılmıştır. EK-1'de detayları verilmiş olduğu üzere, her bir standart numunenin 3'er kez okuması yapılmıştır. Her bir okumadan alınan pik alanlarının ortalaması alınmış olup bağıl standart sapmalar literatüre uygun olarak Eşitlik 5.5'teki gibi hesaplanmıştır (Korban vd., 2022). Burada, n okuma sayısı, x_i ilgili standart çözelti için bir okumadan alınan pik alanı, x_{ort} ilgili standart çözelti için 3 okumadan alınan pik alanlarının aritmetik ortalamasını temsil etmektedir. Buna göre, her bir bileşen için bağıl standart sapma en fazla %10 civarındadır. Bu durum alınan sonuçların anlamlı olduğunu ortaya koyar

(Razali, 2017). Sonuçta hesaplanan ortalama değerlere göre kalibrasyon eğrileri literatüre uygun olarak çizilmiş olup EK-1’de sunulmuştur (Yusiasih vd., 2019).

$$\text{Bağıl Standart Sapma (RSD)} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} * \sum_{i=1}^n (x_i - x_{ort})^2}}{x_{ort}} * 100 \quad (5.5)$$

5.6.2. Besleme

Bu çalışmada iki çeşit besleme derişimi ile çalışılmıştır (Çözelti 1: 190 g/L ve Çözelti 2: 95 g/L). Bu derişimlere ait pik alanları 3’er kez gaz kromatografi cihazından okunmuş olup değerler Ek-1’de sunulmuştur.

5.6.3. Ürün

Reaksiyon sonrasında alınan örnek kromatogram Ek-1’de verilmiştir. Standart çözeltilerin kromatogramlarına dayanarak gliserol, gliserol karbonat, propilen glykol ve propilen karbonat için alıkonma süreleri sırasıyla 8,9, 9,2, 3,4, 6,5 dk olarak beklenmektedir. Ürün karışımında ilgili bileşenler için beklenen alıkonma sürelerinde pik alınmıştır.

Reaksiyon sonrası için Eşitlik 3.1-3.4’ten yararlanılarak gerçekleştirilen örnek hesap Ek-2’de sunulmuştur.

5.7. İstatistiksel Analiz

Varyans Analizi (ANOVA) bir veri setini analiz etmek için geliştirilmiş bir istatistiksel analiz yaklaşımıdır. Optimizasyon için ANOVA'nın amacı, bir dizi deneysel sonuç almak ve bunları ortak bir değişken veya parametre ile bir amaç fonksiyonu veya yanıtına göre gruplandırmaktır. Daha sonra ANOVA değerlendirmesi, bu sonuçlardaki varyansın ne kadar önemli olduğuna ve sistem parametreleri ile sistem yanıtı arasındaki ilişkiye dair bir fikir verecektir. Bu, analiz sonunda hesaplanan p-değeri üzerinden ulaşılabilir. p-değeri, bir parametrenin amaç fonksiyonu üzerinde ne kadar etkili olduğunu gösterir (Chen vd., 2022).

Bu çalışmada ANOVA Analizi SigmaPlot 14.5 yazılımı kullanılarak yürütülmüştür. Hesaplamalar Holm-Sidak testi temelinde yapılmıştır. Normalleştirme için Shapiro-Wilk testi kullanılmıştır. Eş varyansın hesaplanmasında ise Brown-Forsythe testinden yararlanılmıştır. Çalışma kapsamında bağımsız değişkenler olarak deneysel çalışmalarda test edilen parametrelerden faydalanılmıştır. Bu durumda bağımlı değişkenler gliserol dönüşümü, gliserol karbonat seçiciliği ve verimi olmaktadır.

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, gliserolün eş-reaktant ve çözücü varlığında CO₂ ile karbonilasyonu reaksiyonunda kullanılmak üzere tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan katalizörlerin karakterizasyon ve katalitik testlerinin sonuçlarına yer verilmiştir. Bu kapsamda katalizörler, alümina ve silika aerojel destekli olmak üzere iki gruba ayrılmış olup ilerleyen başlıklarda her bir desteğe ait katalizör setinin katalitik aktivite ile karakterizasyon sonuçları yer almaktadır. Her bir aerojel desteğe farklı yüzdelerde (w/w) Nikel (%2, %5, %8) ve ZIF-8 (Nikel yüklü aerojel/Zn: kütlece 5 ya da 15) yüklemesi yapılmıştır. Katalitik aktivite çalışmalarının amacı, sıcaklık, reaksiyon süresi, katalizör miktarı, katalizör türü, eş-reaktant miktarı ve türü olmak üzere çeşitli parametrelerin gliserol dönüşümü, gliserol karbonat ile propilen glikol seçiciliği ve gliserol karbonat verimi üzerine etkilerinin belirlenmesidir.

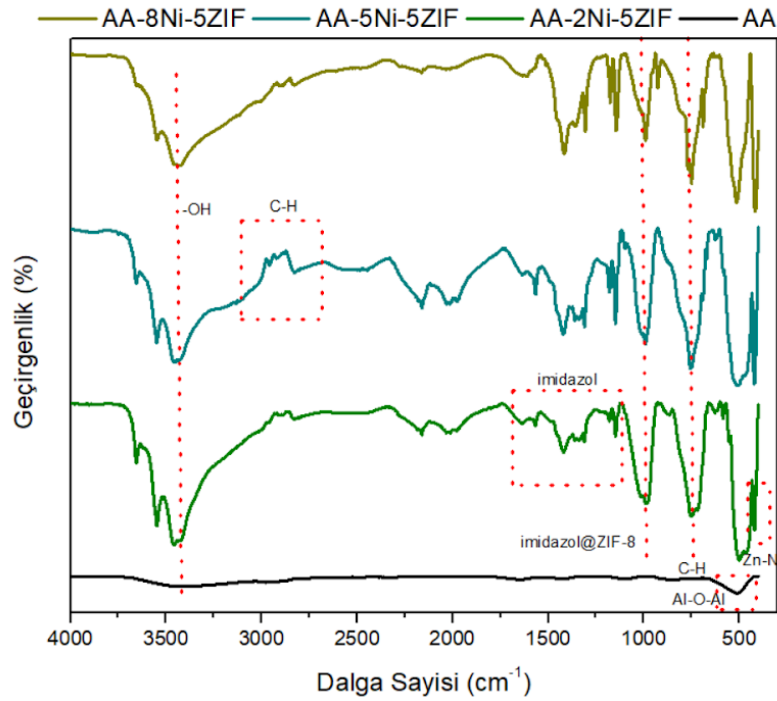
6.1. Alümina Aerojel Destekli Katalizörlerin Karakterizasyonu ve Katalitik Aktivitelerinin Belirlenmesi

6.1.1. Katalizör karakterizasyonu

6.1.1.1. FTIR

Alümina aerojel destekli katalizörlerin FTIR spektrumları Aerojel/ZIF-8 oranına göre gruplandırılmıştır. Şekil 6.1'de Nikel yüklü Aerojel/ZIF-8 oranı 5 olan katalizörlerin (AA-2Ni-5ZIF, AA-5Ni-5ZIF, AA-8Ni-5ZIF) spektrumları sunulmuştur. Buna göre, alümina aerojelin pik verdiği iki dalga boyu bulunmaktadır. Bunlar, 3450 ve 553 cm⁻¹ olup sırasıyla -OH bağı ve Al-O-Al bağının oluşumuna karşılık gelir (Ji vd., 2017, Gholizadeh vd., 2021). -OH bağı, atmosferik basınç altında malzemenin kurutulmasından kaynaklı olarak hava ortamında suyun malzeme yüzeyine adsorpsiyonu ile alakalı olup saf alümina aerojelde belirgin oluşmamakla birlikte ZIF-8 ve Nikel yüklenmesi durumunda şiddetinde artış gözlenmiştir. Bu durumda, saf alümina aerojelin daha hidrofobik yapılı olduğu söylenebilir (Wu vd., 2010). Nikel yüklü Aerojel/ZIF-8 oranı 5 olan katalizör setinin, 15 olana göre ZIF-8 içeriği yüksektir. Bu doğrultuda ZIF-8'e ait karakteristik piklerin bu katalizör setinde daha baskın olarak görülmesi beklenmektedir. Buna göre, 3135 ve 2929 cm⁻¹'de görülen pikler sırasıyla imidazol halkasındaki aromatik C-H gerilmesi ve metil gruplarındaki alifatik C-H gerilmesinden kaynaklıdır. 1583 cm⁻¹'de gözlenen sinyal C=N gerilmesini temsil ederken 1422 ve 1383 cm⁻¹'deki sinyaller tüm imidazol halkasındaki gerilmeden kaynaklanmaktadır. 994 cm⁻¹'de görülen pik, imidazol halkasının ZIF-8 yapısına bağlanmış olduğunu gösterir. 760 cm⁻¹ aromatik C-H bağının varlığını gösterir. ZIF-8 yapısının oluştuğunu gösteren en

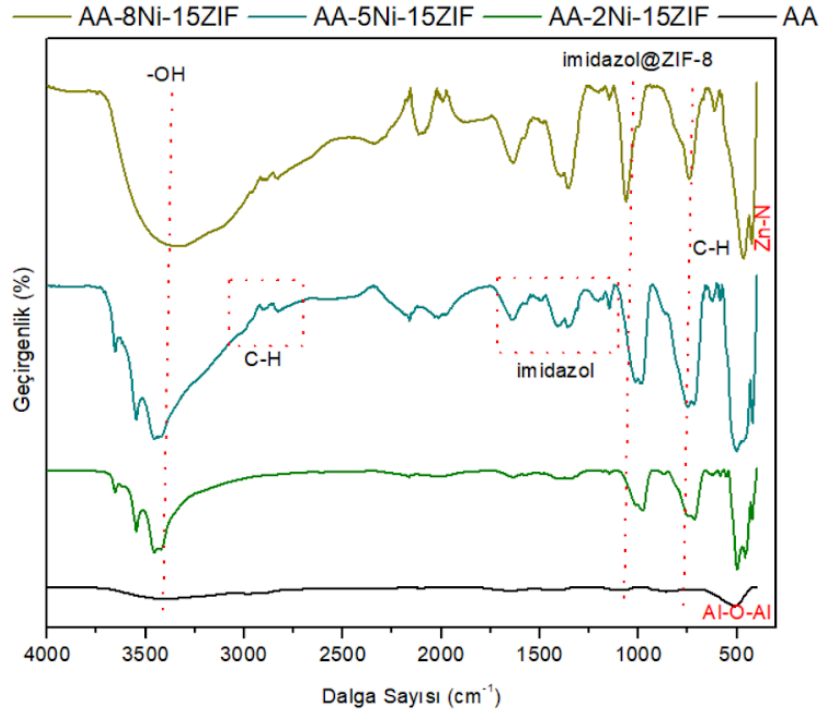
önemli bağ olan Zn-N titreşimi 424 cm^{-1} 'de görülmüştür. Zn-N titreşiminin varlığı çinko iyonlarının azot bağıyla imidazol halkasına bağlandığını anlatır. ZIF-8 sentezinde 2-metilimidazol organik ligand olarak kullanılmış olup burada bahsedilen imidazolün karşılığıdır. ZIF-8'e ait karakteristik piklerin çalışma kapsamında sentezlenmiş olan kompozit katalizörde gözlenmiş olması, ZIF-8 yapısının kompozit içerisinde korunduğunu göstermesi açısından önem taşır (Tuncel ve Ökte, 2021). Bunun yanı sıra, $3500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen küçük pikler NiO sayesinde alümina yapısına hapsedilen bazı serbest gruplardan kaynaklanmaktadır (Amin, 2020). Yapıda Nikelin artışıyla bu piklerin boyutlarının küçülmesi Nikel Oksitinin varlığının bir kanıtıdır. Nikel oksite ait pik spektrumlarında görülememiştir. Katalizörde MOF yapıları varlığında bu durum söz konusu olabilmektedir. Aldoghachi ve arkadaşları çalışmalarında nikel oranının katalizörde artışı sonucu benzer sonuca ulaşmışlardır (Aldoghachi vd., 2024).



Şekil 6.1. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn oranı 5 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış FTIR Spektrumları

Şekil 6.2'de Nikel yüklü Aerojel/ZIF-8 oranı 15 olan katalizör setine ait spektrumlar sunulmuştur. Aerojel/Zn oranı 15 olan katalizör setinde yer alan AA-2Ni-15ZIF katalizörde imidazol halkasının yapıda görünümü belli belirsizdir. Bu durumun nedeni, bu sette yer alan katalizörlerin ZIF-8 içeriğinin düşük olmasıdır. Değişen Nikel içeriğinin genel olarak katalizördeki bileşenlerin spektrumlarının görünüşünde fazla bir farklılık yaratmadığı ve

piklerin şiddetini orantısal olarak değiştirmedeği görülmüştür. Aslam ve arkadaşları, çalışmalarında farklı oranda indirgenmiş grafen yükledikleri Mn yüklü FeCo-MOF katalizör için benzer sonuca ulaşmışlardır (Aslam vd., 2024). Ayrıca saf aerojele kıyasla Nikel ve ZIF-8 yüklenmesiyle 553 cm^{-1} bandındaki şiddet artışı beklenen bir durumdur. Literatürde Yang ve arkadaşları çalışmalarında, karboksimetilselüloz sodyum aerojele Ni/Co-MOF yüklenmesiyle aerojele ait karakteristik piklerin şiddetinde artış gözlemişlerdir (Yang vd., 2019).

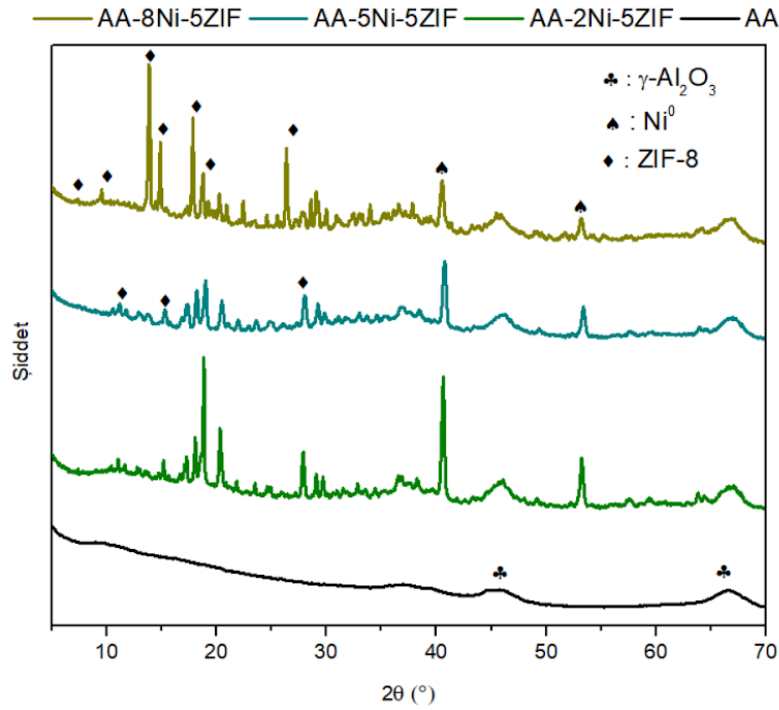


Şekil 6.2. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 15 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış FTIR Spektrumları

6.1.1.2. XRD

Tıpkı FTIR grafiklerinde olduğu gibi, Alümina aerojel destekli katalizörlerin XRD kırınım desenleri Aerojel/ZIF-8 oranına göre gruplandırılmıştır. Şekil 6.3'te Nikel yüklü Aerojel/ZIF-8 oranı 5 olan katalizörlerin XRD kırınım desenlerine yer verilmiştir. Buna göre, 46° ve 67° 'de görülen pikler $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oluşumunu temsil etmektedir (Baumann vd., 2005). Söz konusu XRD deseni, alüminanın 700°C 'nin altında sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu beklenmektedir (Chary vd., 2008). Katalizöre ZIF-8 yüklenmesiyle XRD deseninde değişimler olmuştur. ZIF-8 yüklü katalizörlerde grafik üzerinde işaretlenmiş olan $6,55^\circ$, $10,47^\circ$, $12,60^\circ$, $14,50^\circ$, $16,30^\circ$, $17,90^\circ$, $22,05^\circ$, $24,45^\circ$, $26,50^\circ$ ve $29,55^\circ$ ZIF-8'in karakteristik

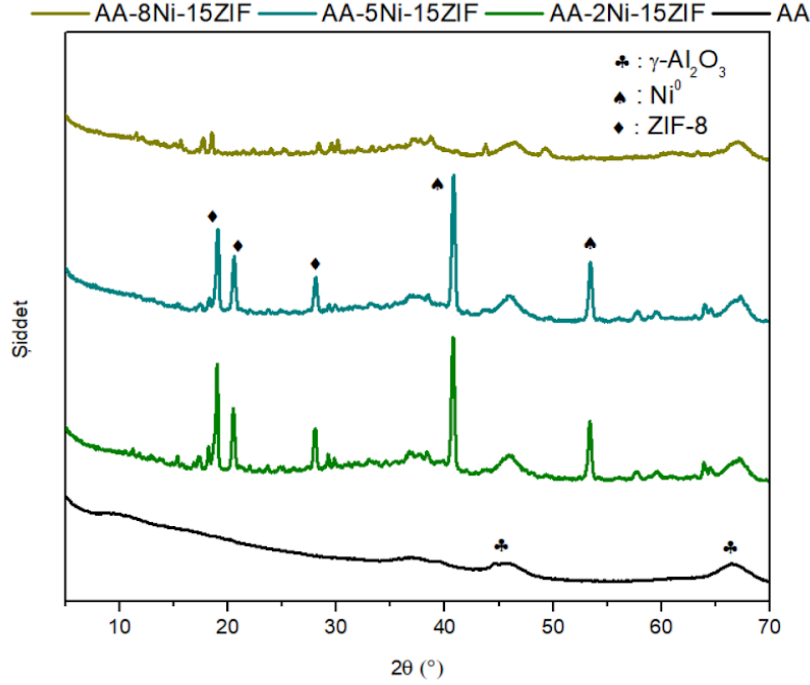
piklerini temsil etmekte olup sırasıyla (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233), (134) ve (044) Miller indislerine karşılık gelir (Samadi-Maybodi vd., 2023)..



Şekil 6.3. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn oranı 5 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış XRD Desenleri

Nikel, sentezlenen katalizörlerin bir başka aktif bölgesini temsil etmektedir. Katalizörlerin XRD desenlerinde metalik Nikel pikleri ile karşılaşılmıştır. 44,5 ve 51,8°'de gözlenen pik metalik nikelin katalizör yapısında varlığının kanıtıdır (Hu vd., 2019b). Bu pikler sırasıyla metalik nikelin (111), (200) kristal düzlemlerine karşılık gelir (Alli ve Mahinpey, 2024). Bu durum, kalsinasyon sırasında nikel oksitten nikel indirgeme olduğunu gösterir. Hava ortamında yüksek sıcaklıkta kalsinasyon sırasında, havadaki azot varlığında sentez sırasında kullanılan imidazol ligandı karbonizasyona uğrayarak karbon ve hidrojen oluşturur. Ortamda açığa çıkan hidrojen, nikel oksit metalik nikel indirgenmesine sebep olur. Benzer bir durum literatürdeki çalışmalarda, UiO-66 tipi MOF'a Nikel yüklenmesi ve MIL-96 tipi MOF'a Nikel yüklenmesi sonucu gözlenmiştir (Liu vd., 2025, Hu vd., 2019b). Nikel ait pikler keskin ve yüksek şiddete sahiptir, bu durum katalizördeki Ni kristal boyutunun 10 nm'nin üzerinde nispeten büyük olduğunu gösterir (Lensveld vd., 2001). Katalizördeki nikel miktarının artışı ile metalik nikel pikinin şiddeti azalmaktadır. Bu durumun nedeni az metal yüklemelerinde nikel parçacıkların kümeleşmesinden kaynaklanıyor olabilir. Metal yükleme oranı arttıkça nikel parçacıkların dağılımının daha düzenli hale geldiği düşünülmektedir (Alli

ve Mahinpey, 2024). Ayrıca, ZIF-8'e ait 24,45° ve 29,55° piklerinde nikel artışı ile gözlenen şiddet düşüşü, nikelin ZIF-8 kafes yapısı içerisine hapsedilmiş olabileceğini düşündürmektedir (Aldoghachi vd., 2024).

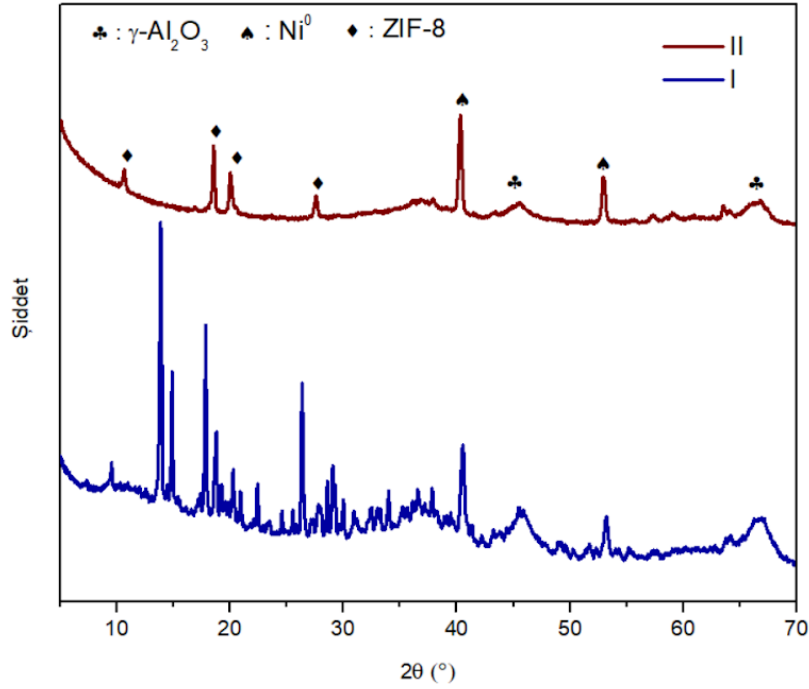


Şekil 6.4. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn oranı 15 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış XRD Desenleri

Metalik nikel haricinde, dikkate değer bir NiO kristal piki ve nikelin meydana getirmiş olabileceği katı çözelti fazlarına sentezlenen katalizörlerde rastlanmamıştır. Tüm katalizörler değerlendirildiğinde ZIF-8, Nikel ve Alüminaya ait en şiddetli pikler sırasıyla yaklaşık olarak 22,05°, 44,5° ve 67°'de görülmüş olup Scherrer Eşitliği ilgili fazları temsilen bu pikler dikkate alınarak uygulanmıştır.

Şekil 6.4'te Nikel yüklü Aerojel/ZIF-8 oranı 15 olan katalizörlerin XRD kırınım desenleri yer almaktadır. Buna göre, tıpkı aerojel/ZIF-8 5 orana sahip katalizörlerde olduğu gibi 46 ve 67°'de görülen pikler γ -Al₂O₃ oluşumunu temsil etmektedir (Baumann vd., 2005). Söz konusu yayvan pikler tüm katalizörlerde görülmüştür. Pikin yayvan ve küçük olması alümina kristal boyutunun da küçük olduğu anlamına gelir (Alli ve Mahinpey, 2024). Bu setteki ZIF-8 miktarının az olmasından dolayı ZIF-8'e ait karakteristik pikler önceki sete göre daha az ortaya çıkmıştır. Yaklaşık olarak 22,05°, 24,45°, 26,50° tepe noktalarında gözlenen pikler ZIF-8'i temsil etmektedir (Samadi-Maybodi vd., 2023). Katalizörde Nikel yüklemesi

artıkça ZIF-8 ve metalik nikel fazlarının şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu durum, bu fazların alümina destekte dağılımının daha iyi olduğu şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 6.5. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Reaksiyon Sonrası Kırınım Deseni

Şekil 6.5'te AA-8Ni-5ZIF kodlu katalizörün reaksiyon öncesi (I) ve reaksiyon sonrası (II) alınmış olan XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması sunulmuştur. Buna göre, reaksiyon sonrası katalizörün yapısında ZIF-8, Alümina ve metalik nikelin kristaller varlığını sürdürmektedir. Katalizörün aktif fazını oluşturan ZIF-8 ve metalik nikelin kristal boyutları karşılaştırıldığında, metalik nikelin pik şiddetinde kayda değer bir değişim olmadığı buna karşın ZIF-8'e ait piklerin bir kısmının kaybolduğu bir kısmının ise pik şiddetinde azalma olduğu gözlenmiştir. Bu durum, ZIF-8'in katalizör olarak kullanımının ardından XRD desenini inceleyen Nyugen ve arkadaşlarının 2012 tarihli ve Liu ve arkadaşlarının 2016 tarihli yayınlarıyla örtüşmektedir (Nyugen vd., 2012, Liu vd., 2016). Bu durumun sebebi, ZIF-8'e ait kristal fazın tahribatıdır. Sıvı faz reaksiyonlarda, ZIF-8'in 2-metil imidazol ve çinko bileşenleri katalizörün yapısından ayrılarak ZIF-8'in kimyasal yapısında değişime neden olabilirler. ZIF-8 yapısındaki bu bozunma katalitik olarak aktif bir bölgenin oluşumunu sağlar (Dahnum vd., 2019). Reaksiyonun ardından kullanılmış katalizörde grafit piki görülmesi kok birikiminin bir işaretidir. Grafitin karakteristik pikleri (26,6°, 43,4°, 46,3°, 56,7°) kullanılmış katalizör deseninde tarandığında kayda değer bir kok oluşumu gözlenmemiştir. Bu sonuç,

katalizörün ilk kullanımdan sonra deaktive olmadığını tekrarlanabilirliğini gösterir (Theofanidis vd., 2016).

Tablo 6.1. Ni Yüklü Alümina Aerojel/MOF Kompozitlerdeki Kristallerin Kristalit Boyutları

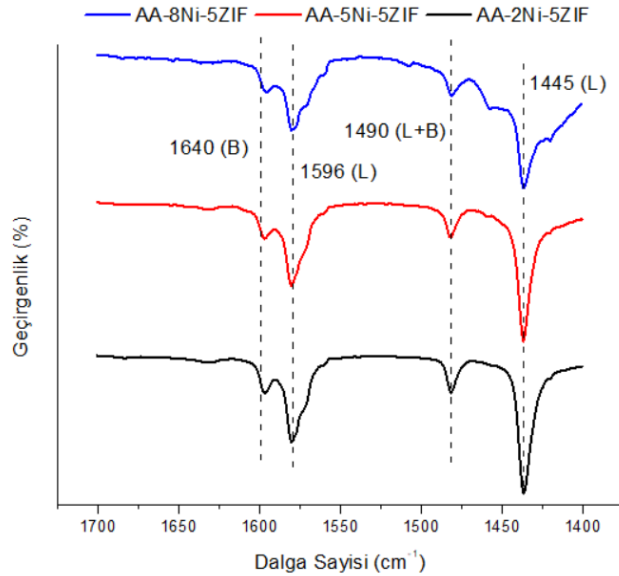
Katalizör	γ -Al ₂ O ₃			ZIF-8			Ni ⁰		
	2 θ (°)	FWHM (°)	Boyut (nm)	2 θ (°)	FWHM (°)	Boyut (nm)	2 θ (°)	FWHM (°)	Boyut (nm)
AA	66,54	2,67	3,72	-	-	-	-	-	-
AA-2Ni-5ZIF	66,73	2,57	3,87	18,85	0,13	64,75	40,62	0,30	29,51
AA-5Ni-5ZIF	66,80	2,01	4,95	18,99	0,27	31,18	40,75	0,34	26,05
AA-8Ni-5ZIF (I)	66,63	1,63	6,10	17,85	0,15	56,04	40,53	0,38	23,29
AA-2Ni-15ZIF	66,95	1,93	5,16	18,99	0,21	40,09	40,76	0,32	27,68
AA-5Ni-15ZIF	66,99	1,89	5,27	19,06	0,28	30,07	40,81	0,34	26,06
AA-8Ni-15ZIF	66,97	1,75	5,69	18,53	0,23	36,58	43,77	0,32	27,96
AA-8Ni-5ZIF (II)	66,43	2,03	4,89	18,56	0,20	42,07	40,32	0,32	27,64

Katalizörlerdeki γ -Al₂O₃, ZIF-8 ve metalik nikel için kristallerin kristalit boyutları Scherrer Eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu amaçla ilgili kristallerin en şiddetli pikleri seçilmiştir. Bu pikler γ -Al₂O₃, ZIF-8 ve metalik nikel için sırasıyla 67°, 22,05°, 44,5° şeklindedir. Tablo 6.1’de hesaplanmış veriler sunulmuştur. Sonuçlar değerlendirildiğinde, γ -Al₂O₃’nın parçacık boyutunun yaklaşık olarak 4-6 nm aralığında olduğu saptanmıştır. Nikel kristal boyutu ise 30 nm’ye kadar artmıştır. Rahmani ve çalışma ekibi, Nikel yüklü alümina katalizör sentezi çalışmalarında alümina destek için kristal boyutunu bu çalışma ile benzer şekilde 5 nm olarak belirlemişlerdir. Çalışmalarında, katalizörlerdeki Nikel Oksite ait kristal boyutu ise alümina destekten daha yüksek olup 24 nm’ye kadar çıkabilmektedir. Katalizördeki metalik nikel kristal boyutunun artışı nikelin katalizördeki dağılımı hakkında bilgi verir (Rahmani vd., 2014). Bu durumda, AA-8Ni-5ZIF kodlu katalizörde metalik Nikel kristal boyutu en küçük olduğundan metalin en iyi derecede dağılımın bu katalizörde olduğu söylenebilir. ZIF-8 kafes yapısının kristal boyutu, metalik Nikel ve γ -Al₂O₃’nin kristal boyutundan çok daha yüksek olup 30-65 nm aralığında seyretmektedir. Literatürde Challagulla ve çalışma ekibi, ZIF-8 ve metal yüklü ZIF-8 için ortalama kristal boyutunu 50-55 nm civarında bulmuşlardır (Challagulla vd., 2020). Tez çalışmasında, ZIF-8 için en küçük kristal boyutu ise AA-5Ni-15ZIF katalizör ile elde edilmiştir. Reaksiyon sonrası AA-8Ni-

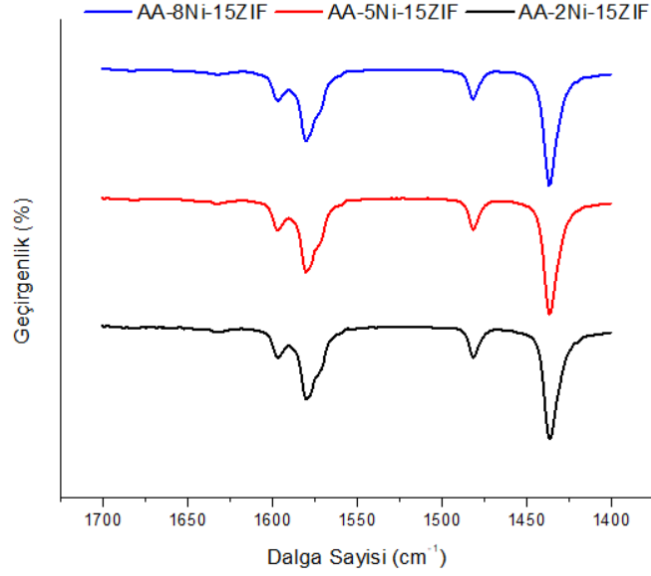
5ZIF katalizörün ZIF-8 kristalinde meydana gelen yaklaşık 15 nm'lik düşüş ise dikkat çekicidir.

6.1.1.3. DRIFTS

Katalizörlere uygulanan DRIFTS analizi neticesinde, katalizörlerin Brønsted ve Lewis asiditeleri kalitatif olarak saptanmıştır. Şekil 6.6'da ve Şekil 6.7'de görüldüğü üzere, piridin adsorpsiyonu sonucunda çeşitli absorpsiyon pikleri meydana gelmiştir. 1640, 1596, 1490 ve 1445 dalga boylarındaki pikler, sırasıyla katalizörlerin Brønsted (B), Lewis (L), Lewis ve Brønsted (L+B) ve Lewis asit bölgelerini temsil etmektedir (Loveless vd., 2008). Tüm katalizörlerin asidik karakterde olduğu belirlenmiştir. Aerojel/MOF oranı 5 olan katalizörlerde, Nikel derişiminin artmasıyla B, L ve L+B asidik bölgelerin şiddetinde azalma gözlenmiştir. Cho ve arkadaşları, benzer şekilde metal yüklemenin alümina katalizörlerin asiditesini azalttığını belirtmişlerdir. Ayrıca, bu çalışmadan elde edilen bulgular sentezlenen katalizörlerin düşük B bölgelerine sahip olduğunu göstermektedir. Bu durumun nedeni, saf alüminanın B bölgesine sahip olmaması şeklinde açıklanabilir. Metal yüklemesiyle, bu değerde az miktarda artış gözlenmiştir (Cho vd., 2024). Bununla birlikte, Aerojel/MOF kütlece oranı 15 olan katalizörlerde Nikel emdirme miktarının piklerin şiddetinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 6.6. Piridin Adsorplanmış AA-xNi-5ZIF (x: 2, 5, 8) Katalizörlerin DRIFTS Spectrumu

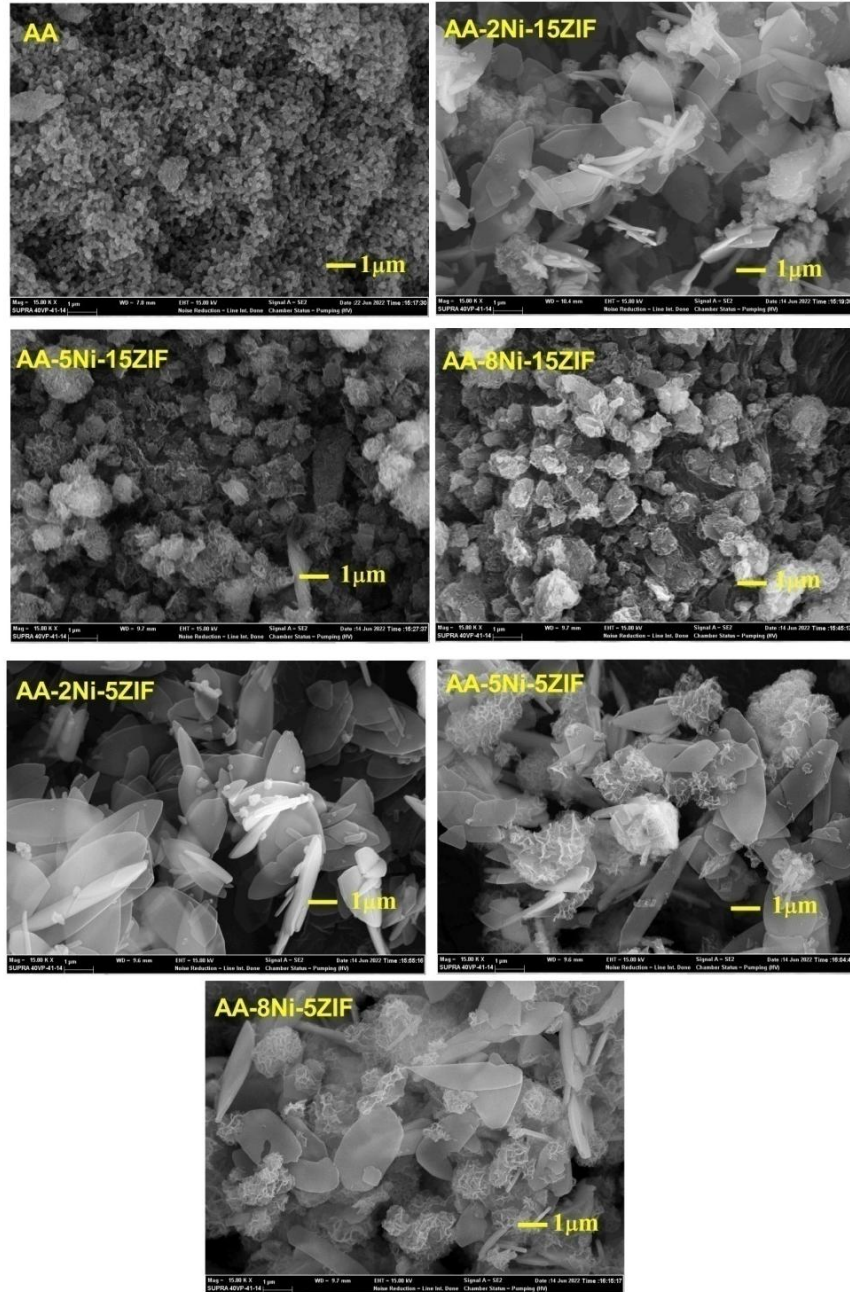


Şekil 6.7. Piridin Adsorplanmış AA-xNi-15ZIF (x: 2, 5, 8) Katalizörlerin DRIFTS Spectrumu

6.1.1.4.SEM-EDX

Sentezlenmiş olan alümina aerojel destekli katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 6.8’de sunulmuştur. Görüldüğü üzere, saf alümina aerojel (AA) pürüzlü bir yüzeye sahiptir. AA üzerinde çatlak oluşumu tespit edilmiştir. Bu durum, asidik sentez ortamından kaynaklı olarak meydana gelmiştir. Asidik ortamın kaynağı, alüminyum klorür tuzudur. Tez çalışması sonucu elde edilen saf alümina aerojelin morfolojisi literatürde Ghica ve arkadaşlarının yayınladığı çalışmadaki bulgular ile uyumludur (Ghica vd., 2022). 15 metal-yüklü aerojel/Zn oranına sahip katalizörlerin yapısı incelendiğinde, ZIF-8 kristallerinin açık bir şekilde AA-2Ni-15ZIF katalizörde varlığı tespit edilmiştir. Söz konusu katalizörün düşük metal içeriğine sahip olduğu düşünüldüğünde bu beklenen bir durumdur. Sentezlenen katalizörlerde, ZIF-8 kristalleri taç yaprak şeklinde bir görüntüye sahiptir. Shen ve arkadaşları 2020 yılında yayınladıkları çalışmada ZIF-8 için bu çalışma ile benzer olarak taç yaprak-benzeri bir görüntü elde etmişlerdir (Shen vd., 2020). Benzer durum, 5 metal-yüklü aerojel/Zn oranına sahip katalizör seti için de geçerlidir. Bu sette, ZIF-8 oluşumu diğer sete göre daha belirgindir. Çünkü bu setteki katalizörlerin ZIF-8 içeriği daha fazladır. Nikel, Zn içerdiğinden ötürü ZIF-8 ile benzer karakterdedir. Çinko ve nikelin periyodik tabloda komşu elementler olduğu bilinmektedir. Her iki katalizör setinde de (5 ve 15 aerojel/ZIF-8 oranına sahip katalizörler), artan nikel yüklemesiyle kübik kristal oluşumu gözlenmiştir. Literatürde tez çalışması ile benzer şekilde Nikel için beyaz-renkli küre şekli SEM görüntülerinde belirlenmiştir (Hammud vd., 2024). Bununla birlikte, ZIF-8’in taç yaprak-benzeri şeklini nikel yüklemesine rağmen koruduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, nikelin yüksek elektronegatifliği ve kararlılığından

ötürü meydana geldiği düşünülmektedir. ZIF-8 kristallerinin kristal boyutu 2 μm 'ye varan genişliktedir. Buna karşın, ZIF-8 oldukça ince kristallere sahiptir. Tez çalışması neticesinde elde edilen bu bulgu, literatürde Shen ve çalışma ekibinin yayınlamış olduğu çalışmanın bulguları ile benzerlik arz etmektedir (Shen vd., 2020).



Şekil 6.8. Sentezlenmiş Alümina Aerojel Destekli Katalizörlerin 15KX Büyütmeye Elde Edilen SEM Görüntüleri

EDX analizi sentezlenen katalizörlerin kütle ve atomca element yüzdesinin belirlenmesi amacıyla uygulanmıştır. Tablo 6.2'de EDX analiz sonuçları paylaşılmıştır.

Tabloda görüldüğü üzere, saf alümina aerojel yalnızca oksijen ve alüminyum elementlerini içermektedir.

Tablo 6.2. Ni Yüklü Alümina Aerojel/MOF Kompozitlerin Elementel Bileşimi

Katalizör	Kütlece Bileşim (%)						Atomca Bileşim (%)					
	C	O	Al	N	Zn	Ni	C	O	Al	N	Zn	Ni
AA-2Ni-15ZIF	48,8	38,6	11,4	0,8	0,3	0,3	58,4	34,6	6,1	0,8	0,1	0,1
AA-5Ni-15ZIF	3,4	45,0	45,8	-	3,1	2,7	5,8	57,6	34,7	-	1,0	1,0
AA-8Ni-15ZIF	29,2	32,4	22,5	-	4,8	11,1	43,9	36,4	15,0	-	1,3	3,4
AA-2Ni-5ZIF	13,4	44,9	37,4	-	4,3	0,9	19,5	52,9	26,1	-	1,3	0,3
AA-5Ni-5ZIF	2,4	53,2	40,1	-	2,0	2,4	4,0	65,4	29,2	-	0,6	0,8
AA-8Ni-5ZIF	12,4	39,5	33,5	0,4	5,2	9,0	20,7	49,3	24,8	0,5	1,6	3,1
AA	-	51,9	48,1	-	-	-	-	64,5	35,5	-	-	-

EDX sonuçlarına göre, katalizöre yüklenmesi planlanan kütlece Nikel miktarına yaklaşık olarak ulaşılmıştır. Ni içeriğinin artışıyla kütlece Al yüzdesi 5 aerojel/ZIF-8 oranına sahip olan katalizörlerden AA-5Ni-5ZIF ve AA-8Ni-5ZIF için sırasıyla %40,1 ve 33,5 olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, AA-5Ni-5ZIF ve AA-8Ni-5ZIF için Nikel kütlece yüzdeleri sırasıyla %2,4 ve 9 olarak bulunmuştur. Benzer durum, 15 aerojel/ZIF-8 oranına sahip olan katalizörlerden AA-5Ni-15ZIF ve AA-8Ni-15ZIF için de geçerlidir. Bu durum, katalizörde artan Ni miktarıyla düzenli Nikel dağılımı elde edildiğini gösterir. Katalizörlerde azot ve karbon elementlerinin görülmüş olması ZIF-8 oluşumunu doğrular niteliktedir (Liu vd., 2015). Benzer miktarda Nikel yüklemesine sahip AA-2Ni-5ZIF ve AA-2Ni-15ZIF katalizörler karşılaştırıldığında ise daha fazla ZIF-8 yüklemesine sahip olması beklenen AA-2Ni-5ZIF katalizörün daha fazla miktarda Zn elementi içerdiği görülmüştür.

6.1.1.5.MAPPING

Kalsine edilmiş çeşitli alümina aerojel/MOF katalizörlerin mapping sonuçları Şekil 6.9'da sunulmuştur. Şekilde görüldüğü üzere Al ve O atomları aerojel yapısında düzgün bir dağılım göstermektedir. AA-5Ni-15ZIF, AA-8Ni-15ZIF, AA-5Ni-5ZIF ve AA-8Ni-5ZIF katalizörler içinse Ni ve Zn atomlarının dağılımının homojen olduğu yorumu yapılmıştır.

6.1.1.6.N₂ adsorpsiyon-desorpsiyonu

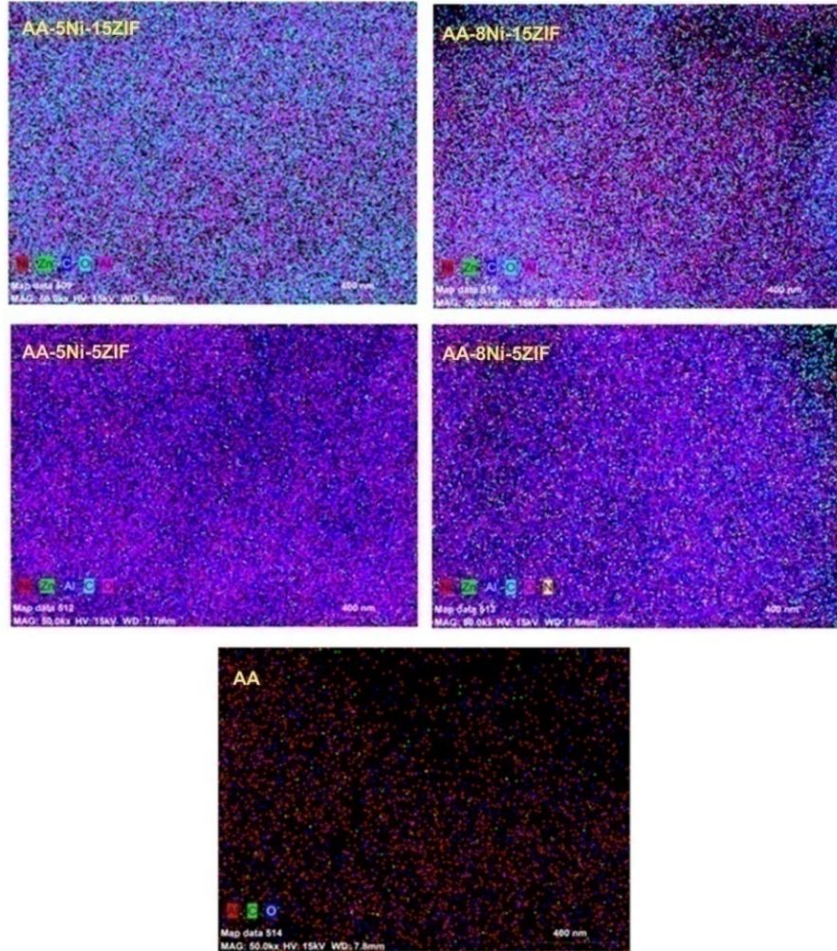
Alümina aerojel destekli katalizörlerin, BET Yüzey Alanı, Gözenek Hacmi ve Çapı değerleri Tablo 6.3'te sunulduğu gibidir. Tablo incelendiğinde, katalizörlerin BET Yüzey Alanlarının yaklaşık olarak 70 ve 220 m²/g aralığında değiştiği görülebilir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, ZIF-8 ve Nikel yüklemesinin katalizörlerin BET yüzey alanlarını arttırdığı görülmüştür. Katalizörlerin yüzey alanı, Nikel yüklemesinin kütlece %2'den 8'e çıkarılmasıyla artma eğilimindedir. Literatür incelendiğinde, bu bulgunun metal-yüklü MOF

malzemelerin davranışıyla uyumlu olduğu görülmüştür (Aykut vd., 2023). Nikel yüklemesiyle gözlenen katalizör yüzey alanındaki artışın nedeni, nikel yüklü aerojel ve ZIF-8 arasında oluşan yeni gözeneklerdir.

Tablo 6.3. Kalsine Edilmiş Alümina Aerojel Destekli Katalizörlerin 77 K’de N_2 Adsorpsiyon Sonuçları

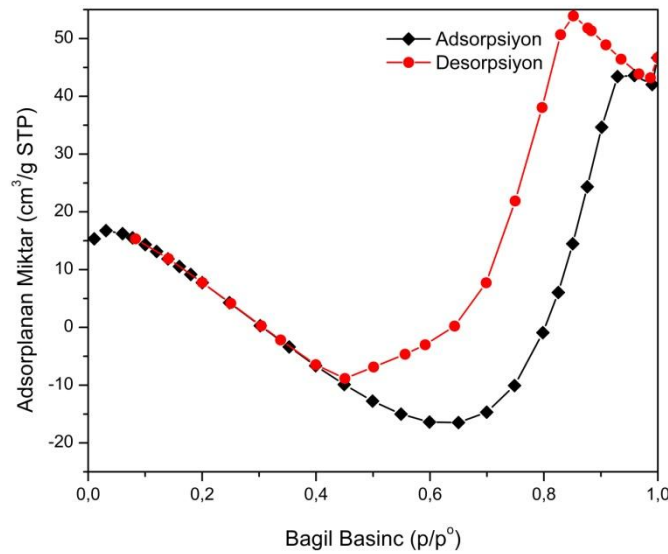
Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi* (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Çapı* (nm)
AA	69,8	0,026	2,16
AA-2Ni-5ZIF	116,0	0,075	2,11
AA-5Ni-5ZIF	125,5	0,047	2,24
AA-8Ni-5ZIF	148,7	0,094	2,10
AA-2Ni-15ZIF	139,5	0,090	2,12
AA-5Ni-15ZIF	164,7	0,106	2,13
AA-8Ni-15ZIF	218,3	0,070	2,08

* Bu değerler, desorpsiyon izoterminden yararlanılarak BJH metodu ile hesaplanmıştır.



Şekil 6.9. Sentezlenmiş Alümina Aerojel Destekli Çeşitli Katalizörlerin Mapping Görüntüleri

Bilinmektedir ki hibrit nanomalzemelerde mikrogözenek oluşumu ya da açılması katalizörün yüzey alanı ve gözenek hacmini arttırır (Dizoğlu ve Sert, 2020). Bu nedenle yüzey alanının yanı sıra katalizörlerin gözenek hacimlerinin de Nikel ve ZIF-8 yüklemesiyle saf alümina aerojele göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Alümina aerojel destekli katalizörler arasında en yüksek yüzey alanı, 15 metal-yüklü aerojel/ZIF oranına sahip olan AA-8Ni-15ZIF katalizör ile elde edilmiştir. En yüksek gözenek hacmine ise AA-5Ni-15ZIF katalizör ile erişilmiştir. Benzer metal yükleme oranına sahip ancak farklı aerojel/ZIF oranı içeren katalizörler kıyaslandığında ise, düşük ZIF-8 yüklemesi içeren katalizörlerin daha yüksek yüzey alanı verdiği gözlenmiştir. Bu durumun nedeninin, MOF'un aerojel gözeneklerinde hapsedilmiş olmasından kaynaklı olabilir. Böylece, katalizördeki MOF miktarının artışı, BET yüzey alanında azalmaya neden olmuştur (Ramasubbu vd., 2019). Örneğin, AA-8Ni-15ZIF 218,3 m²/g aynı yükleme oranında Nikel içeren AA-8Ni-5ZIF 148,7 m²/g yüzey alanına sahiptir.



Şekil 6.10. AA-8Ni-5ZIF Katalizör için Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

Sentezlenmiş ZIF-8 ve nikel-yüklü alümina aerojel katalizörlerden biri için alınmış azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 6.10'da gösterilmiştir. Buna göre, katalizör izoterminin IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV model ile uyum sağladığı görülmüştür. Tip IV model, mikrogözeneklerden dolayı mono tabaka varlığının kanıtıdır. Bunun yanı sıra, histerizisin H2 tipinde olduğu belirlenmiştir. Bu histerizis tipi, mezogözeneklerden dolayı birkaç çoklu tabakanın varlığını ifade eder (Tsamo vd., 2019). Bu durum, katalizör

bileşenlerinin farklı özelliklere sahip olmasıyla açıklanabilir. MOF tiplerinden biri olan ZIF-8, mikrogözenekli bir malzemedir. Alümina aerojel ise mezogözenekler ihtiva eder (İnönü vd., 2018). Bununla birlikte, ortalama gözenek çapı değerleri katalizörde mikrogözeneklerin baskın şekilde bulunduğunu göstermektedir. Şekil 6.10'da görüldüğü üzere, 0,33 ve 0,80 p/p⁰ değer aralığında iken adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin negatife düştüğü gözlenmiştir. Basınç değerinin 0,80 p/p⁰'a artırılmasıyla ise gözenekler dolmaya başladıkça adsorplanan azot miktarında artış gözlenmiştir. Tez çalışması kapsamında edinilen bu bulgu ile benzer bir bulguya literatürde Tsamo ve arkadaşları da ulaşmışlardır. Tsamo ve arkadaşları, neem ağacının yapraklarının mikrogözenekli olduğunu ve adsorplama miktarı değerlerinin negatife düştüğünü tespit etmişlerdir (Tsamo vd., 2019). BET yaklaşımının genellikle mikrogözenekli ZIF-8'in karakterizasyonu için kullanıldığı bilinmektedir (Li vd., 2016). Bununla birlikte, tez çalışmasında sentezlenen ZIF-8 içerikli katalizörün BET yüzey alanının literatürden ulaşılan saf ZIF-8'in yüzey alanına göre (1567 m²/g) oldukça düşük bulunmuş olması (148,7 m²/g) sentezlenen katalizörün ancak birkaç mikrogözeneginin azot ile dolmaya elverişli olduğunu gösterir (Jiang vd., 2018). Bu nedenle, 0,33-0,80 p/p⁰ basınç aralığında diğer mikrogözenekler adsorpsiyon prosesine katılamamıştır.

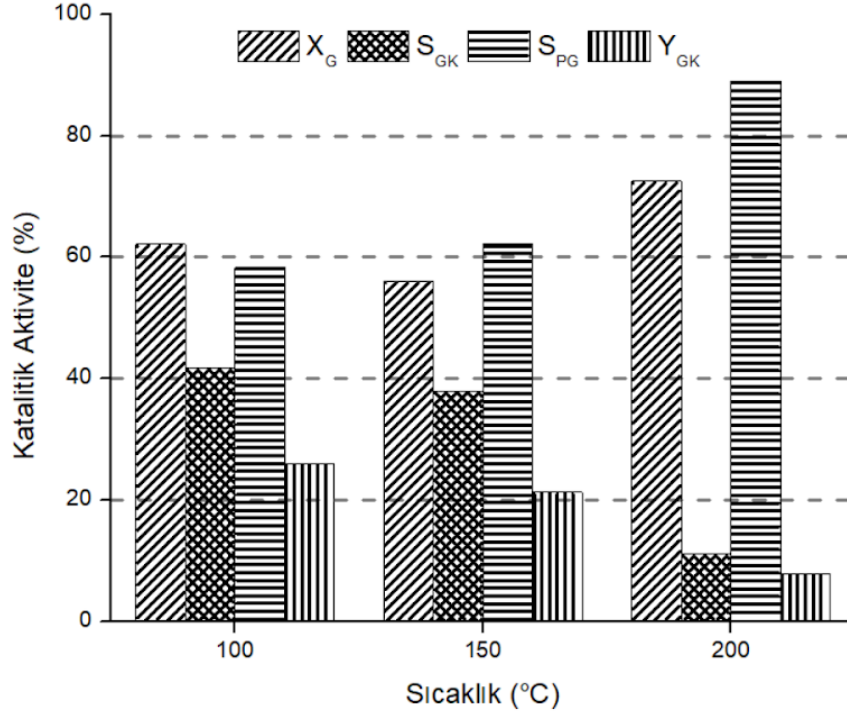
6.1.2. Katalitik aktivite belirleme çalışmaları

Güncel literatürde ZIF-8'in halkalı karbonat üretiminde etkili bir katalizör olduğu ortaya konmuştur (Olaniyan ve Saha, 2020; Hu vd., 2020b, Hu vd., 2019c). Bu nedenle, sentezlenen katalizörler arasında en yüksek miktarda ZIF-8 içeren AA-2Ni-5ZIF kodlu katalizör ilk olarak test edilmiştir. Bu katalitik testin amacı, gliserol karbonilasyonu reaksiyonunda optimum reaksiyon parametrelerini belirlemektir. Bu amaçla gerçekleştiren tüm katalitik aktivite belirleme çalışmaları, 7 bar başlangıç CO₂ basıncı ve 300 rpm karıştırma hızında metanol varlığında yürütülmüştür.

Literatürde, gliserolün katalizör varlığında CO₂ ile doğrudan karbonilasyonu reaksiyonu için denenen sıcaklık aralığı 100-200 °C, 1-200 bar başlangıç CO₂ basıncı ve 1-36 saat reaksiyon süresi aralığındadır (Koranian vd., 2024; Luo vd., 2022; Su vd., 2017). Bu doğrultuda tez çalışması kapsamında alümina destekli katalizörler için sırasıyla, Sıcaklık (100, 150, 200 °C), Gliserol/Eş-reaktant oranı (Gliserol/Propilen Karbonat: 0,5, 1,0, 2,0 mol/mol), Eş-reaktant türü (propilen karbonat, propilen oksit, piridin, asetonitril), Katalizör miktarı (%2, 6, 10 g katalizör/g gliserol), Katalizördeki Nikel içeriği (%2, 5, 8 g Nikel/g Ni yüklü Alümina aerojel), Katalizördeki ZIF-8 içeriği (5 ve 15 g Ni yüklü Alümina Aerojel/g

Zn) ve Süre (1, 2, 3, 4 saat) parametreleri test edilmiştir. Alınan tüm GC verileri ve buna dayanan aktivite değerleri Ek-3'te sunulmuştur.

6.1.2.1.Sıcaklık etkisi



Şekil 6.11. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Sıcaklık ile Aktivitesinin Değişimi

(Reaksiyon koşulları: 20 mL gliserol, gliserol/propilen karbonat molar oranı 1, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 2 saat, AA-2Ni-5ZIF katalizör, %2 wt. katalizör)

Sıcaklık ile Alümina Aerojel destekli katalizörün aktivitesindeki değişim Şekil 6.11'de gösterilmiştir. Genel olarak, çalışılan sıcaklık aralığında gliserol dönüşümünün %50-80 aralığında değiştiği belirlenmiştir. Gliserol karbonat seçiciliğinin yaklaşık olarak %10-40 aralığında değiştiği gözlenmiştir. Gliserol karbonat verimi ise sıcaklığın artışı ile azalma göstermekte olup yaklaşık olarak %25 değerinden %10'un altına düşmektedir.

Literatürde, gliserolün karbonilasyonu reaksiyonu için yaygın olarak 150-170 °C aralığında Lantan (La), Çinko (Zn), Seryum (Ce), Zirkonyum (Zr), Bakır (Cu) içerikli heterojen sistemler ile çalışılmakta ve bu sistemlerde asetonitril, 2-siyanopiridin eş-reaktantı kullanılmaktadır. Bu sistemlerde alınan gliserol dönüşümü maksimum %40 değerine ulaşmıştır. Gliserol karbonat seçiciliği %40-60; Gliserol karbonat verimi ise %10-40 aralığında seyretmektedir (Lukato vd., 2021). Bu açıdan, doktora çalışmasında kullanılan AA-2Ni-5ZIF katalizörün ve Propilen karbonat eş-reaktantın ilgili reaksiyonda gliserol

dönüşümüne olumlu katkısı olduğu; gliserol karbonat seçiciliği ve verimi için ise literatür ile benzer performans sergilediği çıkarımı yapılmıştır.

Sıcaklığın 150 °C'den 200 °C'ye arttırılmasının gliserol karbonat seçiciliğinde keskin bir düşüşe yol açtığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, propilen glikol seçiciliği ve gliserol dönüşümünde ise artış gözlenmiştir.

Gliserol karbonat seçiciliğindeki düşüşün nedeni artan sıcaklık ile eş-reaktanttan kaynaklı olarak ortaya çıkan yan ürünlerdir. Yani, artan sıcaklık ile propilen karbonat eş-reaktant kullanımı dolayısıyla propilen glikol yan ürününün seçiciliği artış göstermekte, reaksiyon propilen glikol lehine ilerlemektedir. Lukato ve arkadaşları yayınlarında benzer şekilde ürün veriminin ve seçiciliğinin arttırılmasında sırasıyla uygun katalizör tasarımının ve eş-reaktant kullanımının belirleyici olduğunu ifade etmişlerdir (Lukato vd., 2021). Propilen glikol seçiciliğinde görülen artışla paralel olarak gliserol dönüşümünde artış görülmesi literatür verisiyle uyum sağlamaktadır. Dasari ve arkadaşları yayınlarında, 200 °C üzerindeki sıcaklıklarda gliserol dönüşümünü düşürmek için daha yüksek basınç altında çalışılarak gliserolün parçalanmasını engellemek gerektiğini belirtmişlerdir (Dasari vd., 2005).

150-200 °C aralığında Gliserol dönüşümü 100 ve 150 °C'de benzer seyretmekte ancak gliserol karbonat seçiciliği sıcaklığın 200 °C'ye arttırılmasıyla düşüş göstermektedir. Bu nedenle ilerleyen parametrik çalışmalar 150 °C'de yürütülmüştür.

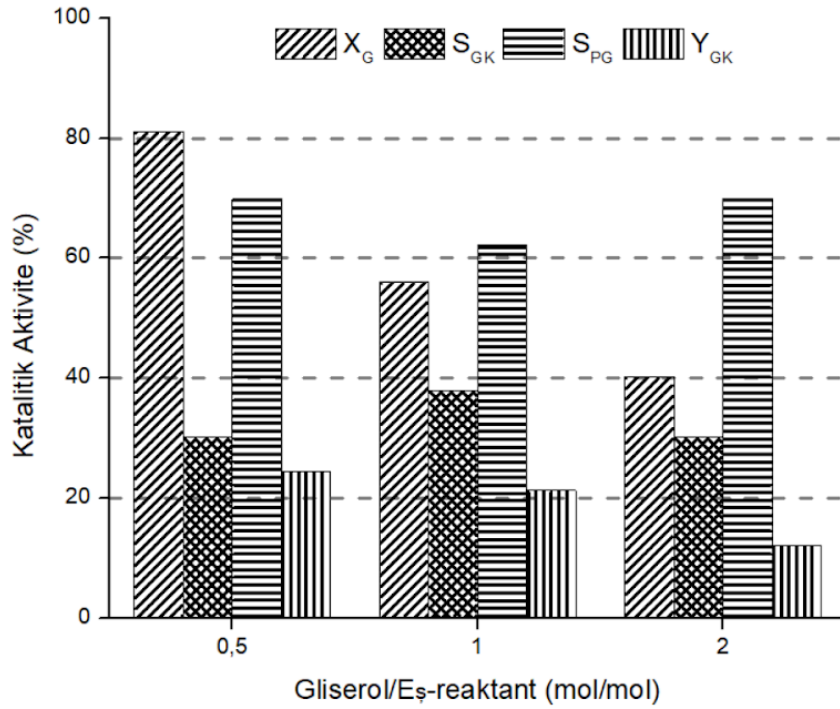
6.1.2.2. Gliserol/Eş-reaktant oranının etkisi

Gliserolün karbonilasyonunda kullanılan eş-reaktantın oranının katalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi literatürde test edilen parametrik çalışmalardan biridir. Kondawar ve arkadaşları yayınlarında, gliserol ve propilen karbonat varlığında gliserol karbonat sentezi için 0,5-2,0 gliserol/propilen karbonat molar oranını denemişlerdir (Kondawar ve Rode, 2017).

Bu aralıkta, AA-2Ni-5ZIF katalizör için gerçekleştirilen deneysel çalışmanın sonuçları Şekil 6.12'de sunulmuştur. Buna göre, beslemedeki gliserol miktarındaki artışın gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat verimini azalttığı gözlenmiştir.

Song ve arkadaşları yayınlarında, propilen oksit eş-reaktant varlığındaki reaksiyon için benzer sonuca ulaşmış olup beslemedeki eş-reaktant varlığındaki artışın gliserol karbonat verimi ve gliserol dönüşümünü arttırdığını ifade etmişlerdir. Bu durum, gliserolün propilen karbonatla transesterifikasyonu reaksiyonunun tersinir olması ve eş-reaktantın aşırısının kimyasal dengenin gliserol karbonat lehine ilerlemesine yol açmasıyla ilgilidir. Araştırmacıların kaydettikleri maksimum gliserol dönüşümü %80 civarında olup bu sonuç tez

çalışmasında kullanılan AA-2Ni-5ZIF katalizörün performansı ile uyumludur (Song vd., 2018).



Şekil 6.12. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Gliserol/Eş-reaktant Oranı ile Aktivitesinin Değişimi

(Reaksiyon koşulları: 10 mL gliserol, 150 °C, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 2 saat, AA-2Ni-5ZIF katalizör, %2 wt. katalizör)

En yüksek gliserol karbonat verimi (%24,4) ve gliserol dönüşümü (%81,1) 0,5 besleme oranında bulunduğu için parametrik çalışmalara bu oran temel alınarak devam edilmiştir.

6.1.2.3. Eş-reaktant türünün etkisi

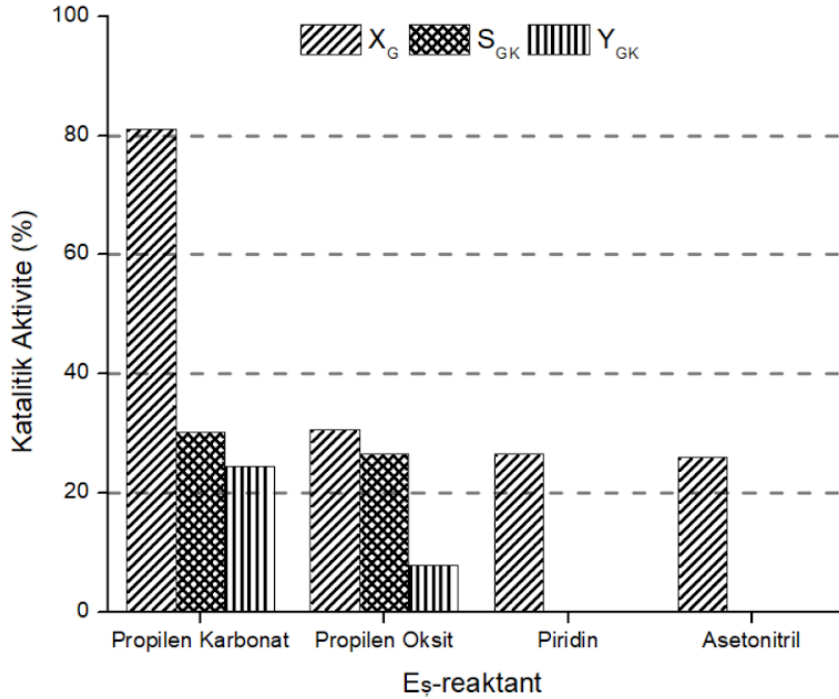
Asetonitril, propilen oksit, 2-siyanopiridin gliserolün karbonilasyonu için literatürde kullanılan yardımcı reaktantlardır (Rozulan vd., 2022).

Bu doğrultuda, Şekil 6.13'te eş-reaktant türünün AA-2Ni-5ZIF katalizörün aktivitesine olan etkisi gösterilmiştir. Bu çalışmada literatürde ilk defa propilen karbonatın yanında CO₂ varlığında reaksiyon yürütülmüştür. Bu durumda, gliserolün hem ortamdaki CO₂ hem de propilen karbonat ile reaksiyona girmesinden ötürü gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat verimi diğer eş-reaktantlara göre yüksek olmuştur. Gliserol karbonat seçiciliğinin propilen

oksit ya da propilen karbonat kullanımında çok fazla değişime uğramadığı açıktır. Piridin ve asetonitril varlığında gliserol dönüşümü gerçekleşmiş ancak gliserol karbonat oluşumu gözlenmemiştir.

Asetonitrilin hidrolizi neticesinde oluşan asetik asit, gliserol ile reaksiyona girerek mono-, di-, triasetinlerin oluşmasına sebebiyet verir. Bu durumda gliserol karbonat seçiciliği düşer (Razali, N., & McGregor, J., 2021). Piridin ise 2-pikolinamid ürününün oluşmasına sebebiyet verir (Liu vd., 2016a).

Propilen oksit varlığında gliserol karbonat sentezi son yıllarda üzerinde çok çalışılan bir konudur (Luo vd., 2024; Shen vd., 2023; Luo vd., 2023). Bu nedenle, tez kapsamında yürütülen parametrik çalışmaların bundan sonraki bölümlerinde propilen oksit varlığında reaksiyonlar sürdürülmüştür.



Şekil 6.13. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Eş-reaktant Türü ile Aktivitesinin Değişimi

(Reaksiyon koşulları: 10 mL gliserol, gliserol/eş-reaktant molar oranı: 0,5, 150 °C, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 2 saat, AA-2Ni-5ZIF katalizör, %2 wt. katalizör)

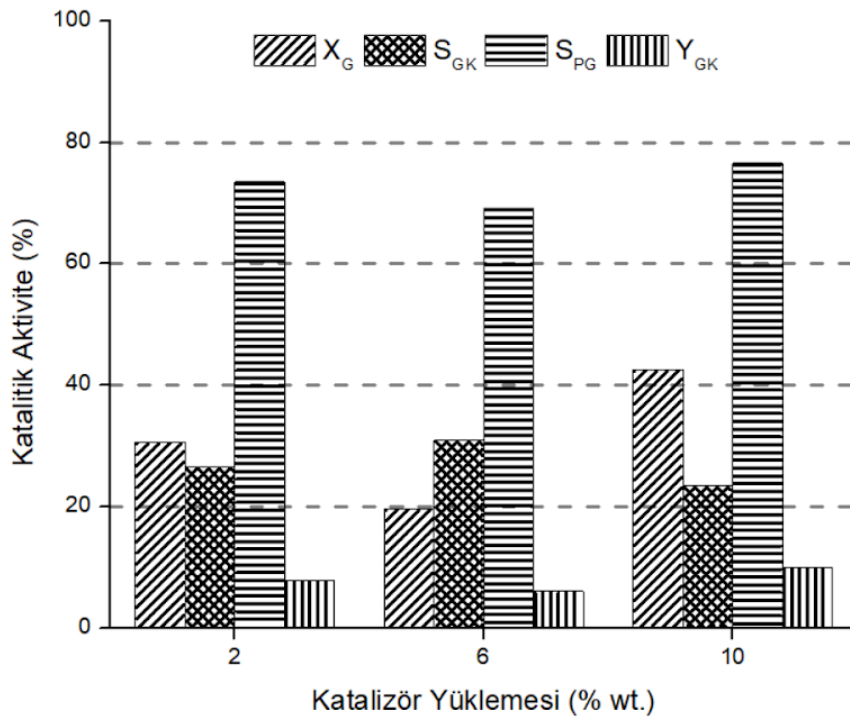
6.1.2.4.Katalizör miktarının etkisi

Farklı katalizör yüklemelerinde propilen oksit eş-reaktant varlığında gliserol karbonat sentezi için alınan veriler Şekil 6.14'te grafiğe geçirilmiştir. Bu durumda, en yüksek gliserol dönüşümü (%42,6) ve gliserol karbonat verimi (%10) gliserolün kütlece %10'u kadar AA-2Ni-5ZIF katalizör yüklemesinde alınmıştır.

Bu beklenen bir sonuçtur, reaksiyon karışımında artan katalizör miktarı ile asidik ve bazik bölge sayısını artar bu sayede gliserol ve propilen karbonattan gliserol karbonat oluşumu kolaylaşır (Kondawar vd., 2017).

En yüksek gliserol karbonat seçiciliği %6 katalizör yüklemesi ile alınmış olup katalizör miktarının daha da artırılması reaksiyonun propilen gliserol lehine ilerlemesine sebebiyet vermiştir.

Wang ve arkadaşları yayınlarında, gliserol ve dimetil karbonattan gliserol karbonat sentezinde %5 katalizör yüklemesinin üzerinde çalıştıklarında benzer sonuç ile karşılaşmışlardır (Wang vd., 2017).

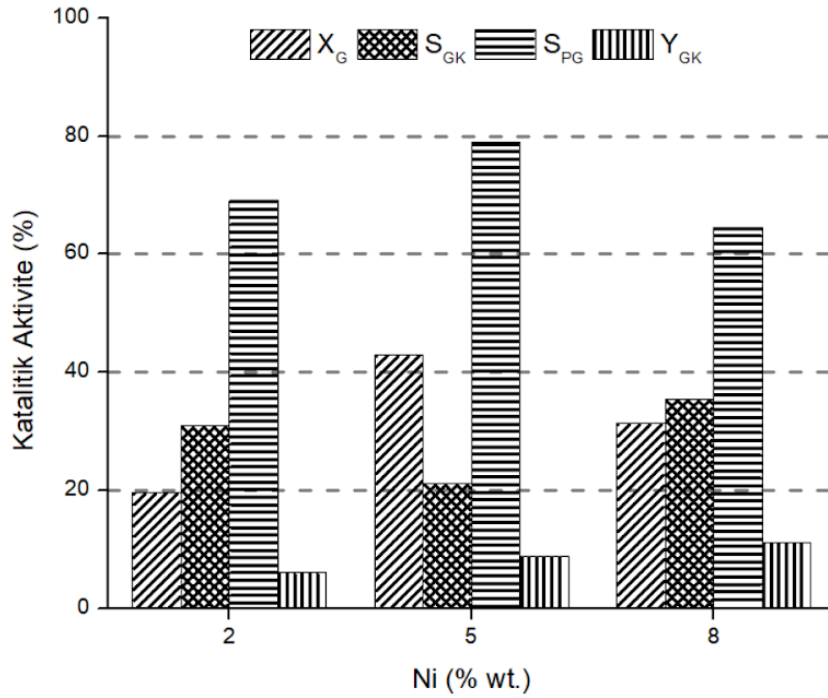


Şekil 6.14. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Katalizör Miktarı ile Aktivitesinin Değişimi

(Reaksiyon koşulları: 10 mL gliserol, gliserol/propilen oksit molar oranı: 0,5, 150 °C, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 2 saat, AA-2Ni-5ZIF katalizör)

6.1.2.5.Katalizör türünün etkisi

Katalitik aktivite çalışmalarında test etmek üzere 6 farklı alümina destekli katalizör sentezlenmiştir. Önceki bölümlerde, sıcaklık, besleme oranı, katalizör miktarı değişkenlerinin AA-2Ni-5ZIF katalizörünün aktivitesine olan etkileri değerlendirilmiştir. Bu doğrultuda en uygun katalitik koşullarda tüm katalizörlerin performansı bu bölümde incelenecektir.



Şekil 6.15. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 5 iken Ni İçeriği ile Aktivitesinin Değişimi

(Reaksiyon koşulları: 10 mL gliserol, gliserol/propilen oksit molar oranı: 0,5, 150° C, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 2 saat, %6 wt. katalizör)

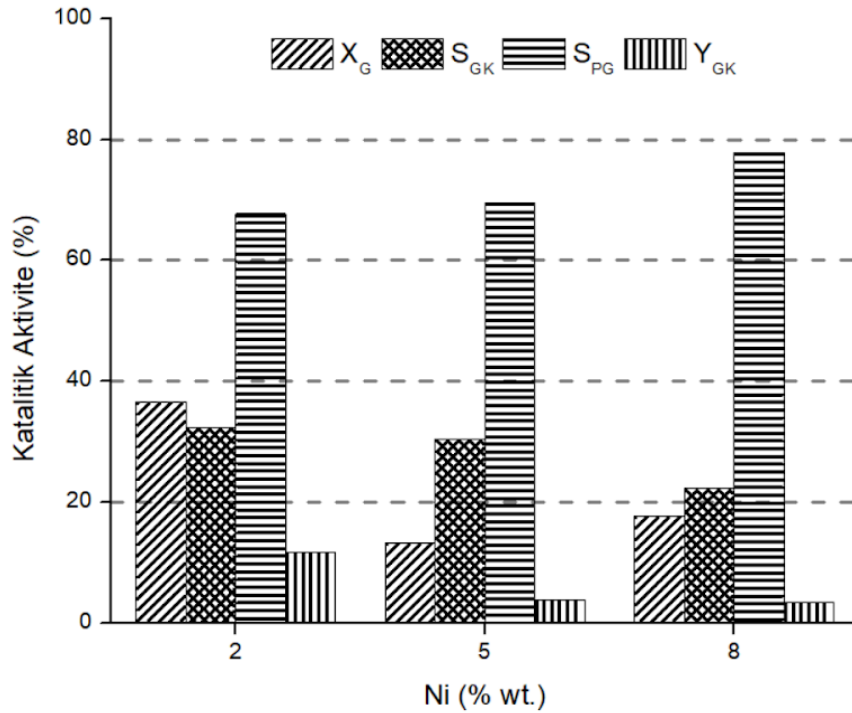
Şekil 6.15'te, Ni yüklü Alümina Aerojel/Zn içerikli ZIF-8 kütlice oranı 5 olan katalizörlerin (AA-2Ni-5ZIF, AA-5Ni-5ZIF, AA-8Ni-5ZIF) aktiviteleri görülmektedir. Bu durumda, en yüksek gliserol dönüşümü (%42,9) %5 Nikel yüklü katalizörde elde edilirken, en yüksek gliserol karbonat seçiciliği (%35,4) ve verimi (%11,1) ise %8 Nikel yüklü katalizörde elde edilmiştir.

Gliserol karbonat veriminde katalizörde artan Nikel miktarı ile bir artış olduğu gözlenmiştir.

Liu ve He yayınlarında, tıpkı bu çalışmada olduğu gibi Zn içerikli katalizöre farklı oranlarda W ekleyerek katalizörün aktivitesini incelemişlerdir. Sonuçta, %1 W

yüklemesinden %10 yüklemeye kadar çıkıldığında gliserol karbonat veriminde %4'ten %7'ye artış kaydedildiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca yalnızca Zn içerikli katalizör kullanımının daha düşük verime yol açtığı, bu nedenle bir başka metal ilavesini yaptıklarını da ifade etmişlerdir (Liu ve He, 2018). Liu vd. (2019) benzer şekilde Zn içerikli katalizöre farklı oranlarda Au yüklenmesinin gliserol karbonat verimine olan etkisini değerlendirmişlerdir. Buldukları verim değerleri, tıpkı bu çalışmada olduğu gibi, %6-8 arasında değişmektedir (Liu vd., 2019).

Şekil 6.16'da Ni yüklü Alümina Aerojel/Zn içerikli ZIF-8 kütlece oranı 15 olan katalizörlerin (AA-2Ni-15ZIF, AA-5Ni-15ZIF, AA-8Ni-15ZIF) aktivitelerine yer verilmiştir. Bu katalizörlerin ZIF-8 içeriği diğer sete göre daha düşük olup Nikel içeriği baskındır. Bu durumda, gliserol karbonat verimi diğer setin tam tersi olarak Nikel yüklemesindeki artış ile azalma eğilimindedir (% 11,7'den 3,4'e). Gliserol karbonat seçiciliği de benzer eğilime sahiptir (%32,3'ten 22,2'ye). Gliserol dönüşümü (%36,6) ve gliserol karbonat seçiciliği (%32,3) için en yüksek değerler %2 Nikel yüklemesinde AA-2Ni-15ZIF katalizör ile alınmıştır.



Şekil 6.16. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 15 iken Ni İçeriği ile Aktivitesinin Değişimi

(Reaksiyon koşulları: 10 mL gliserol, gliserol/propilen oksit molar oranı: 0,5, 150 °C, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 2 saat, %6 wt. katalizör)

Bu durumda, katalizörde Nikel içeriğinin %2'nin üzerine çıkarılmasının reaksiyon ara ürünlerinin katalizör yüzeyine adsorplanmasıyla yan ürünler oluşturduğu düşünülmektedir (Lv vd., 2024). Ni içeriği baskın alümina katalizör ile, Gliserol ve CO₂ reaksiyonu sonucu açığa çıkan su ile gliserolün hidrojenolizi sonucu propilen glikol oluşumunun meydana gelmiş olması olasıdır (Seretis ve Tsiakaras, 2016). Ayrıca, AA-5Ni-15ZIF ve AA-8Ni-15ZIF katalizörlerin aşırı bazik oluşu gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat veriminin düşük kalmış olmasına sebebiyet vermiş olabilir (Gao vd., 2023).

DeneySEL çalışmalarda, katalizör kullanmaksızın gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat verimi alınmıştır (EK-3). Propilen glikol ise kromatogramda saptanamamıştır. Gliserol dönüşümü katalitik olmayan koşulda katalizör kullanılan duruma göre bir miktar daha yüksek çıkmıştır.

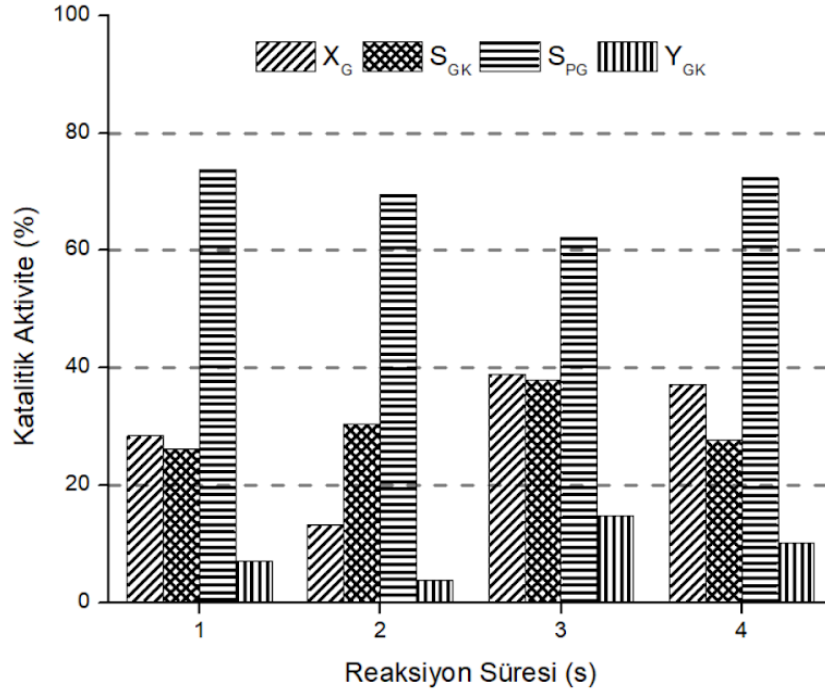
Ptaszyńska ve arkadaşları yayınlarında, gliserol ve üreden gliserol karbonat sentezinde benzer bir durumla karşılaşmışlardır. Araştırmacılar bu durumun reaksiyon süresinin kısa tutulması durumunda ortaya çıkabileceğini belirtmişlerdir. Doktora çalışmasında katalizör kullanmadan yürütülen reaksiyon iki adımda gerçekleşir: propilen oksit CO₂ ile reaksiyona girerek propilen karbonat oluşturur, ikinci aşamada ise oluşan propilen karbonat gliserol ile reaksiyona girerek gliserol karbonat oluşturur. Katalizör kullanıldığında reaksiyonun daha karmaşık bir mekanizmayla ilerlemesi beklenmektedir. Çünkü, katalitik reaksiyonlar çeşitli aşamalardan geçerek ilerler: reaktantların katalizör yüzeyine difüzyonu, reaktantların katalizörün aktif bölgelerine adsorpsiyonu, kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi, reaksiyon ürünlerinin desorpsiyonu ve difüzyonu. Bunun yanında, bu çalışmada kullanılan katalizörler indirgenmeden kullanılmıştır yani yüzeylerinde oksijen içeriğine sahiptirler. Katalizör yüzeyindeki oksijenli gruplar daha kararlı hale geçebilmek için reaktantlar ile ara ürünler oluşturur. Uzun reaksiyon sürelerinde bu ara ürünlerin oluşumu son bulacağından gliserol dönüşümü artar (Ptaszyńska vd., 2023).

6.2.1.6.Reaksiyon Süresinin Etkisi

Gliserol karbonat sentezine reaksiyon süresinin etkisi Şekil 6.17'de sunulmuştur. Grafik iniş çıkışlar açısından yanardağı andıran bir trende sahiptir (Lv vd., 2024). Buna göre, AA-5Ni-15ZIF katalizör, gliserol karbonat seçiciliği (%37,8) ve verimi (%14,8), gliserol dönüşümü (%38,9) açısından en yüksek performansı reaksiyon süresinin 3 saat olduğu durumda sergilemiştir. İlerleyen saatlerde bu değerlerde düşüş gözlenmektedir.

Bunun nedeni, ilerleyen reaksiyon süresinin yan reaksiyonlara yol açmasıdır. Literatürde bu düşüş, 24 saatlik reaksiyon sonrasında gözlemlenmiş olup alümina destekli katalizörle 150 °C'de alınan maksimum performans %11 gliserol karbonat verimi ve yaklaşık %25 gliserol dönüşümüdür (Koranian vd., 2024).

Bu durumda çalışılan katalizörün, literatüre göre çok daha kısa sürede, gliserol karbonat açısından daha yüksek verime ulaştığı söylenebilir.



Şekil 6.17. Alümina Aerojel Destekli Katalizörün Reaksiyon Süresi ile Aktivitesinin Değişimi
(Reaksiyon koşulları: 10 mL gliserol, gliserol/propilen oksit molar oranı: 0,5, 150 °C, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, AA-5Ni-15ZIF katalizör, %6 wt. katalizör)

6.2.1.7. Elde edilen sonuçların literatür ile karşılaştırılması

Propilen oksit eş-reaktant varlığında, gliserol/eş-reaktant molar oranı 0,5 iken 150 °C, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, kütlece %6 katalizör yüklemesi ile 2 saat boyunca yürütülen reaksiyon sonucunda gliserol karbonat üretimi açısından en yüksek aktiviteyi gösteren alümina destekli katalizör AA-8Ni-5ZIF (%35,4 gliserol karbonat seçiciliği ve %11,1 gliserol karbonat verimi) olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte en yüksek gliserol dönüşümü ise %43 değeriyle AA-5Ni-5ZIF katalizör ile elde edilmiştir.

Tablo 6.4'te tez çalışmasında sentezlenmiş alümina aerojel destekli ZIF-8 ve Ni yüklü katalizörün gliserol ve CO₂'ten gliserol karbonat sentezindeki performansı ile literatürde aynı reaksiyonda kullanılmış diğer katalizörlerin performanslarının karşılaştırılmasına yer verilmiştir.

Tablo 6.4. Gliserolün Karbonilasyonu Reaksiyonunda Literatürde Kullanılmış Olan Çeşitli Nikel, ZIF-8, Alümina İçerikli Katalizörlerin Performansları

Reaksiyon Koşulları	Katalizör	X _G (%)	S _{GK} (%)	Y _{GK} (%)	Kaynak
Eş-Reaktant: Propilen Oksit Gliserol/Eş-Reaktant Molar Oranı: 0,5 Katalizör Yükleme: %6 CO ₂ Başlangıç Basıncı: 7 bar Reaksiyon Sıcaklığı: 150 °C Reaksiyon Süresi: 2 h	AA-8Ni-5ZIF AA-5Ni-5ZIF	31 43	35 21	11 9	Bu çalışma
Eş-Reaktant: Asetonitril Gliserol/Eş-Reaktant Molar Oranı: 0,5 Katalizör Yükleme: %5,5 CO ₂ Başlangıç Basıncı: 40 bar Reaksiyon Sıcaklığı: 170 °C Reaksiyon Süresi: 6 h	Ni/ETS-10	30	14	4	(Gao vd., 2023)
Eş-Reaktant: 2-siyanopiridin Gliserol/Eş-Reaktant Molar Oranı: 0,3 Katalizör Yükleme: %47 CO ₂ Başlangıç basıncı: 30 bar Reaksiyon Sıcaklığı: 120 °C Reaksiyon Süresi: 5 h	NiO	36	7	2	(Ke vd., 2024)
Eş-Reaktant: - Gliserol/Eş-Reaktant Molara Oranı: - Katalizör Yükleme: %4,3 CO ₂ Başlangıç Basıncı: 5,5 bar Reaksiyon Sıcaklığı: 150 °C Reaksiyon Süresi: 12 sa.	NiO/γ-Al ₂ O ₃	10	-	-	(Florez-Rodriguez vd., 2014)
Eş-Reaktant: 2-siyanopiridin Gliserol/Eş-Reaktant Molar Oranı: 0,8 Katalizör Yükleme: %5,5 CO ₂ Başlangıç Basıncı: 50 bar Reaksiyon Sıcaklığı: 150 °C Reaksiyon Süresi: 24 sa.	Al ₂ O ₃	~20	~35	~5	(Koranian vd., 2024)
Eş-Reaktant: Asetonitril Gliserol/Eş-Reaktant Molar Oranı: 2 Katalizör Yükleme: %0,1 CO ₂ Başlangıç Basıncı: 3 bar Reaksiyon Sıcaklığı: 175 °C Reaksiyon Süresi: 6 sa.	ZIF-8	34	58	20	(Hu vd., 2023)

Bu çalışmada performansı incelenen katalizör alümina, Nikel ve ZIF-8 içerikli olduğundan bu doğrultuda araştırma yapılmıştır. Literatürde her üç bileşeni bir arada içeren bir katalizörün gliserolün karbonilasyonunda kullanımını mevcut değildir; ayrı ayrı içeren katalizörlerle yapılan çalışma sayısı ise oldukça azdır.

Elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak benzer aktivite sonuçlarına ulaşıldığı görülmüştür. Bu çalışmada sentezlenen katalizörün ZIF-8 içermesinin özellikle gliserol karbonat verim değerinde artış sağladığı açıktır. AA-5Ni-5ZIF katalizör ile elde edilen gliserol dönüşüm değeri literatür verisine göre yüksektir.

6.2.2. İstatistiksel Analiz

Alümina aerojel destekli katalizörler ile deneysel olarak elde edilmiş aktivite değerlerinden yararlanarak tek yönlü varyans analizi (one-way ANOVA) gerçekleştirilmiştir. Bağımsız değişkenler süre, sıcaklık ve gliserol/eş-reaktant oranıdır. Her bir bağımsız değişkenin dönüşüm, seçicilik ve verim üzerindeki belirleyiciliği araştırılmıştır.

Sıcaklık değişkeni için ANOVA analizinde çalışılan veriler, Gliserol/Propilen Karbonat molar oranı 1 iken 2 saat reaksiyon süresinde alınmıştır (Ek-3). Tablo 6.5'te ANOVA sonuçları sunulmuştur. Buna göre, sıcaklık bağımsız değişkeninin bağımlı değişkenler üzerinde etkisi olup olmadığı p-değerleri incelenerek karar verilebilir. p-değerleri X_G , S_{GK} ve Y_{GK} için 0,05'in altında seyrettiğinden sıcaklık tüm bağımlı değişkenler üzerinde önemli etkiye sahiptir (Rajagopalan vd., 2024). Sıfıra en yakın p-değeri sıcaklık-verim ilişkisinde görülmüştür. Bu durumda, sıcaklık gliserol karbonat verimini çalışılan koşullarda oldukça etkilemektedir yorumu yapılmıştır.

Tablo 6.5. Alümina Aerojel Destekli Katalizör için Sıcaklık Bağımsız Değişkeni ile Elde Edilen ANOVA Analizi Sonuçları

Bağımlı Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare Değeri	F-Değeri	R ²	P-Değeri
X_G	11214,727	1	11214,727	8,729	0,6858	0,042
S_{GK}	21528,060	1	21528,060	15,487	0,7947	0,017
Y_{GK}	26004,167	1	26004,167	20,102	0,8340	0,011

Gliserol/Eş-Reaktant oranı değişkeni için ANOVA analizinde kullanılan verilere Ek-3'ten ulaşılabilir. Bu veriler, koşulları 2 saat reaksiyon süresi, 150 °C sıcaklık olan deneysel çalışmalar sonucu kaydedilmiştir. Tablo 6.6'da ANOVA sonuçlarına yer verilmiştir. Analiz sonucunda, gliserol/eş-reaktant oranı bağımsız değişkeninin gliserol karbonat seçiciliği üzerinde önemli etkisi bulunduğu görülmektedir. Gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat verim değerinin ise p değerlerinin 0,05'in altında olmasından dolayı gliserol/eş-reaktant molar oranının bağımsız değişken olarak önemi bulunduğu görülmüştür. R² değerlerinin 1'e oldukça yakın olması da bu durumu doğrular niteliktedir.

Tablo 6.6. Alümina Aerojel Destekli Katalizör için Gliserol/Eş-reaktant Oranı Bağımsız Değişkeni ile Elde Edilen ANOVA Analizi Sonuçları

Bağımlı Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare Değeri	F-Değeri	R ²	P-Değeri
X_G	5040,202	1	5040,202	23,769	0,8560	0,008
S_{GK}	1491,527	1	1491,527	142,981	0,9728	<0,001
Y_{GK}	489,607	1	489,607	23,706	0,8556	0,008

Süre değişkeni için ANOVA analizinde kullanılan veriler Ek-3'te sunulmuştur. Bu veriler, 150°C, 0,5 Gliserol/Propilen Oksit molar oranında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucu bulunmuştur. Tablo 6.7'da ANOVA sonuçlarına yer verilmiştir. Analiz sonucunda, süre bağımsız değişkeninin, tıpkı gliserol/eş-reaktant oranında olduğu gibi, gliserol karbonat seçiciliği üzerinde önemli etkisi bulunduğu gözlenmiştir. Oldukça yüksek R² değerinin alınmış olması bu bulgu ile örtüşür. Gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat verim değerinin ise p değerlerinin 0,05'in altında olmasından dolayı sürenin bağımsız değişken olarak önemi bulunduğu görülmüştür.

Tablo 6.7. Alümina Aerojel Destekli Katalizör için Süre Bağımsız Değişkeni ile Elde Edilen ANOVA Analizi Sonuçları

Bağımlı Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare Değeri	F-Değeri	R ²	P-Değeri
X_G	1449,911	1	1449,911	20,736	0,7756	0,004
S_{GK}	1568,000	1	1568,000	110,423	0,9485	<0,001
Y_{GK}	83,205	1	83,205	7,082	0,5414	0,037

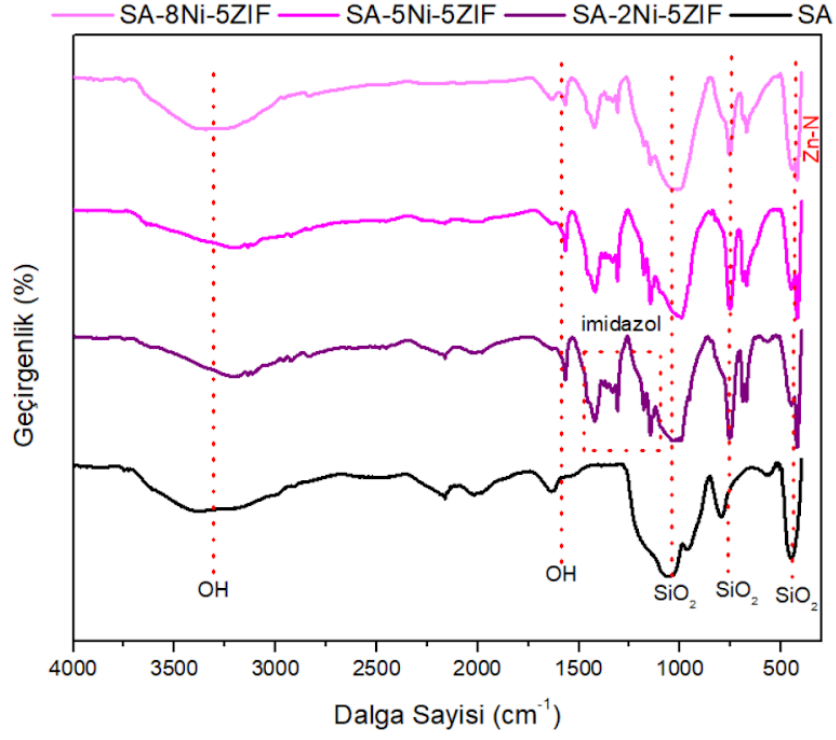
6.3. Silika Aerojel Destekli Katalizörlerin Karakterizasyonu ve Katalitik Aktivitelerinin Belirlenmesi

6.3.1. Katalizör karakterizasyonu

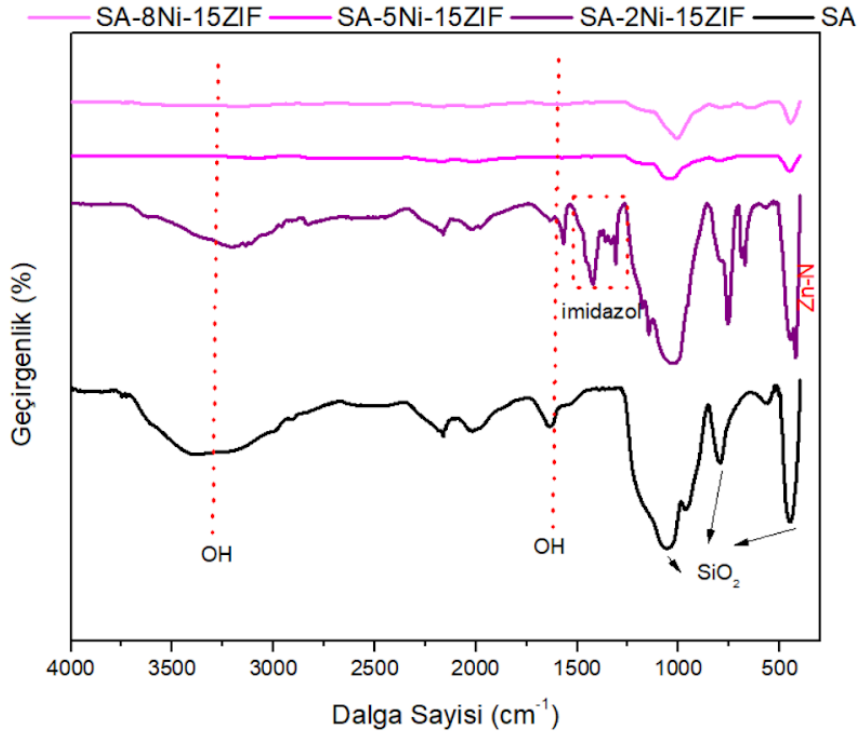
6.3.1.1. FTIR

Silika aerojel destekli katalizörlerin FTIR spektrumları Aerojel/ZIF-8 oranına göre iki ayrı grafik olarak verilmiştir. Şekil 6.18'den Nikel yüklü Aerojel/ZIF-8 oranı 5 olan katalizörlerin (SA-2Ni-5ZIF, SA-5Ni-5ZIF, SA-8Ni-5ZIF) spektrumlarına ulaşılabilir. Literatürle karşılaştırıldığında tipik TEOS temelli silika aerojel deseninin elde edildiği görülmüştür. 1600 cm^{-1} civarında görülen pik ve 3400 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen geniş absorpsiyon bandı OH gruplarından kaynaklıdır. Bu grupların varlığı sentezlenen silika aerojelin hidrofilik karaktere sahip olduğunu gösterir. 1100 , 800 and 470 cm^{-1} dalga boylarında tespit edilen pikler, sırasıyla silisyum dioksitin asimetric, simetric ve bükülme modlarına aittir (Rao vd., 2003). ZIF-8 ve Nikelin yapıya dahil edilmesiyle spektrum daha karmaşık bir hal almaktadır. Söz konusu spektrumlar tüm katalizörlerde benzer şekilde gözlenmiştir. Tıpkı alümina aerojel destekli katalizörlerde olduğu gibi benzer dalga boylarında ZIF-8'e ait pikler saptanmıştır. $1350\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen çeşitli bantlar, imidazol halkasının gerilme titreşimlerinden dolayı meydana gelmiştir. $900\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen bantlar ise imidazol halkasının düzlem titreşimi olarak atfedilmiştir. 800 cm^{-1} 'in altındaki bantlar ise imidazolün düzlem dışı titreşimlerini temsil etmektedir (Yan vd., 2017). Nikel yüklemesindeki artışın %8'e çıkarılmasının ZIF-8'e ait piklerin şiddetinde bir azalmaya sebebiyet verdiği görülmüştür. Bu durum, yapıdaki Nikel parçacıklarının bir kısmının ZIF-8 kafes yapısının içine hapsedildiğinin bir kanıtıdır (Poungsombate vd., 2017).

Şekil 6.19'de Nikel yüklü Silika Aerojel/ZIF-8 oranı 15 olan katalizör setine ait spektrumlar görülmektedir. Yüksek Nikel yükleme oranlarında neredeyse silika aerojel destek ile aynı görünüşte spektrum alınmıştır. Bunun nedenlerinden biri ZIF-8 yükleme oranının önceki sete göre (aerojel/Zn oranı 5 olan katalizörler) daha düşük olmasıdır. Bir diğer neden ise Nikel ve ZIF-8'in aerojel matrisine hapsolmuş olmasıdır. Bu beklenen bir durumdur. Mezogözenekli aerojel yapıları mikrogözenekli MOFlar için destek görevi görürler (Inönü vd., 2018). SA-2Ni-15ZIF katalizör ise Şekil 6.18'de yer alan katalizörler ile benzer spektrum sergilemiştir.



Şekil 6.18. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 5 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış FTIR Spektrumları

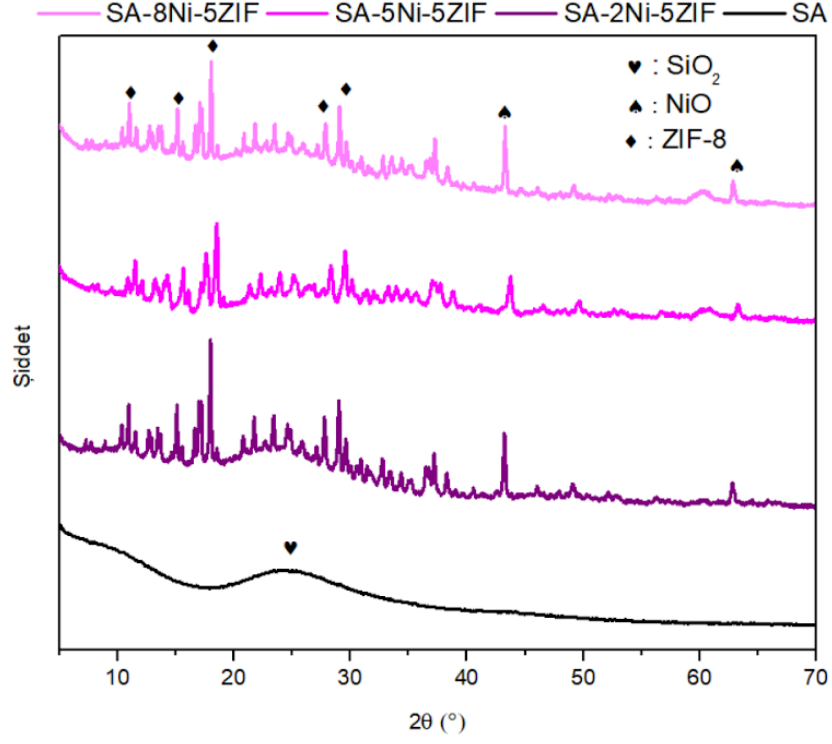


Şekil 6.19. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 15 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış FTIR Spektrumları

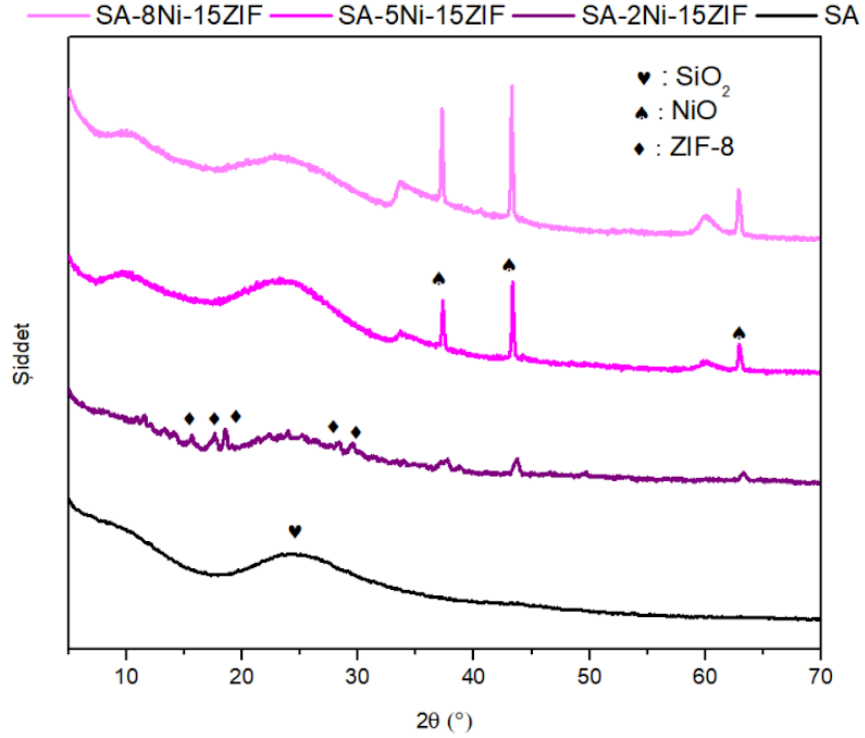
6.3.1.2. XRD

FTIR grafikleri ile benzer şekilde, Silika aerogel destekli katalizörlerin XRD kırınım desenleri Aerojel/ZIF-8 oranına göre gruplandırılmıştır. Şekil 6.20’de Nikel yüklü Aerojel/ZIF-8 oranı 5 olan katalizörlerin XRD kırınım desenleri sunulmuştur. Buna göre, 20-30° bandında görülen güçlü kambur, amorf silikanın varlığının göstergesidir (Tadjarodi vd., 2012). Katalizörlerde Nikelin varlığı 40-45° aralığında ve 60-65° aralığında saptanmış olan keskin NiO kristal pikinden anlaşılmaktadır. Hava ortamında kalsine edilmiş indirgenmemiş Nikel yüklü katalizörlerde Nikel, Nikel Oksit formunda görülebilir. Bu çalışma ile benzer şekilde 550 °C’de kalsine edilmiş Nikel yüklü aerogel sentezini gerçekleştiren Krompiec ve arkadaşları da XRD deseninde benzer kırılma açılarında Nikel Oksite ait pikler gözlemişlerdir (Krompiec vd., 2003). Sırasıyla 37, 43 ve 64°’lerde gözlenen Nikel Oksite ait piklerin Miller indisleri ile ifadesi (111), (200) ve (220)’a karşılık gelmektedir (Beach vd., 2009). ZIF-8’e ait karakteristik kristal yapısı XRD deseninde açıkça tüm katalizörlerde görülmektedir. Bu durum, silika temelli aerogel ile bir araya getirilmenin ZIF-8’in kristal yapısını etkilemediği şeklinde açıklanabilir. Benzer bir bulguya, Saeedirad ve arkadaşları 2018 tarihli araştırmalarında silika temelli SBA-15, MCM-41 ve UVM-7 desteğe ZIF-8 yüklemeleri sonucu ulaşımlardır (Saeedirad vd., 2018). ZIF-8’e ait piklerden belirgin ve şiddetli olarak görülenler 10,47; 14,50; 22,05; 26,50 ve 29,55° olarak belirlenmiştir (Samadi-Maybodi vd., 2023). Sonuçlar değerlendirildiğinde, ZIF-8 ve NiO’e ait en şiddetli pikler sırasıyla yaklaşık olarak 22,05; 43°’de görülmüş olup Scherrer Eşitliği ilgili fazları temsilen bu pikler dikkate alınarak uygulanmıştır. Silika amorf yapıda olduğu için kristal büyüklüğü hesaplamasına katılmamıştır.

Şekil 6.21’de Nikel yüklü Silika Aerojel/ZIF-8 oranı 15 olan katalizörlerin XRD kırınım desenlerine yer verilmiştir. Amorf Silika piki net olarak görülmektedir. Bu sette yer alan katalizörlerin ZIF-8 içeriği düşüktür. Bu nedenle, nikel ve silikaya ait pikler daha baskın olarak gözlenmiştir. Nikel içeriğinin %2 olduğu durumda şiddeti az da olsa ZIF-8 kristaline ait titreşimler gözlenmiştir. Bu desenler, Samadi-Maybodi ve arkadaşlarının 2023 tarihli yayın bulgularıyla uyumludur (Samadi-Maybodi vd., 2023). 37, 43 ve 64°’lerde gözlenen pikler ise Nikel Oksite aittir (Beach vd., 2009). Söz konusu piklerin şiddeti artan Nikel yüklemesine bağlı olarak bariz şekilde artış göstermiştir. Tez çalışması ile benzer olarak literatürde, Pirshahid ve arkadaşları çalışmalarında Silika ve Alümina destekli Nikel yüklü katalizörler sentezlemiş olup Nikel içeriğini %5’ten %20’ye arttırdıklarında Nikel Oksit piklerinin kristal boyutunun arttığını gözlemlemişlerdir (Pirshahid vd., 2023).



Şekil 6.20. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 5 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış XRD Desenleri



Şekil 6.21. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 15 iken Değişen Nikel Oranlarında Alınmış XRD Desenleri

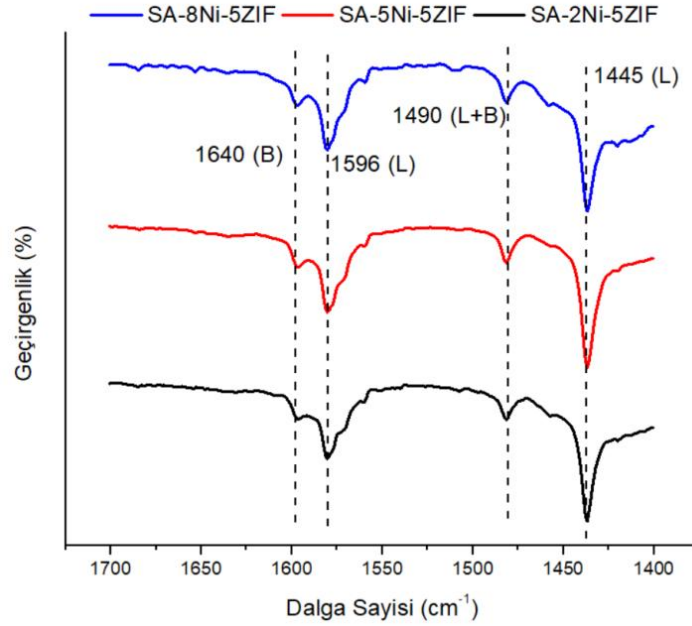
Silika aerojel destekli katalizörlerdeki ZIF-8 ve nikel oksite ait kristallerin kristalit boyutları Scherrer Eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu amaçla, ilgili kristallerin en şiddetli pikleri seçilmiştir. Bu pikler ZIF-8 ve nikel oksit için sırasıyla yaklaşık olarak $22,05^\circ$ ve $44,5^\circ$ şeklindedir. Tablo 6.8’de hesaplanmış verilere yer verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, silika aerojel destekli katalizörlerdeki Nikel Oksite ait kristal boyutunun 16-47 nm aralığında değişkenlik gösterdiği kaydedilmiştir. Aerojel/Zn oranı 15 olan, diğer katalizör setine göre nispeten az miktarda ZIF-8 içeren, katalizörler incelendiğinde nikel oksit kristal boyutunun kütlece nikel yükleme miktarındaki artışla yükseldiği gözlenmiştir. Rahmani ve arkadaşları kristal boyutunun metalin katalizördeki dağılımının bir ölçüsü olduğunu belirtmişlerdir (Rahmani vd., 2014). Buna göre, en iyi nikel oksit dağılımının nikel oksit kristal boyutu en küçük olan SA-2Ni-15ZIF katalizör ile elde edildiği görülmüştür. En küçük ZIF-8 kristal boyutuna sahip katalizör ise yine SA-2Ni-15ZIF olarak belirlenmiştir. Tüm silika aerojel destekli katalizörlerde ZIF-8 kafes yapısının kristal boyutuna bakıldığında, 25-56 nm aralığında seyretmekte olduğu gözlenmiştir. Literatür verisi incelendiğinde, metal yüklü ZIF-8 için ortalama kristal boyutunun 50-55 nm olduğu görülmüştür (Challagulla vd., 2020).

Tablo 6.8. Ni Yüklü Silika Aerojel/MOF Kompozitlerdeki Kristallerin Kristalit Boyutları

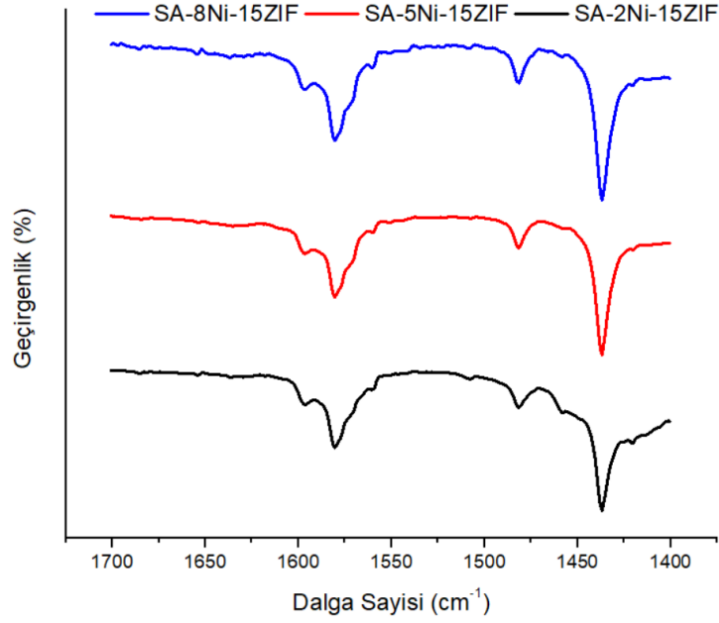
Katalizör	ZIF-8			NiO		
	2 θ ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	Boyut (nm)	2 θ ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	Boyut (nm)
SA	-	-	-	-	-	-
SA-2Ni-5ZIF	17,98	0,17	49,45	43,22	0,23	38,83
SA-5Ni-5ZIF	18,50	0,27	31,16	43,71	0,33	27,11
SA-8Ni-5ZIF	18,04	0,15	56,05	43,29	0,21	42,54
SA-2Ni-15ZIF	18,55	0,34	24,75	43,69	0,56	15,98
SA-5Ni-15ZIF	-	-	-	43,37	0,21	42,55
SA-8Ni-15ZIF	-	-	-	43,29	0,19	47,02

6.3.1.3.DRIFTS

Silika aerojel destekli katalizörlerin DRIFTS analizi sonucunda, katalizörlerin Brønsted ve Lewis asiditeleri belirlenmiştir. Şekil 6.22’de ve Şekil 6.23’te sunulduğu üzere, piridin adsorpsiyonu sonucunda çeşitli absorpsiyon pikleri oluşmuştur. 1640, 1596, 1490 ve 1445 dalga boylarındaki pikler, sırasıyla katalizörlerin Brønsted (B), Lewis (L), Lewis ve Brønsted (L+B) ve Lewis asit bölgelerini temsil etmektedir (Loveless vd., 2008). Tüm katalizörlerin asidik karakterde olduğu saptanmıştır. Katalizörlerde Nikel emdirme miktarının piklerin şiddetinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmiştir. Halkalı karbonat üretiminde katalizörün hem Brønsted hem de Lewis asiditesini bir arada içermesi reaksiyon mekanizmasının ilerleyişi açısından önem arz eder (Xiao vd., 2011). Lewis asitleri ve Lewis bazları elektron çifti paylaşırlar. Burada, Lewis asidi elektron çifti kabul eden, Lewis bazları ise elektron çifti sağlayan taraftır. Sentezlenen katalizörlerdeki, Zn^{+2} ve Ni^{+2} Lewis asidi görevi görür (Smith vd., 2022). Sentezlenen katalizörlerdeki Brønsted asiditesi ise, ZIF-8 yapısında bulunan imidazol liganddaki $-NH$ gruplarından kaynaklanmaktadır (Mao vd., 2023).



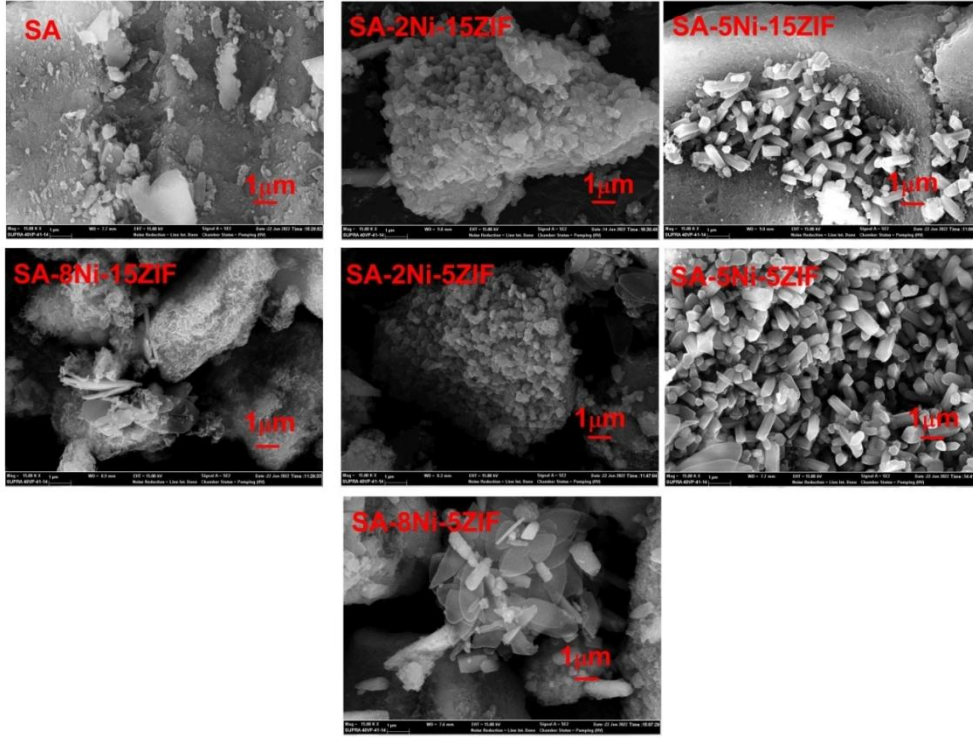
Şekil 6.22. Piridin Adsorplanmış SA-xNi-5ZIF (x: 2, 5, 8) Katalizörlerin DRIFTS Spectrumu



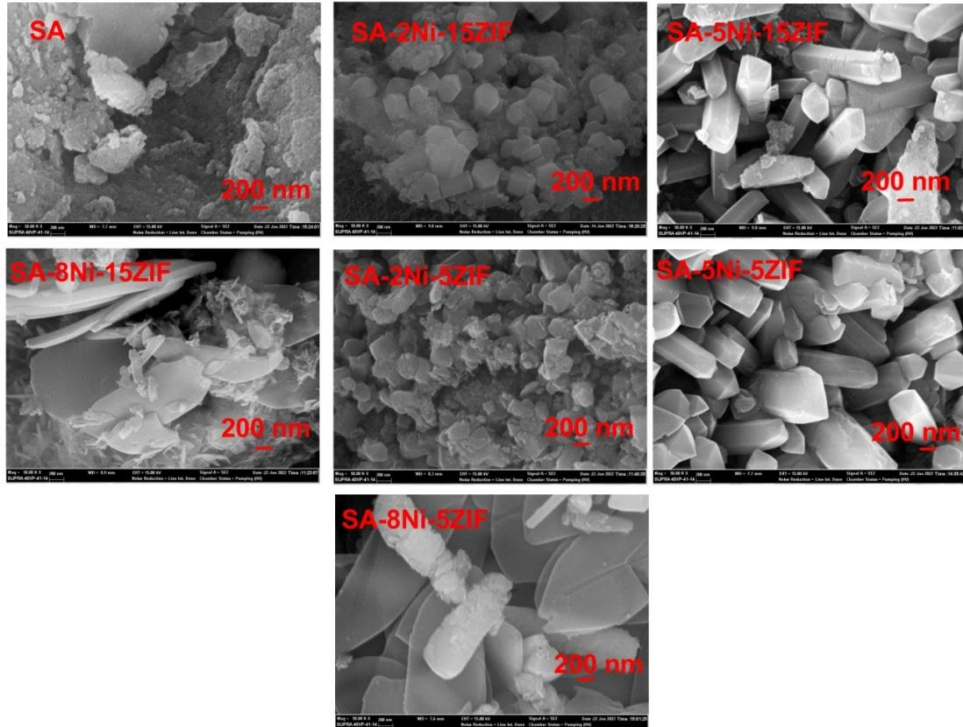
Şekil 6.23. Piridin Adsorplanmış SA-xNi-15ZIF (x: 2, 5, 8) Katalizörlerin DRIFTS Spectrumu

6.3.1.4.SEM-EDX

Sentezlenmiş olan silika aerogel destekli katalizörlerin SEM görüntüleri iki farklı büyütme oranında Şekil 6.24 ve Şekil 6.25'te sunulmuştur. Tez çalışmasında elde edilen saf silika aerogelin (SA) morfolojisi, literatürde Borzova ve arkadaşlarının yayınladığı çalışmadaki 500 °C'de kalsine edilmiş 80.000 büyütmede ticari silika aerogelin SEM görüntüsü bulgusu ile uyumludur. Tez çalışmasında, kalsinasyon sonrası silika aerogelin SEM görüntüsü alındığından, ısı maruziyeti sonucu parçacıkların bir araya gelmesi ve kümelenmesi gözlenmiştir. Bu durumun nedeni, gözenek duvarlarında çökme ve mikrogözenekliliğin azalması olarak açıklanabilir (Borzova vd., 2024). 15 ve 5 metal-yüklü aerogel/Zn oranına sahip katalizörlerin yapısı incelendiğinde, ZIF-8 kristallerinin açık bir şekilde tüm katalizörlerde varlığı tespit edilmiştir. Bu görüntüler, Tezerjani ve arkadaşlarının suda solvotermal metod ile sentezledikleri ZIF-8 görüntüleri ile örtüşmektedir (Tezerjani vd., 2021). Katalizörlerde Nikel içeriğinin %8'e arttırılmasıyla ZIF-8 kristallerinin prizma halinden taç yaprak formuna dönüştüğü gözlenmiştir. SA-5Ni-5ZIF ve SA-8Ni-5ZIF için kristal boyutları genişlikçe sırasıyla yaklaşık olarak 350 nm ve 750 nm olarak bulunmuştur. Literatürde benzer bir bulguya ulaşan, Shen ve arkadaşları Nikel ve Kobalt yüklemesinin ZIF-8 kristallerinin boyutu ve görüntüsünü etkileyebileceğini yayınlarında ifade etmişlerdir (Shen vd., 2020).



Şekil 6.24. Sentezlenmiş Silika Aerojel Destekli Katalizörlerin 15KX Büyütmede Elde Edilen SEM Görüntüleri



Şekil 6.25. Sentezlenmiş Silika Aerojel Destekli Katalizörlerin 50KX Büyütmede Elde Edilen SEM Görüntüleri

EDX analizi sonucu silika aerojel destekli katalizörlerin kütle ve atomca element yüzdeleri belirlenmiştir. Tablo 6.9’da EDX analiz sonuçları sunulmuştur. Tabloda görüldüğü üzere, saf silika aerojel yalnızca oksijen, karbon ve silisyum elementlerini içermektedir. EDX sonuçlarına göre, katalizöre yüklenmesi planlanan kütlece Nikel miktarına yaklaşık olarak ulaşılmıştır. Ayrıca katalizörlerdeki nikel içeriğinin artışıyla paralel olarak kütlece nikel miktarının artışı EDX sonuçlarında net olarak görülmektedir. Katalizörlerde azot ve karbon elementlerinin bulunmuş olması ZIF-8’in başarıyla sentezlendiğinin göstergesidir (Liu vd., 2015). Benzer miktarda Nikel yüklemesine sahip SA-8Ni-5ZIF ve SA-8Ni-15ZIF katalizörler karşılaştırıldığında daha fazla ZIF-8 yüklemesine sahip olması beklenen SA-8Ni-5ZIF katalizörün daha fazla miktarda Zn elementi içerdiği görülmüştür. Benzer bir durum SA-5Ni-5ZIF ve SA-5Ni-15ZIF kodlu katalizörler arasında da söz konusudur.

Tablo 6.9. Ni yüklü Silika Aerojel/MOF kompozitlerin elementel bileşimi

Katalizör	Kütlece Bileşim (%)						Atomca Bileşim (%)					
	C	O	Si	N	Zn	Ni	C	O	Si	N	Zn	Ni
SA-2Ni-15ZIF	63,2	9,3	0,8	11,6	15,1	0,1	75,9	8,4	0,4	11,9	3,3	0,0
SA-5Ni-15ZIF	65,0	21,5	2,9	1,4	4,5	4,7	76,2	18,9	1,4	1,4	1,0	1,1
SA-8Ni-15ZIF	59,6	23,8	3,3	2,2	5,3	5,8	71,9	21,6	1,7	2,2	1,2	1,4
SA-2Ni-5ZIF	68,2	7,8	0,4	12,3	11,0	0,3	78,5	6,7	0,2	12,2	2,3	0,1
SA-5Ni-5ZIF	55,3	12,7	1,4	15,2	14,4	1,1	68,0	11,7	0,7	16,1	3,3	0,3
SA-8Ni-5ZIF	34,3	14,4	5,9	9,0	25,7	10,7	55,1	17,4	4,1	12,3	7,6	3,5
SA	12,6	39,8	47,6	-	-	-	20,0	47,6	32,4	-	-	-

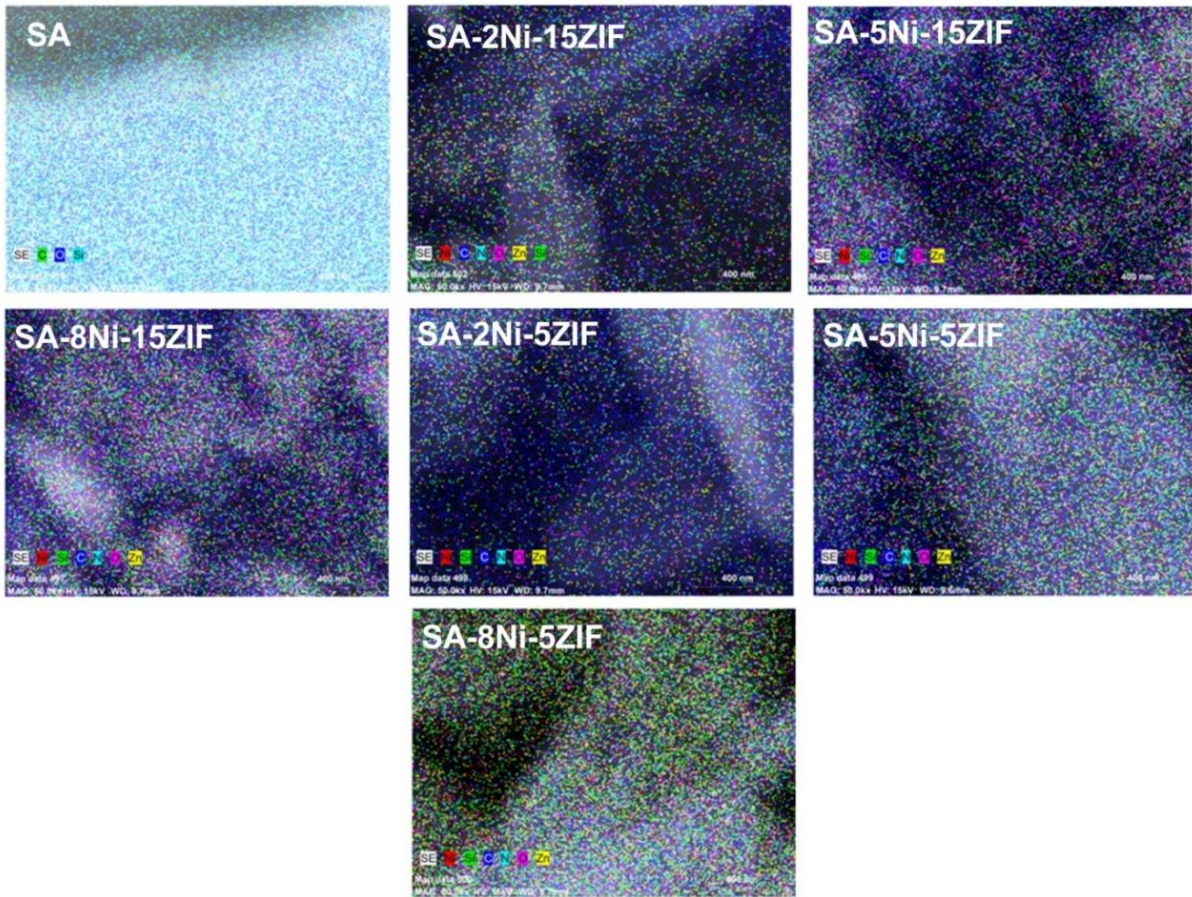
6.3.1.5.MAPPING

Kalsine edilmiş silika aerojel/MOF katalizörlerin mapping sonuçları Şekil 6.26’da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere Si, C ve O atomları aerojel yapısında düzgün bir dağılım göstermektedir. Ayrıca tüm silika aerojel destekli katalizörler içinse Ni ve Zn atomlarının dağılımının homojen olduğu yorumu yapılmıştır.

6.3.1.6.N₂ adsorpsiyon-desorpsiyonu

Silika aerojel destekli katalizörlerin, BET Yüzey Alanı, Gözenek Hacmi ve Ortalama Gözenek Çapı değerleri Tablo 6.10’da sunulmuştur. Tablo incelendiğinde, katalizörlerin BET Yüzey Alanlarının yaklaşık olarak 130 ve 220 m²/g aralığında değiştiği görülebilir. Silika aerojel desteğin tek başına BET yüzey alanı oldukça yüksek bulunmuştur (768,3 m²/g). Literatürde, Li ve arkadaşlarının atmosferik basınçta kurutulmuş yüzey modifikasyonlu/modifikasyonsuz TEOS temelli silika arojellerin yapısını karşılaştırdıkları çalışmada, bu çalışmadaki gibi yüzey modifikasyonsuz iki aşamalı asit-baz yöntemiyle yaklaşık 530 m²/g yüzey alanına ulaşıldığı görülmüştür. Bu durumda gözenek hacmi ve çapı

değerlerini sırasıyla $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $2,22 \text{ nm}$ olarak bulmuşlardır (Li vd., 2015b). Bu durumda, tez çalışmasında sentezlenen silika aerojelin yüzey alanı ve gözenek özellikleri literatüre göre daha yüksektir denilebilir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, ZIF-8 ve Nikel yüklemesinin silika aerojelin BET yüzey alanı ve gözenek hacmini azalttığı görülmüştür. Bu durum, literatür verisiyle örtüşmektedir. Daneshmand-Jahromi ve arkadaşları, çalışmalarında silika aerojelin yapısal özelliklerine metal yüklemenin ve kalsinasyonun etkisini incelemişlerdir. Sonuçta metal yüklemenin ve ısıl etkinin aeojel yüzey alanını ve gözenek hacmini düşürdüğünü belirlemişlerdir (Daneshmand-Jahromi vd., 2021). Ayrıca, tez çalışması kapsamında, aerojele metal emdirme öncesi ve sonrasında olmak üzere iki defa kalsinasyon prosedürü uygulanmış olması yüzey alanındaki düşüşü açıklar niteliktedir. Normal şartlarda MOFların aerojelden daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle artan MOF yüklemesinin kompozitin yüzey alanını arttırması beklenir. Ancak, aşırı miktarda MOF yüklemesinde, MOFlar bir araya gelerek gözenek kanallarının tıkanmasına sebebiyet verebilir (Peng vd., 2022).. Bu nedenle aerojel yüzey alanında tez çalışmadaki gibi düşüşler meydana gelebilir.



Şekil 6.26. Sentezlenmiş Silika Aerojel Destekli Katalizörlerin Mapping Görüntüleri

Tablo 6.10. Kalsine Edilmiş Silika Aerojel Destekli Katalizörlerin 77 K’deN₂ Adsorpsiyon Sonuçları

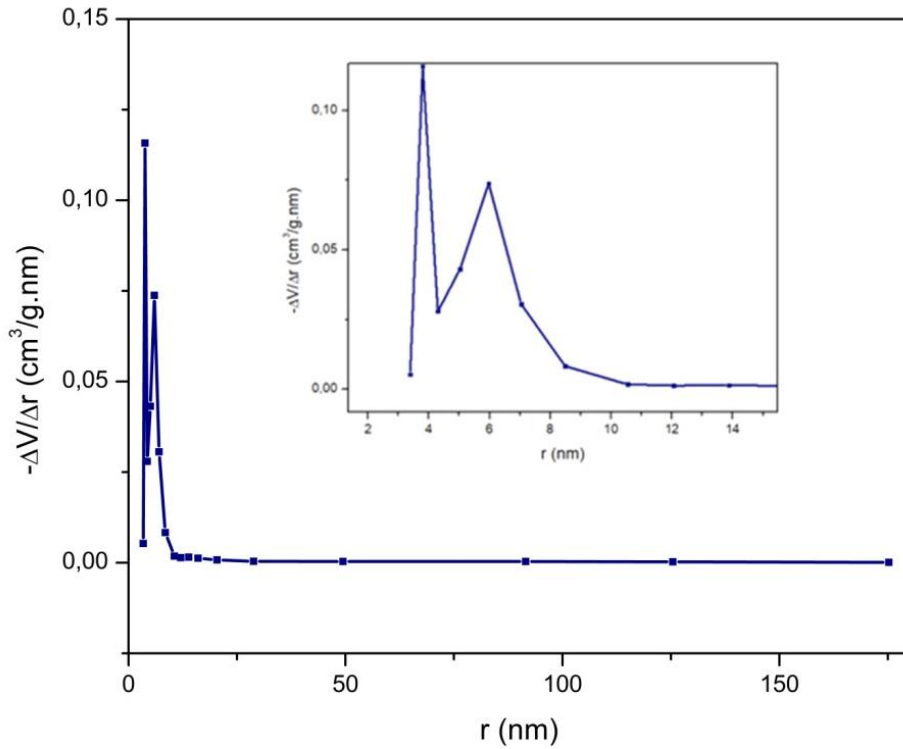
Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi* (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Çapı* (nm)
SA	768,3	0,524	2,29
SA-2Ni-5ZIF	173,5	0,112	2,20
SA-5Ni-5ZIF	175,0	0,115	2,25
SA-8Ni-5ZIF	133,2	0,085	2,18
SA-2Ni-15ZIF	165,3	0,104	2,13
SA-5Ni-15ZIF	185,7	0,120	2,20
SA-8Ni-15ZIF	222,6	0,143	2,19

* Bu değerler, desorpsiyon izoterminden yararlanılarak BJH metodu ile hesaplanmıştır.

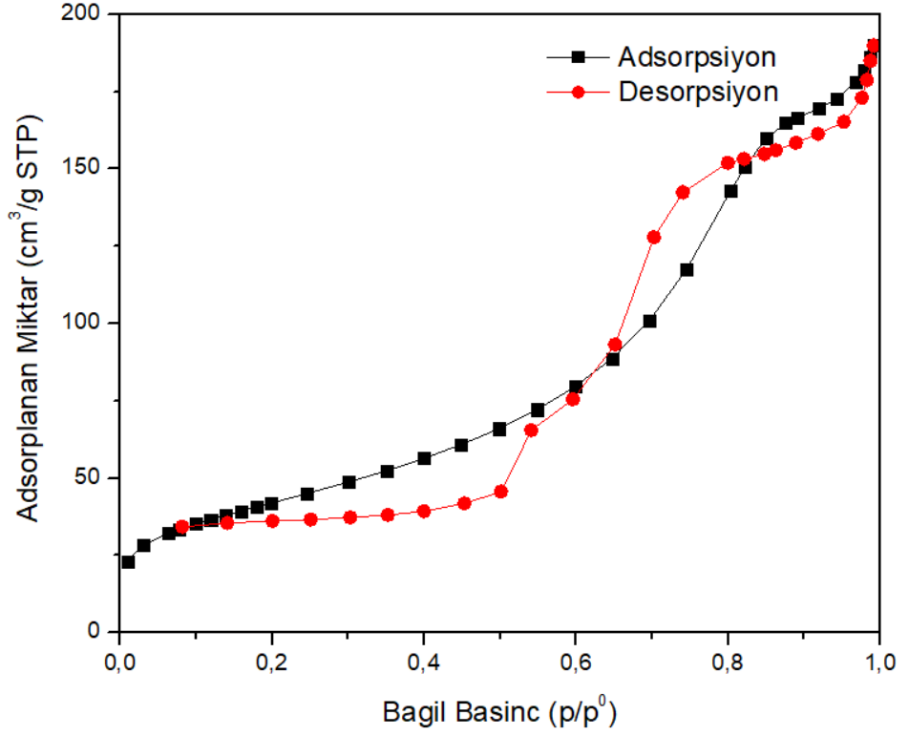
Düşük MOF yüklemelerinde (aerojel/Zn oranı 15 iken), katalizörlerin yüzey alanı, Nikel yüklemesinin kütlece %2’den 8’e çıkarılmasıyla artma eğilimindedir. Literatür incelendiğinde, bu bulgunun metal-yüklü MOF malzemelerin davranışıyla uyumlu olduğu görülmüştür (Aykut vd., 2023). Gözenek boyutları incelendiğinde, tüm katalizörlerin mezogözenekli olduğu sonucuna varılmıştır (2<d<50 nm) (Wiyaja vd., 2024). Silika aerojel destekli katalizörler arasında en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi, 15 metal-yüklü aerojel/ZIF oranına sahip olan SA-8Ni-15ZIF katalizör ile elde edilmiştir. Benzer metal yükleme oranına sahip ancak farklı aerojel/ZIF oranı içeren katalizörler kıyaslandığında ise, düşük ZIF-8 yüklemesi içeren katalizörlerin daha yüksek yüzey alanı verdiği gözlenmiştir. Benzer bir bulguyla, Ramasubbu ve çalışma arkadaşları TiO₂ aerojеле Ni-MOF yüklemeleriyle karşılaşmışlardır. Bu durumun nedeni ise, MOF’un aerojel gözeneklerinde hapsedilmiş olmasıdır (Ramasubbu vd., 2019). Böylece, katalizördeki MOF miktarının artışı, BET yüzey alanında azalmaya neden olmuştur. Örneğin, SA-8Ni-15ZIF 222,6 m²/g aynı yükleme oranında Nikel içeren SA-8Ni-5ZIF 133,2 m²/g yüzey alanına sahiptir.

Sentezlenmiş ZIF-8 ve nikel-yüklü alümina aerojel katalizörlerden biri için alınmış olan gözenek boyutu dağılımı ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 6.27 ve Şekil 6.28’de gösterilmiştir. Gözenek boyutu dağılımı katalizörün BJH desorpsiyon analizi verilerine dayanarak literatürde Meyer ve Klobes’un çalışmalarında olduğu gibi diferansiyel modelde çizilmiştir (Meyer ve Klobes, 1999). IUPAC sınıflandırmasına göre, 2-50 nm boyutundaki gözenekler mezo, 50 nm’nin üzerindeki gözenekler makro ve 2 nm’nin altındaki gözenekler mikro olarak tanımlanır (Wouters vd., 2016). Buna göre, gözenek boyutu dağılımı incelendiğinde tez çalışması neticesinde, literatürde Ramasubbu ve arkadaşlarının sentezledikleri TiO₂ aerojel ve Cu-BTC MOF kompozit ile benzer bir yapıya ulaşıldığı gözlenmiştir (Ramasubbu vd., 2017). Doktora çalışmasında, gözenek boyutu dağılımı iki ayrı noktada pik vermiştir; 3-4 nm aralığındaki dar gözenek boyutu dağılımının ZIF-8, 4-8 nm

aralığındaki geniş dağılımın ise silika aerojel kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi de katalizörün farklı gözenek tipleri bir arada içeren bir yapı olduğunu doğrular niteliktedir. Katalizör izoterminin IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV model ile uyum sağladığı görülmüştür. Tip IV model, mezogözenekli malzemelere ait bir izotermdir. Bunun yanı sıra, 0,60 ve 0,80 p/p⁰ değer aralığında histerizisin H2 tipinde olduğu belirlenmiştir (Sing vd., 1985). Birden fazla histerizis görülmesi ise literatür verisiyle karşılaştırıldığında çok bileşenli katalizörler için normaldir. Furtado ve arkadaşları yayınladıkları çalışmada CuBTC tipi MOF ile MCM-41 tipi silikayı bir araya getirdiklerinde bu çalışma ile benzer azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini elde etmişlerdir (Furtado vd., 2011). Wu ve arkadaşları MOF alginat aerojel kompozit için benzer şekilde birden fazla histerizis içeren azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde etmişlerdir (Wu vd., 2020).



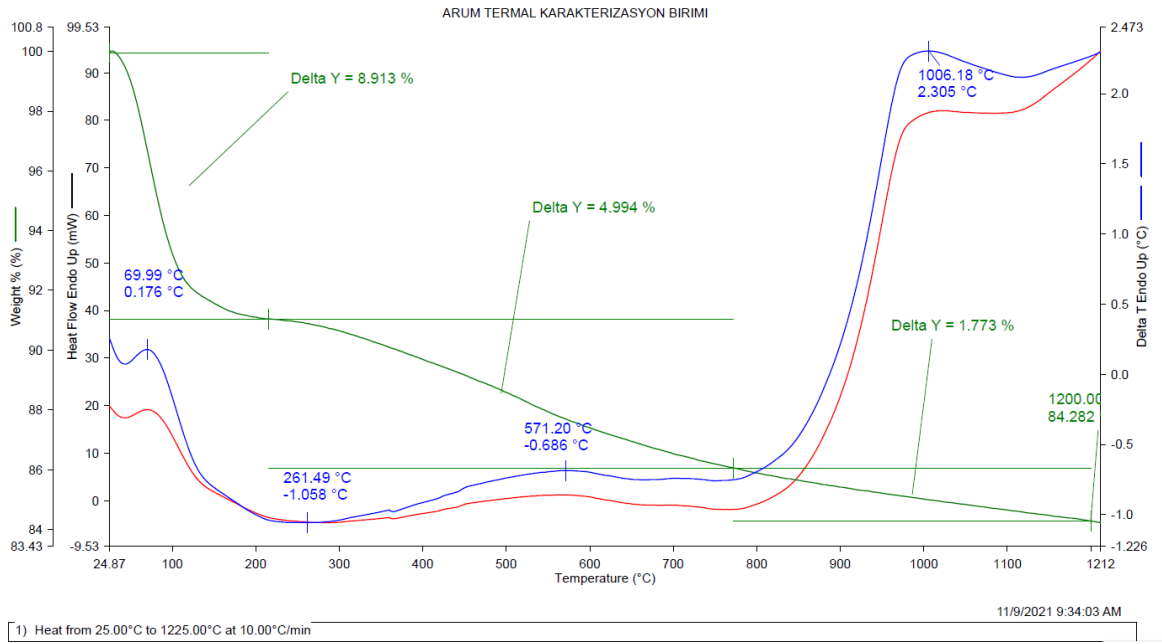
Şekil 6.27. SA-5Ni-5ZIF Katalizör için BJH Desorpsiyon Analizinden Alınan Gözenek Boyutu Dağılımı



Şekil 6.28. SA-5Ni-5ZIF Katalizör için Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

6.3.1.7.TGA-DSC

Sentezlenen silika aerojel desteğin kalsinasyon öncesi TGA-DSC grafiği Şekil 6.29'da sunulmuştur. Buna göre, silika arojelin TG eğrisi 3 kademelidir. İlk aşamada, oda sıcaklığından yaklaşık olarak 250 °C'ye kadar %9'luk kütle kaybı yaşanmıştır. Bu kaybın nedeni, fiziksel olarak aerojele adsorplanmış su ve aerojel gözeneklerindeki atık organik bileşenlerin buharlaşmasıdır. İkinci aşamada, yaklaşık olarak 250 °C'den 800 °C'ye kadar %5'lik kütle kaybı oluşmuştur. Bu durumun nedeni ise, 570 °C'de pik veren DSC eğrisinden de anlaşılacağı gibi endotermik bir durum olup aerojel gözeneklerinde metil gruplarının hidroksil gruplarına oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. 800°C'ye kadar metil gruplarının oksidasyonu ve yeni oluşmuş hidroksil grupları arasındaki dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonları devam etmekte olduğundan kütle kaybı sürmektedir. Son aşamada, 800-1200 °C aralığında, %2'lik kütle kaybı gözlenmiştir. Bu kütle kaybı ise, komşu hidroksil grupları arasında devam eden dehidrasyon kondenzasyon reaksiyonlarıdır. Toplamda yaklaşık %16 kütle kaybı yaşanmış olup bu durum TEOS temelli katalizörler için literatür verisiyle uyumludur (Gao vd., 2024).



Şekil 6.29. Silika Aerojel için TG-DSC Eğrisi

6.3.2. Katalitik aktivite belirleme çalışmaları

Silika aerojel destekli katalizörler için sırasıyla, Sıcaklık (100, 150, 200 °C), Gliserol/Eş-reaktant oranı (Gliserol/Propilen Oksit: 0,25, 0,5, 0,75 mol/mol), Katalizör miktarı (% 2, 5, 8 g katalizör/g gliserol), Katalizördeki Nikel içeriği (% 2, 5, 8 g Nikel/g Ni yüklü Silika aerojel), Katalizördeki ZIF-8 içeriği (5 ve 15 g Ni yüklü Silika Aerojel/g Zn) parametreleri test edilmiş olup sonuçlar ilerleyen başlıklar altında değerlendirilmiştir. Alınan tüm GC verileri ve buna dayanan aktivite değerleri Ek-4’de sunulmuştur.

6.3.2.1. Sıcaklık etkisi

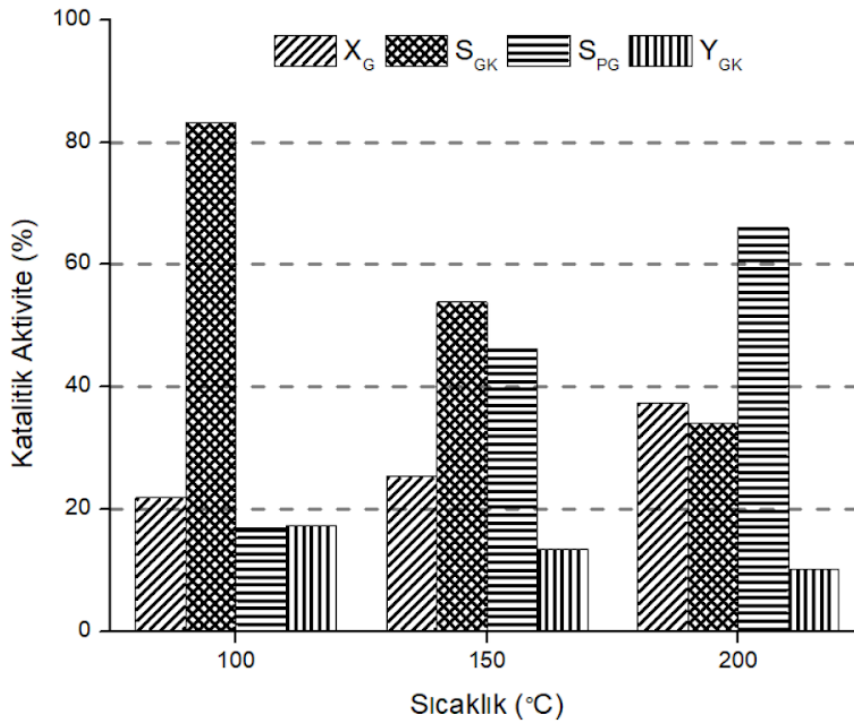
Silika Aerojel destekli katalizörün değişen sıcaklık ile aktivitesindeki değişim Şekil 6.30’da gösterilmiştir. Genel olarak, çalışılan sıcaklık aralığında gliserol dönüşümünün %20-40 aralığında değiştiği saptanmıştır. Bu durumda, gliserol karbonat seçiciliği ve verimi için ise yaklaşık olarak sırasıyla %40-80 ve %10-20 aralığında kaydedilmiştir. Bu çalışmada ulaşılan maksimum seçicilik, verim ve dönüşüm değerleri ise sırasıyla %83,2, 17,3 ve 37,3’tür.

Literatürde silika temelli katalizör ile ulaşılan maksimum seçicilik, verim ve dönüşüm değerleri sırasıyla %40, 12, 35 olarak bulunmuştur (Gao vd., 2023). Bu durumda, tez çalışmasında kullanılan SA-5Ni-15ZIF katalizör ile literatüre kıyasla Gliserol karbonat seçiciliğinde belirgin, diğer değerlerde bir miktar artış saptandığı ortaya çıkmıştır.

Tez çalışmasında, gliserol karbonat seçiciliği ve veriminde artan sıcaklık ile bir azalma söz konusudur. Gliserol dönüşümü ise bu durumla ters orantılı olarak artan sıcaklık ile artış eğilimindedir.

Literatürde Gao ve arkadaşlarının ETS-10 destekli katalizör ile yürüttükleri çalışmalarında, sıcaklığın 170 °C'den 200 °C'ye çıkarılması gliserol dönüşümünde artışa gliserol karbonat seçicilik ve veriminde ise azalışa neden olmuştur. Sıcaklığın artışıyla gliserol dönüşümünün yükselmesi tipik bir ekzotermik reaksiyona işaret eder. Aksine, sıcaklığın artışı ile düşen gliserol karbonat seçiciliği ise yan ürün propilen glikol oluşumu ve gliserol karbonatın parçalanması ile alakalıdır (Gao vd., 2023).

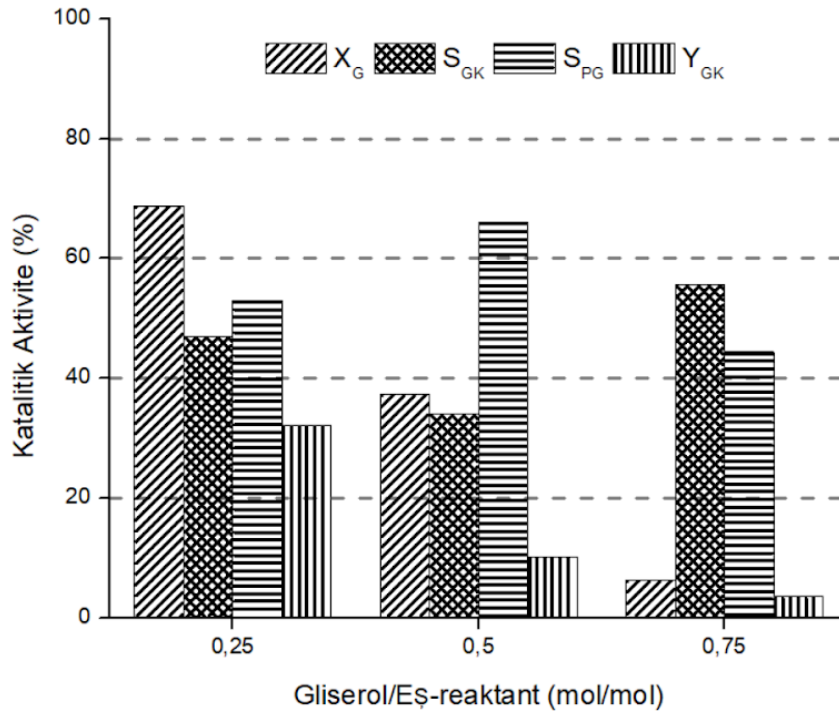
En yüksek gliserol dönüşümü 200°C'de kaydedildiğinden SA-5Ni-15ZIF katalizörle tez çalışması kapsamında yürütülen parametrik çalışmalara 200°C'de devam edilmiştir.



Şekil 6.30. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Sıcaklık ile Aktivitesinin Değişimi

(Reaksiyon koşulları: 10 mL gliserol, gliserol/propilen oksit molar oranı 0,5, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 2 saat, SA-5Ni-15ZIF katalizör, %2 wt. katalizör)

6.3.2.2. Gliserol/Eş-reaktant oranının etkisi



Şekil 6.31. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Gliserol/Eş-reaktant Oranı ile Aktivitesinin Değişimi

(Reaksiyon koşulları: 10 mL gliserol, 200 °C, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 2 saat, SA-5Ni-15ZIF katalizör, %2 wt. katalizör)

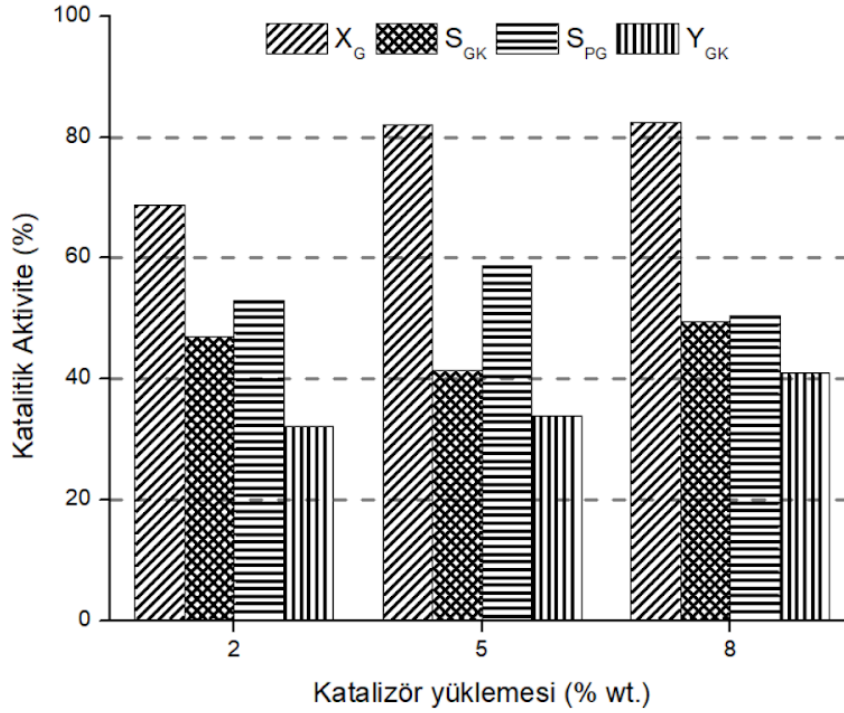
Gliserolün karbonilasyonunda kullanılan eş-reaktant oranının katalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi, propilen oksit eş-reaktant ile SA-5Ni-15ZIF katalizör için yapılmış olup sonuçlar Şekil 6.31’de sunulmuştur. Buna göre, beslemedeki gliserol miktarındaki artışın, alümina aerojel destekli katalizörler için de geçerli olduğu gibi, gliserol dönüşümü (%66,8’den 6,3’e) ve gliserol karbonat verimini (%32,2’den 3,5’a) azalttığı gözlenmiştir. Bu durumda, gliserol karbonat verimi ve gliserol dönüşümünün beslemenin molar oranına ciddi miktarda bağlı olduğu söylenebilir.

Bu durumun nedeni, tıpkı alümina aerojel destekli katalizörlerde olduğu gibi, propilen karbonat ve gliserol arasındaki transesterifikasyon tepkimesinin denge reaksiyonu olması ve propilen oksitin aşırısının hem reaksiyon çözücüsü hem reaktant olarak hareket edip dengeyi istenen ürün olan gliserol karbonat lehine çevirmesi olarak açıklanabilir. Literatürde Wu ve arkadaşları dimetil karbonat ve gliserolün transesterifikasyonu ile gliserol karbonat sentezinde

bu çalışma ile benzer gliserol/ eş-reaktant molar oranında (0,33) kalsiyum silikat katalizörle yaklaşık olarak %60 gliserol dönüşümüne ulaşmışlardır (Wu vd., 2024).

Gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat verimi için çalışılan koşullarda 0,25 besleme oranı en yüksek değeri vermiş olup SA-5Ni-15ZIF katalizörle ilerleyen parametrik çalışmalar bu koşullarda sürdürülmüştür.

6.3.2.3.Katalizör miktarının etkisi



Şekil 6.32. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Katalizör Miktarı ile Aktivitesinin Değişimi

(Reaksiyon koşulları: 10 mL gliserol, gliserol/propilen oksit molar oranı: 0,25, 200 °C, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 2 saat, SA-5Ni-15ZIF katalizör)

Gliserolün propilen oksit varlığında gliserol karbonata dönüşüm reaksiyonuna katalizör yüklemesinin etkisi Şekil 6.32’de sunulmuştur. Buna göre, artan katalizör yüklemesiyle gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat veriminde bir yükselme olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Önceki parametrik çalışmalar %2 katalizör yüklemesiyle yürütülmüş olduğundan maksimum dönüşüm değeri %60 civarında seyretmektedir. Ancak katalizör yüklemesindeki artış bu değeri %80’in üzerine çıkarmıştır.

Tıpkı alümina destekli katalizörlerde olduğu gibi, bu durum beklenen bir sonuçtur. Artan katalizör miktarı ile ortamdaki asidik ve bazik bölge sayısı artar, bu sayede gliserol ve propilen karbonattan gliserol karbonat oluşumu kolaylaşır (Kondawar vd., 2017).

Gliserol karbonat seçicilik değerinde keskin bir artış ya da azalış olduğu söylenemez. Bu durumun sebebi tez çalışmasında temel alınan seçicilik tanımı ile ilgilidir. Tez çalışması kapsamında seçicilik tanımı istenen ürünün tüm ürünlere oranı şeklinde tanımlanmıştır. Tüm ürünlerin propilen glikol ve gliserol karbonattan ibaret olduğu varsayılmıştır. Ancak propilen oksit varlığında yürütülen deneylerin bir kısmının kromatogramları incelendiğinde 2,66 ve 2,82 dk civarında alikonma sürelerinde büyüklüğü az miktarda da olsa pikler görülmüştür.

Söz konusu piklerin propilen oksitin, çözücü metanol ile meydana getirdiği, propilen glikolün birincil ve ikincil alkil eterlerine ait olduğu düşünülmektedir (Timofeeva vd., 2011).

En yüksek gliserol dönüşümü (%82,5) ve gliserol karbonat verimi (%40,9) gliserolün kütlece yüzde 8'i kadar katalizör yüklemesi ile alındığından tüm silika aerojel destekli katalizörlerin testi bu miktarda katalizör yüklemesiyle gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar ilerleyen bölümde verilmiştir.

6.3.2.4.Katalizör türünün etkisi

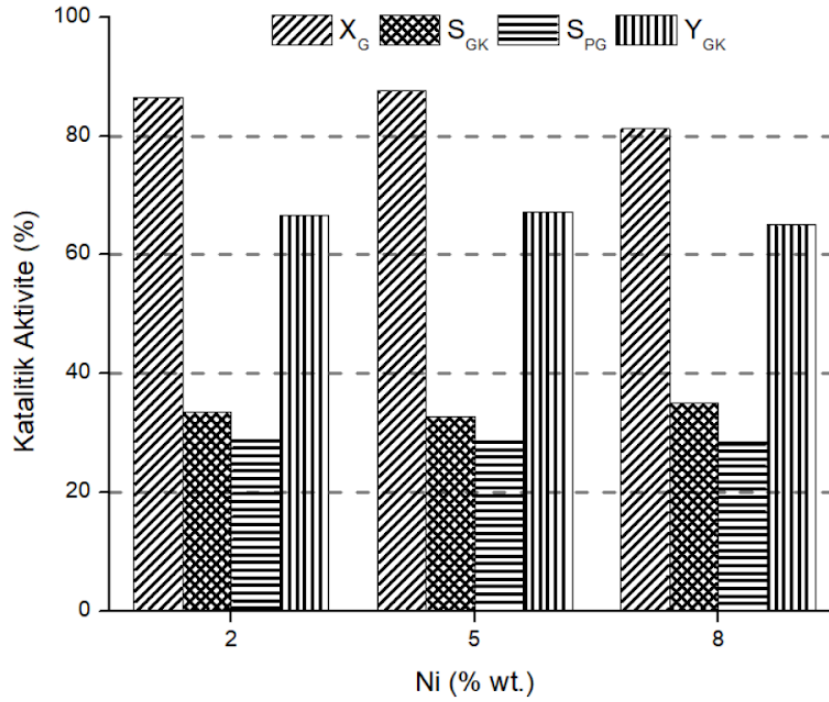
Tez çalışmasında 6 farklı silika destekli katalizör ile çalışılmıştır. Bunlar, Nikel yüklü destek/ZIF-8 oranına (5 ve 15) göre iki gruba ayrılmıştır. Önceki bölümlerde, sıcaklık, besleme oranı, katalizör miktarı değişkenlerinin SA-5Ni-15ZIF katalizörünün aktivitesine olan etkileri değerlendirilmiştir. Bu doğrultuda en uygun katalitik koşullarda (en yüksek gliserol dönüşümünü sağlayan koşullarda) tüm katalizörlerin performansı bu bölümde incelenecektir.

Şekil 6.33'te, Ni yüklü Silika Aerojel/Zn içerikli ZIF-8 kütlece oranı 5 olan katalizörlerin (SA-2Ni-5ZIF, SA-5Ni-5ZIF, SA-8Ni-5ZIF) aktivite sonuçlarına yer verilmiştir. Buna göre, söz konusu katalizör setinde tüm Nikel yükleme oranlarında %80'in üzerinde gliserol dönüşümü, %60'ın üzerinde gliserol karbonat verimi ve %30'un üzerinde gliserol karbonat seçiciliği elde edilmiştir. Bu setteki katalizörler arasında en yüksek gliserol dönüşümü ve gliserol karbonat verimine sırasıyla %87,7 ve 67,3 olarak SA-5Ni-5ZIF katalizör ile ulaşılmıştır.

Katalizöre Nikel yüklemesinin %5'in üzerine çıkarılmasıyla gözlenen gliserol dönüşümündeki düşüşün nedeninin aşırı metal yükleme durumunda, metalin büyük

parçacıklar oluşturması ve metal parçacıkların katalizör yüzeyindeki dağılımının düşmesi olarak düşünülmektedir (Suthagar vd., 2018).

Ayrıca bu setteki katalizörlerde ZIF-8 içeriği yüksektir. Bilindiği gibi ZIF-8 kafes yapısına sahiptir. Artan metal yüklemesi ZIF-8'in kafes yapısındaki aktif gözenekleri tıkamış olabilir (Arora vd., 2020).



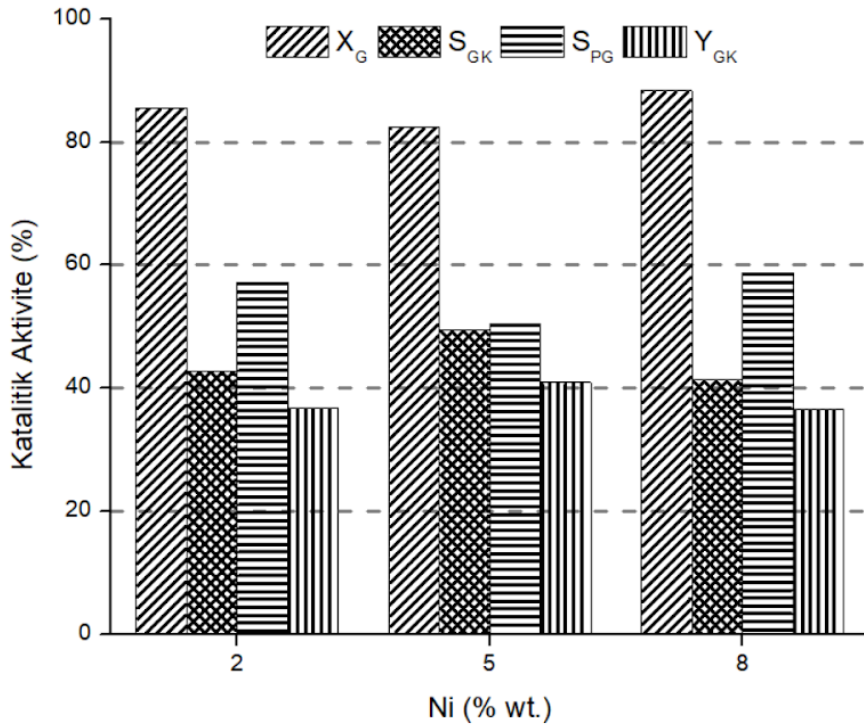
Şekil 6.33. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 5 iken Ni İçeriği ile Aktivitesinin Değişimi

(Reaksiyon koşulları: 10 mL gliserol, gliserol/propilen oksit molar oranı: 0,25, 200 °C, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 2 saat, %8 wt. katalizör)

Ni yüklü Silika Aerojel/ZIF-8 kütlece oranı 15 olan katalizörlerin (SA-2Ni-15ZIF, SA-5Ni-15ZIF, SA-8Ni-15ZIF) aktivite sonuçları Şekil 6.34'te sunulmuştur. Bu setteki katalizörler ile ulaşılan gliserol dönüşümü tıpkı Nikel Yüklü Silika Aerojel/ZIF-8 kütlece oranı 5 olan setteki katalizörlerde olduğu gibi %80'in üzerinde seyretmektedir. Gliserol karbonat seçiciliği ise önceki sete göre yüksek saptanmış olup %40'ın üzerindedir. Gliserol karbonat verimi ise önceki katalizör setine göre düşük kalmış olup %35'in üzerinde bulunmuştur. Genel anlamda incelendiğinde silika aerojel destekli katalizörlerdeki ZIF-8 içeriğinin düşürülmesinin, gliserol karbonat veriminde neredeyse yarı yarıya bir düşüşe sebebiyet verdiği söylenebilir. Bu katalizör setinde en yüksek gliserol karbonat seçiciliği ve

verimi SA-5Ni-15ZIF katalizör ile alınmış olup değerleri sırasıyla %49,5 ve 40,9 olarak kaydedilmiştir. En yüksek gliserol dönüşümü ise SA-8Ni-15ZIF katalizör ile %88,4 olarak bulunmuştur.

Argüello ve arkadaşları, tıpkı bu çalışmada olduğu gibi, sabit sıcaklıkta Zn miktarına bağlı olarak gliserol karbonat üretimini incelemişlerdir, araştırmalarında dönüşümde artan metal içeriğiyle düzenli bir artış yakalayamamış olup hafif sapmalar gözlemişlerdir. Yüksek dönüşüm karşısında edinilen düşük gliserol karbonat seçiciliğinin ise yan ürün oluşumundan kaynaklandığını belirtmişlerdir (Argüello vd., 2024).



Şekil 6.34. Silika Aerojel Destekli Katalizörün Aerojel/Zn Oranı 15 iken Ni İçeriği ile Aktivitesinin Değişimi

(Reaksiyon koşulları: 10 mL gliserol, gliserol/propilen oksit molar oranı: 0,25, 200 °C, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 2 saat, %8 wt. katalizör)

6.3.2.5. Elde edilen sonuçların literatür ile karşılaştırılması

Propilen oksit eş-reaktant varlığında, gliserol/eş-reaktant molar oranı 0,25 iken 200 °C, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, kütlece %8 katalizör yüklemesi ile 2 saat boyunca yürütülen reaksiyon sonucunda en yüksek aktiviteyi sergileyen silika destekli katalizör SA-5Ni-5ZIF (%32,7 gliserol karbonat seçiciliği ve %67,3 gliserol karbonat verimi) olarak saptanmıştır.

Tablo 6.11. Literatürdeki Gliserol ve CO₂'ten Gliserol Karbonat Sentezi için Propilen Oksitin Eş-reaktant Olarak Kullanıldığı Katalitik Sistemler

Reaksiyon Koşulları	Katalizör	X _G (%)	Y _{GK} (%)	Kaynak
Gliserol/Eş-Reaktant Molar Oranı: 0,25 Katalizör Yükleme: %8 CO ₂ Başlangıç Basıncı: 7 bar Reaksiyon Sıcaklığı: 200 °C Reaksiyon Süresi: 2 sa	SA-5Ni-5ZIF	87,7	67,3	Bu çalışma
Gliserol/Eş-Reaktant Molar Oranı: 0,25 Katalizör Yükleme: %9 CO ₂ Başlangıç Basıncı: 20 bar Reaksiyon Sıcaklığı: 140 °C Reaksiyon Süresi: 4 sa.	MgO, hafif	80,0	18,0	(Shen vd., 2023)
Gliserol/Eş-Reaktant Molar Oranı: 0,5 Katalizör Yükleme: %3 CO ₂ Başlangıç basıncı: 20 bar Reaksiyon Sıcaklığı: 115 °C Reaksiyon Süresi: 1,5 h	KI	79,0	77,0	(Ma vd., 2012)
Gliserol/Eş-Reaktant Molar Oranı: 0,25 Katalizör Yükleme: % 10 CO ₂ Başlangıç Basıncı: 20 bar Reaksiyon Sıcaklığı: 100 °C Reaksiyon Süresi: 6 sa.	DBU temelli iyonik sıvı	92,0	90,0	(Luo vd., 2024)
Gliserol/Eş-Reaktant Molar Oranı: 0,25 Katalizör Yükleme: % 4 CO ₂ Başlangıç Basıncı: 20 bar Reaksiyon Sıcaklığı: 100 °C Reaksiyon Süresi: 4 sa.	DVB temelli iyonik sıvı	82,0	81,0	(Song vd., 2018)

Tablo 6.4'teki verilerle karşılaştırıldığında, silika aerojel desteğin alümina aerojel desteğe kıyasla çok daha başarılı performans sergilediği görülmektedir. Literatürde gliserolün karbonilasyonu reaksiyonunda gliserol karbonat verim değerinin yüksek tutulması için araştırmacılar özellikle çaba göstermektedir. Bu değeri arttırmada, uygun katalizör yükleme miktarı, katalizör türü, katalizör asiditesi, sıcaklık ve eş-reaktant seçimi önem taşır (Lukato vd., 2021). Dolayısıyla bu çalışmada, verim değerini en yüksek olarak sağlayan katalizör en iyi performans sergileyen katalizör olarak seçilmiştir. Tablo 6.11'de bu çalışma kapsamında sentezlenmiş silika aerojel destekli ZIF-8 ve Ni yüklü katalizörün gliserolün propilen oksit varlığında karbonilasyonu ile gliserol karbonat sentezindeki performansı ile literatürde aynı

reaksiyonda kullanılmış diğer katalizörlerin performanslarının karşılaştırılması gösterilmektedir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak benzer aktivite sonuçlarına ulaşıldığı görülmüştür. Heterojen sistemlere (KI, MgO) ve bazı iyonik sıvılara göre daha yüksek gliserol dönüşümüne ulaşılmıştır. Homojen nitelikli katalizörlerin, literatürde ve bu çalışmada kullanılan heterojen nitelikli katalizörlere göre daha yüksek verim değeri sergilediği açıktır. Ancak homojen nitelikli katalizörlerin reaksiyon sonrası reaksiyon karışımından ayrılmasının yarattığı zorluklar araştırmacıları ağırlıklı olarak heterojen katalizörler sentezlemeye yöneltmektedir (Hu vd., 2021a). Bunun yanı sıra, bu çalışmada sentezlenen silika aerjel destekli katalizörle, literatürde Propilen oksitin eş-reaktant olarak kullanıldığı diğer çalışmalara göre daha düşük CO₂ basıncında yüksek aktivite alınmış olması da dikkate değer bir noktadır. Bu durumun nedeni katalizörün içerdiği ZIF-8 aktif bileşenidir. Literatürde Hu ve arkadaşları ZIF-8 ile 3 bar CO₂ başlangıç basıncında aktivite alabilmişlerdir (Hu vd., 2023). Düşük CO₂ basıncında karbonat sentezini gerçekleştirmek enerji tasarrufu açısından önem taşır. Bunu gerçekleştirebilmek uygun katalizör ve eş-reaktant seçimi ile mümkündür (Honda vd., 2009).

6.3.3. İstatistiksel Analiz

Silika aerjel destekli katalizörler ile deneysel olarak elde edilmiş aktivite değerlerinden yararlanarak tek yönlü varyans analizi (one-way ANOVA) gerçekleştirilmiştir. Bağımsız değişkenler sıcaklık ve katalizör miktarıdır. Her bir bağımsız değişkenin dönüşüm, seçicilik ve verim üzerindeki belirleyiciliği araştırılmıştır.

Sıcaklık değişkeni için ANOVA analizinde çalışılan veriler, kütlece %2 katalizör yüklemesinde alınmıştır (Ek-4). Tablo 6.12’de ANOVA sonuçları sunulmuştur. Buna göre, sıcaklık bağımsız değişkeninin bağımlı değişkenler üzerinde etkisi olup olmadığı ve etkisinin önem derecesine p-değerleri incelenerek karar verilebilir. P-değerleri X_G , S_{GK} ve Y_{GK} için 0,05’in altında seyrettiğinden sıcaklık tüm bağımlı değişkenler üzerinde önemli etkiye sahiptir (Rajagopalan vd., 2024). Sıfıra en yakın p-değeri sıcaklık-verim ilişkisinde görülmüştür. Bu durumda, gliserol karbonat veriminin çalışılan koşullarda sıcaklıktan oldukça etkilendiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 6.12. Silika Aerojel Destekli Katalizör için Sıcaklık Bağımsız Değişkeni ile Elde Edilen ANOVA Analizi Sonuçları

Bağımlı Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare Değeri	F-Değeri	R ²	P-Değeri
X_G	22277,227	1	22277,227	17,363	0,8128	0,014
S_{GK}	12973,500	1	12973,500	8,335	0,6757	0,045
Y_{GK}	27893,802	1	27893,802	22,203	0,8473	0,009

Katalizör miktarı değişkeni için ANOVA analizinde kullanılan veriler Ek-4'te sunulmuştur. Bu veriler, 200 °C'de gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucu bulunmuştur. Tablo 6.13'te ANOVA sonuçlarına yer verilmiştir. Analiz sonucunda, p-değerlerinin sıfıra oldukça yakın olması dolayısıyla katalizör miktarı bağımsız değişkeninin, gliserol karbonat seçiciliği ve verimi ile gliserol dönüşümü üzerinde önemli derecede etkisi bulunduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda, oldukça yüksek R² değerlerinin alınmış olması da bu bulgu ile örtüşür.

Tablo 6.13. Silika Aerojel Destekli Katalizör için Katalizör Miktarı Bağımsız Değişkeni ile Elde Edilen ANOVA Analizi Sonuçları

Bağımlı Değişken	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare Değeri	F-Değeri	R ²	P-Değeri
X_G	7949,760	1	7949,760	227,819	0,9828	<0,001
S_{GK}	2513,307	1	2513,307	188,522	0,9792	<0,001
Y_{GK}	1410,667	1	1410,667	93,226	0,9589	<0,001

7. SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER

Doktora çalışmasında, Nikel ve ZIF-8 yüklü alümina ve silika aerojel destekli katalizör serileri sentezlenmiştir. Katalizör sentezi, *sol-jel* (alümina ve silika aerojel destekler), *ıslak emdirme* (Nikelin alümina ve silika aerojel desteğe yüklenmesi) ve *in-situ metod* (ZIF-8'in Nikel yüklü alümina ve silika aerojel yapılarında büyütülmesi) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nano-boyutlu katalizör serileri, gliserol ve CO₂'ten Propilen oksit eş-reaktant varlığında gliserol karbonat sentezi reaksiyonunda kullanılmıştır.

FTIR analiz sonuçları, alümina aerojel destekli katalizör serilerinin Al-O-Al ve imidazole ait piklere sahip olduğunu göstermektedir. Bu durumda alümina ve ZIF-8'in katalizör yapısındaki varlığı teyit edilmiştir. Katalizöre yüklenen nikelin varlığı, bazı piklerde nikel yüklemesinin artışıyla görülen şiddet azalmasından anlaşılmıştır. ZIF-8 yüklemesinin fazla olduğu katalizör setinde (alümina aerojel/Zn oranı 5) imidazole ait pikler daha net şekilde görülmüştür. Silika aerojel destekli katalizörlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, katalizör yapısında SiO₂'e ait titreşimlerin görülmesi silika arojelin başarıyla sentezlendiğini doğrular. Alümina aerojel destekli katalizörler ile benzer şekilde imidazole ait pikler yüksek ZIF-8 yükleme oranlarında daha açık bir şekilde görülmektedir. Artan Nikel yüklemeleri sonucu ZIF-8'e ait bazı piklerin şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu durum, Nikelin ZIF-8 kafes yapısına hapsediğini gösterir.

Katalizörlerin XRD desenleri incelendiğinde, alümina aerojel destekli katalizörlerde, γ -Al₂O₃, metalik nikel ve ZIF-8'e ait pikler net bir şekilde görülmüştür. Metalik aktif faz oluşumu literatürde MOF yapılarında gözlenebilen bir durumdur. Bu çalışmada yüklenen nikel oksitin metalik nikel indirgenmesinin, hava atmosferinde yüksek sıcaklıkta kalsinasyon sırasında imidazol ligandından açığa çıkan hidrojen nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. Reaksiyon sonrası alümina aerojel destekli katalizörün XRD deseni reaksiyon önceki haliyle benzerlik taşımaktadır. Yalnızca ZIF-8'e ait piklerde değişiklik meydana gelmiştir. Reaksiyonun ardından grafitik kok oluşumu ise gözlenmemiştir. Bu durum, alümina aerojel destekli katalizörün yeniden kullanılabilirliği açısından önem arz eder. Katalizörlerdeki γ -Al₂O₃, ZIF-8 ve metalik nikel ait kristallerin kristalit boyutları türlere ait en şiddetli pikler seçilerek Scherrer Eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. AA-8Ni-5ZIF ve AA-5Ni-15ZIF kodlu katalizörlerde sırasıyla metalik Nikel (23 nm) ve ZIF-8 (30 nm) kristalit boyutu en küçük olduğundan en iyi derecede dağılımın bu katalizörlerde olduğu söylenebilir. Silika aerojel destekli katalizörlerin XRD sonuçları, SiO₂, NiO ve ZIF-8 yapılarının katalizör setlerindeki varlığını ortaya koymuştur. SiO₂ amorf, NiO ve ZIF-8 kristal formundadır. NiO

ve ZIF-8'in sırasıyla yaklaşık olarak 44 ve 19° kırınım açılarında gözlenen en şiddetli pikleri kristalit boyutlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Buna göre, en iyi ZIF-8 (25 nm) ve NiO (16 nm) dağılımına SA-2Ni-15ZIF katalizör ile ulaşılmıştır.

DRIFTS analizi sonucunda tüm alümina ve silika aerojel destekli katalizörlerin Brønsted (B), Lewis (L), Lewis ve Brønsted (L+B) ve Lewis asit bölgelerine sahip olduğu dolayısıyla asidik karakter taşıdığı belirlenmiştir. Halkalı karbonat sentezinde, katalizörün hem Brønsted hem de Lewis asiditesini bir arada içermesi reaksiyon mekanizmasının ilerleyişi açısından önem arz ettiği bilinmektedir.

SEM-EDX analiziyle, alümina ve silika aerojel destekli katalizörlerde ZIF-8 ve Nikel kristallerin şekilleri, boyutları ve katalizördeki kütlece miktarları bilgilerine ulaşılmıştır. Alümina aerojel destekli katalizörlerde, ZIF-8 ince taç yaprak benzeri bir görüntüde, Nikel ise beyaz-renkli küre şeklinde gözlenmiştir. ZIF-8 kristal boyutu genişlikçe 2µm'ye ulaşabilmektedir. Ayrıca alümina aerojel destekli katalizörlerin yüklenen nikel miktarıyla orantılı olarak kütlece nikel miktarlarındaki artış EDX analizi ile belirlenmiştir. Silika aerojel destekli katalizörlerde ise SEM görüntülerinde, ZIF-8'in katalizördeki nikel miktarına bağlı olarak şekil değiştirerek prizma halinden taç yaprak benzeri forma dönüştüğü gözlenmiştir. EDX analizi sonucu alümina aerojel destekli katalizörler ile benzer olarak silika aerojel destekli katalizörlerde de artan nikel içeriğiyle nikelin kütlece oranında artış gözlenmiştir. Bunun yanı sıra alümina, silika, ZIF-8 için görülmesi beklenen elementlerin katalizörde var olduğu EDX analizi ile doğrulanmıştır. Bunun yanı sıra, mapping analizi ile silika ve alümina aerojel destekli katalizörlerin ihtiva ettikleri atomların yüzeyde homojen bir dağılım sergilediği belirlenmiştir.

N₂ fizisorpsiyon analizi, alümina aerojel desteğe ZIF-8 ve Nikel yüklemesinin BET yüzey alanı ve gözenek hacmini arttırdığını göstermiştir. Farklı miktarda ZIF-8 ve Nikel içeren Alümina aerojel destekli katalizörlerin BET yüzey alanları yaklaşık olarak 120-220 m²/g aralığında değişmektedir. Ortalama gözenek çapı değerleri ise 2 nm'nin biraz üzerinde seyretmektedir. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde alümina aerojel destekli katalizörlerin Tip IV model ile uyum sağladığı gözlenmiştir. Literatüre göre, Tip IV model izoterm mezogözenekli katılarda gözlenir, katalizörlerin ortalama gözenek çapının 2 nm'nin üzerinde olması da bu görüşü doğrular. Silika aerojel destekli katalizörlerin N₂ fizisorpsiyon bulguları saf silika arojelin yüzey alanının yaklaşık olarak 770 m²/g olduğunu göstermiştir. ZIF-8 ve Nikel yüklü Silika aerojel destekli katalizörlerde ise bu değerde düşüş gözlenmiş olup bu bulgu literatür ile uyumaktadır. Aşırı ZIF-8 ve Nikel yüklemesinin silika arojelin

gözeneklerini tıkmamasından dolayı yüzey alanında bu düşüşün gözlenmiş olduğu düşünülmektedir. Ortalama gözenek çapı değerleri alümina arojel destekli katalizörler ile benzerlik arz etmekte olup 2 nm'nin biraz üzerindedir. Silika arojel destekli katalizörlerin izotermi de tip IV model ile örtüşmektedir. İzotermde alışıl gelmişin dışında birden fazla histerizis gözlenmiştir. Literatürde araştırmacılar, bu durumun mezogözenekli arojeller ile mikrogözenekli MOF'ların bir araya getirilmesinde mümkün olabileceğini ortaya koymuşlardır.

TGA-DSC analizi, kalsinasyon öncesi malzemenin ısıl davranışını incelemek adına silika arojel için yapılmıştır. Analiz sonuçları TEOS-temelli silika arojelin termal dayanımının oldukça yüksek olduğunu göstermiştir. 1200 °C'ye kadar yalnızca %15'lik bir kütle kaybı yaşanmıştır. En uygun kalsinasyon sıcaklığı 550 °C olarak seçilmiş olup metal yükleme öncesi ve sonrasında bu sıcaklıkta hava ortamında kalsinasyon prosedürü uygulanmıştır.

Katalitik aktivite belirleme çalışmalarında, alümina arojel destekli katalizörler için sıcaklık, eş-reaktant türü, eş-reaktant miktarı, katalizör türü ve miktarı ile reaksiyon süresi parametrelerinin katalitik aktivite (gliserol karbonat verim ve seçiciliği, gliserol dönüşüm) üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Propilen oksitten kaynaklı oluşan Propilen glikol yan ürününün seçiciliği de ayrıca belirlenmiştir. Buna göre, optimum reaksiyon koşullarında (0,5 gliserol/Propilen oksit molar oranı, %6 katalizör yüklemesi, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 150°C, 2 saat reaksiyon süresi) alümina arojel destekli katalizörler arasında gliserol dönüşümü (%43) açısından en başarılı performansı sergileyen katalizör AA-5Ni-5ZIF, gliserol karbonat seçiciliği (%35) ve verimi (%11) açısından en başarılı bulunan katalizör ise AA-8Ni-15ZIF olmuştur. AA-5Ni-5ZIF katalizörde ZIF-8 içeriği yüksektir. Bunun yanı sıra, azot fizisorpsiyonu ile ortaya konduğu gibi diğer alümina destekli katalizörlere kıyasla gözenek hacmi en küçük (0,047 cm³/g) ve gözenek çapı (2,24 nm) en yüksek katalizördür. Ayrıca ZIF-8 kristalit boyutu diğer alümina destekli katalizörlere kıyasla düşüktür (yaklaşık olarak 30 nm). Literatürde saf ZIF-8'in gliserol karbonat seçiciliği (%58) ve verimi (%20) açısından en iyi sonucu verdiği bilinmektedir. AA-8Ni-15ZIF katalizörün gliserol dönüşümü açısından literatüre kıyasla daha yüksek sonuç verdiği gözlenmiştir. AA-8Ni-15ZIF, alümina arojel destekli katalizörler arasında BET yüzey alanı en yüksek olan katalizör (218,3 m²/g) olarak öne çıkmaktadır. Ayrıca EDX analizinde görüldüğü üzere kütlece Nikel içeriği en yüksek (%11) katalizördür. Literatürde saf Nikelin gliserol dönüşümü açısından en iyi sonucu verdiği bilinmektedir (%36).

Katalitik aktivite belirleme çalışmalarında test edilen bir başka katalizör seti olan, silika aerojel destekli katalizörler için sıcaklık, Propilen oksit miktarı, katalizör türü ve miktarı parametrelerinin katalitik aktivite (gliserol karbonat verim ve seçiciliği, propilen glikol seçiciliği, gliserol dönüşüm) üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Buna göre, optimum reaksiyon koşullarında (0,25 gliserol/Propilen oksit molar oranı, %8 katalizör yüklemesi, 7 bar CO₂ başlangıç basıncı, 200°C, 2 saat reaksiyon süresi) silika aerojel destekli katalizörler arasında gliserol dönüşümü (%88) ve gliserol karbonat verimi (%67) açısından en başarılı performansı sergileyen katalizör SA-5Ni-5ZIF olarak bulunmuştur. Bu katalizörün gliserol karbonat seçiciliği %33 olmuştur. Söz konusu katalizörün öne çıkan özellikleri değerlendirildiğinde, ZIF-8 içeriğinin yüksek olduğu belirlenmiştir. EDX analizi ile belirlendiği üzere, alümina aerojel destekli katalizörler arasında N içeriği en yüksek katalizördür (kütlece %15). Ayrıca, SA-5Ni-5ZIF katalizörün gözenek çapı 2.25 nm olup, diğer alümina aerojel destekli katalizörlere göre yüksektir. Bunun yanı sıra, XRD analizi ile ortaya konduğu üzere ZIF-8 kristalit boyutu küçük olup (yaklaşık 30 nm) dağılımı yüksektir. Gliserol dönüşümü, literatürde propilen oksit varlığında gliserol karbonilasyonunun gerçekleştirildiği diğer heterojen nitelikli katalizörlerle yüksektir. Gliserol karbonat verimi literatür verilerine yakındır, ancak literatürden daha düşük CO₂ basıncında alınmıştır.

Reaksiyon parametrelerinin dönüşüm, seçicilik ve verim üzerinde önem derecelerinin belirlenmesi ANOVA istatistiksel analizi ile gerçekleştirilmiştir. Buna göre, silika aerojel destekli katalizörler için, doğru katalizör miktarı ile çalışmak uygun dönüşüm, seçicilik ve verime ulaşmada çok önemlidir. Reaksiyon sıcaklığı tüm aktivite değerleri üzerinde belirleyici olsa da gliserol karbonat verimi üzerinde oldukça etkilidir. Alümina aerojel destekli katalizörler için ise, sıcaklığın gliserol karbonat verimi üzerinde belirleyiciliği çok yüksektir. Uygun reaksiyon süresi ve gliserol/eş-reaktant oranında çalışmak ise gliserol karbonat seçiciliği açısından çok önemlidir.

Sonuç olarak, gliserol karbonat üretimi için silika aerojel destekli katalizörlerin, alümina aerojel destekli katalizörlere kıyasla daha yüksek performans sergilediği belirlenmiştir. Güncel literatürde araştırmacılar gliserol karbonilasyonu reaksiyonunda gliserol karbonat verim değerini arttırmak üzerine çalışmalarını sürdürmektedirler. Bu tez çalışması ile kısa reaksiyon süresi (2 sa) ve CO₂ basıncıyla (7 bar) ulaşılan %67 gliserol karbonat verimi literatür açısından oldukça önem arz etmektedir. Literatürde bu çalışma ile benzer reaksiyon koşullarında, silika destekli ve Nikel yüklü katalizör ile ulaşılabilen en yüksek verim %4 iken, saf ZIF-8 ile bu değer en fazla %20'ye çıkabilmiştir. Tez çalışması

kapsamında alınan yüksek verim değerinde, katalizörün çift aktif bölge taşıması (ZIF-8 ve Nikel), Brönsted ve Lewis asidik bölgeleri yapısında bir arada bulundurması ve CO₂'in reaksiyona daha kolay bir şekilde katılımını sağlayan propilen oksit eş-reaktant kullanılmasının ve doğru reaksiyon parametrelerinin belirlenmiş olmasının öneminin büyük olduğu düşünülmektedir.

Literatürde yeni bir geçmişi olan ve bu tez çalışmasının katalizörü olarak kullanılan MOF/Aerojel kompozitlerin gliserolün karbonilasyonu reaksiyonlarında kullanımı mevcut değildir. Bu tez çalışmasının nihai hedefi olarak sentezi başarıyla gerçekleştirilen gliserol karbonat, yeşil kimyanın öne çıktığı günümüzde, yeşil çözücü ve lityum-iyon bataryalarda elektrolit olarak kullanılma potansiyeli olan çevreci bir reaktiftir.

KAYNAKÇA

Ab Rahim, M. H., He, Q., Lopez-Sanchez, J. A., Hammond, C., Dimitratos, N., Sankar, M., & Hutchings, G. J. (2012). Gold, palladium and gold–palladium supported nanoparticles for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea. *Catalysis Science & Technology*, 2(9), 1914-1924.

Adeleye, A. I. (2015). *Heterogeneous Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to Value Added Chemicals*. (Doktora Tezi). London South Bank University, İngiltere.

Ahmed, A., Forster, M., Jin, J., Myers, P., & Zhang, H. (2015). Tuning morphology of nanostructured ZIF-8 on silica microspheres and applications in liquid chromatography and dye degradation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(32), 18054-18063.

Alassmy, Y. A., Paalman, P. J., & Pescarmona, P. P. (2021). One-pot Fixation of CO₂ into Glycerol Carbonate using Ion-Exchanged Amberlite Resin Beads as Efficient Metal-free Heterogeneous Catalysts. *ChemCatChem*, 13(1), 475-486.

Aldoghachi, A., Hin, T. Y. Y., Saiman, M. I., Voon, L. H., Zheng, A. L. T., & Seenivasagam, S. (2024). Development of highly stable Ni-doped zeolitic imidazole framework (ZIF-67) based catalyst for CO₂ methanation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 57, 1474-1485.

Al-Kurdhani, J. M. H., & Wang, H. (2023). The Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Carbon Dioxide over Supported CuO-Based Nanoparticle Catalyst. *Molecules*, 28(10), 4164.

Alli, R. D., & Mahinpey, N. (2024). Influence of organic ligand and nickel loading on the performance of MOF-derived catalysts for dry reforming of methane. *Fuel*, 361, 130756.

Alvarez Serafini, M., Gonzalez-Miranda, D., Tonetto, G., Garcia-Ochoa, F., & Ladero, M. (2023). Synthesis of glycerol carbonate from ethylene carbonate using zinc stearate as a catalyst: Operating conditions and kinetic modeling. *Molecules*, 28(3), 1311.

Amin, M. H. (2020). Relationship between the pore structure of mesoporous silica supports and the activity of nickel nanocatalysts in the CO₂ reforming of methane. *Catalysts*, 10(1), 51.

Appaturi, J. N., Ng, E. P., & Adam, F. (2014). Solid imidazolium halide catalysts for the solvent free synthesis of glycerol carbonate. *Journal of CO₂ Utilization*, 6, 69-74.

- Argüello, D. S., Saavedra, L. C. C., Mendoza, S. M., Oliva, M. I., Rodríguez-Castellón, E., Bálsamo, N. F., & Crivello, M. E.** (2024). Layered double hydroxides modified by transition metals for sustainable glycerol valorization to glycerol carbonate. *Catalysis Today*, 427, 114415.
- Arora, S., Gosu, V., & Subbaramaiah, V.** (2020). One-pot synthesis of glycerol carbonate from glycerol using three-dimensional mesoporous silicates of K/TUD-1 under environmentally benign conditions. *Molecular Catalysis*, 496, 111188.
- Aslam, M. M., Noor, T., Pervaiz, E., Iqbal, N., & Zaman, N.** (2024). Synthesis of Mn loaded FeCo-MOF and its composites with reduced graphene oxide as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution and reduction reactions in metal-air batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 70, 614-628.
- Athamneh, T., Hajnal, A., Al-Najjar, M. A., Alshweiat, A., Obaidat, R., Awad, A. A., & Gurikov, P.** (2023). In vivo tests of a novel wound dressing based on agar aerogel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 239, 124238.
- Aykut, E., Sert, M., & Sert, E.** (2023). Catalytic activity of MOF derived CuFe@C catalysts for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Water Process Engineering*, 54, 103970.
- Azhari, N. J., Nurdini, N., Mardiana, S., Ilmi, T., Fajar, A. T., Makertihartha, I. G. B. N., & Kadja, G. T.** (2022). Zeolite-based catalyst for direct conversion of CO₂ to C₂+ hydrocarbon: A review. *Journal of CO₂ Utilization*, 59, 101969.
- Bains, P., Psarras, P., & Wilcox, J.** (2017). CO₂ capture from the industry sector. *Progress in Energy and Combustion Science*, 63, 146-172.
- Baumann, T. F., Gash, A. E., Chinn, S. C., Sawvel, A. M., Maxwell, R. S., & Satcher, J. H.** (2005). Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. *Chemistry of Materials*, 17(2), 395-401.
- Beach, E. R., Shqau, K., Brown, S. E., Rozeveld, S. J., & Morris, P. A.** (2009). Solvothermal synthesis of crystalline nickel oxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1), 371-377.
- Bhatta, L. K. G., Subramanyam, S., Chengala, M. D., Olivera, S., & Venkatesh, K.** (2015). Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review. *Journal of Cleaner Production*, 103, 171-196.

- Borrás, A., Rosado, A., Fraile, J., López-Periago, A. M., Planas, J. G., Yazdi, A., & Domingo, C.** (2022). Meso/microporous MOF@ graphene oxide composite aerogels prepared by generic supercritical CO₂ technology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 335, 111825.
- Borzova, M., Schollbach, K., Gauvin, F., & Brouwers, H. J. H.** (2024). Sustainable ambient pressure-dried silica aerogel from waste glass. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 9, 100425.
- Challagulla, S., Payra, S., Rameshan, R., & Roy, S.** (2020). Low temperature catalytic reduction of NO over porous Pt/ZIF-8. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103815.
- Chang, C. W., Gong, Z. J., Huang, N. C., Wang, C. Y., & Yu, W. Y.** (2020). MgO nanoparticles confined in ZIF-8 as acid-base bifunctional catalysts for enhanced glycerol carbonate production from transesterification of glycerol and dimethyl carbonate. *Catalysis Today*, 351, 21-29.
- Chary, K. V., Rao, P. V. R., & Rao, V. V.** (2008). Catalytic functionalities of nickel supported on different polymorphs of alumina. *Catalysis Communications*, 9(5), 886-893.
- Chen, B., Yang, Z., Zhu, Y., & Xia, Y.** (2014). Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(40), 16811-16831.
- Chen, W. H., Uribe, M. C., Kwon, E. E., Lin, K. Y. A., Park, Y. K., Ding, L., & Saw, L. H.** (2022). A comprehensive review of thermoelectric generation optimization by statistical approach: Taguchi method, analysis of variance (ANOVA), and response surface methodology (RSM). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 169, 112917.
- Cho, Y., Tran, L. M., Park, S. J., Min, H. K., & Park, M. B.** (2024). Comparative study of catalytic conversion of glucose over γ -alumina supported tungsten oxide catalysts with controlling acidity. *Molecular Catalysis*, 564, 114300.
- 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.
- Climent, M. J., Corma, A., De Frutos, P., Iborra, S., Noy, M., Velty, A., & Concepción, P.** (2010). Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and

carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid–base pairs. *Journal of Catalysis*, 269(1), 140-149.

Corma, A., Garcia, H. I., & Llabrés i Xamena, F. X. (2010). Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chemical reviews*, 110(8), 4606-4655.

Costanzo, P., Calandruccio, C., Di Gioia, M. L., Nardi, M., Oliverio, M., & Procopio, A. (2018). First multicomponent reaction exploiting glycerol carbonate synthesis. *Journal of Cleaner Production*, 202, 504-509.

Cruz-Martínez, F., Martínez, J., Gaona, M. A., Fernández-Baeza, J., Sánchez-Barba, L. F., Rodríguez, A. M., & Lara-Sánchez, A. (2018). Bifunctional aluminum catalysts for the chemical fixation of carbon dioxide into cyclic carbonates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(4), 5322-5332.

Cui, C., Geng, L., Jiang, S., Bai, W., Dai, L., Jiang, S., & Guo, R. (2023). Construction of hierarchical carbon fiber Aerogel@ Hollow Co₉S₈ polyhedron for high-performance electromagnetic wave absorption at low-frequency. *Chemical Engineering Journal*, 466, 143122.

Dahnum, D., Seo, B., Cheong, S. H., Lee, U., Ha, J. M., & Lee, H. (2019). Formation of defect site on ZIF-7 and its effect on the methoxycarbonylation of aniline with dimethyl carbonate. *Journal of Catalysis*, 380, 297-306.

Daneshmand-Jahromi, S., Karami, D., & Mahinpey, N. (2021). Preparation of aerogel-supported copper oxide for the methane chemical looping combustion (CLC) process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(22), 8227-8235.

Dasari, M. A., Kiatsimkul, P. P., Sutterlin, W. R., & Suppes, G. J. (2005). Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*, 281(1-2), 225-231.

De Caro, P., Bandres, M., Urrutigoity, M., Cecutti, C., & Thiebaud-Roux, S. (2019). Recent progress in synthesis of glycerol carbonate and evaluation of its plasticizing properties. *Frontiers in Chemistry*, 7, 308.

Dizoğlu, G., & Sert, E. (2020). Fuel additive synthesis by acetylation of glycerol using activated carbon/UiO-66 composite materials. *Fuel*, 281, 118584.

Du, A., Zhou, B., Zhang, Z., & Shen, J. (2013). A special material or a new state of matter: a review and reconsideration of the aerogel. *Materials*, 6(3), 941-968.

- Faisal, M., Rehman, Z. U., ul Aein, Q., & Saeed, A.** (2019). Terpyridine-Pr-Fe₃O₄@ boehmite nanoparticles; a novel and highly effective magnetic nanocatalyst for preparation of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides under solventless conditions. *Materials Chemistry and Physics*, 231, 272-280.
- Fernandes, G. P., & Yadav, G. D.** (2018). Selective glycerolysis of urea to glycerol carbonate using combustion synthesized magnesium oxide as catalyst. *Catalysis Today*, 309, 153-160.
- Florez-Rodriguez, P. P., Pamphile-Adrián, A. J., & Passos, F. B.** (2014). Glycerol conversion in the presence of carbon dioxide on alumina supported nickel catalyst. *Catalysis Today*, 237, 38-46.
- Freund, R., Zaremba, O., Arnauts, G., Ameloot, R., Skorupskii, G., Dincă, M., & Wuttke, S.** (2021). The current status of MOF and COF applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(45), 23975-24001.
- Fujita, S. I., Yamanishi, Y., & Arai, M.** (2013). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea using zinc-containing solid catalysts: A homogeneous reaction. *Journal of Catalysis*, 297, 137-141.
- Furtado, A. M., Liu, J., Wang, Y., & LeVan, M. D.** (2011). Mesoporous silica–metal organic composite: synthesis, characterization, and ammonia adsorption. *Journal of Materials Chemistry*, 21(18), 6698-6706.
- Galadima, A., & Muraza, O.** (2017). Sustainable production of glycerol carbonate from by-product in biodiesel plant. *Waste and biomass valorization*, 8, 141-152.
- Gao, Z., Xiang, M., He, M., Zhou, W., Chen, J., Lu, J., & Su, Y.** (2023). Transformation of CO₂ with glycerol to glycerol carbonate over ETS-10 zeolite-based catalyst. *Molecules*, 28(5), 2272.
- Gao, S., Han, M., Pan, J., Zhong, Y., & Jiang, H.** (2024). The impact of aluminum oxide deposition on the high-temperature resistance of silica aerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1-14.
- George, J., Patel, Y., Pillai, S. M., & Munshi, P.** (2009). Methanol assisted selective formation of 1, 2-glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using nBu₂SnO as a catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 304(1-2), 1-7.

Ghica, M. E., Almeida, C. M., Rebelo, L. S., Cathoud-Pinheiro, G. C., Costa, B. F., & Durães, L. (2022). Novel Kevlar® pulp-reinforced alumina-silica aerogel composites for thermal insulation at high temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 101(1), 87-102.

Gholizadeh, F., Izadbakhsh, A., Huang, J., & Zi-Feng, Y. (2021). Catalytic performance of cubic ordered mesoporous alumina supported nickel catalysts in dry reforming of methane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310, 110616.

Ha, J., Lee, J. H., & Moon, H. R. (2020). Alterations to secondary building units of metal-organic frameworks for the development of new functions. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 7(1), 12-27.

Honda, M., Suzuki, A., Noorjahan, B., Fujimoto, K. I., Suzuki, K., & Tomishige, K. (2009). Low pressure CO₂ to dimethyl carbonate by the reaction with methanol promoted by acetonitrile hydration. *Chemical Communications*, 2009 (30), 4596-4598.

Hu, C., Chang, C. W., Yoshida, M., & Wang, K. H. (2021a). Lanthanum nanocluster/ZIF-8 for boosting catalytic CO₂/glycerol conversion using MgCO₃ as a dehydrating agent. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(11), 7048-7058.

Hu, C., Chang, A. L., Catherine, H. N., Lee, Y. L., Lin, K. Y. A., Chou, Y. J., & Yu, W. Y. (2023). Enhanced Lewis basicity of ZIF-8 from metal incorporation (Mg, Cu, or Ce) for glycerol carboxylation using CO₂ as a feedstock. *Materials Today Sustainability*, 24, 100511.

Hu, L., Chen, L., Peng, X., Zhang, J., Mo, X., Liu, Y., & Yan, Z. (2020a). Bifunctional metal-doped ZIF-8: A highly efficient catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ cycloaddition. *Microporous and Mesoporous Materials*, 299, 110123.

Hu, L., Yan, Z., Mo, X., Peng, X., & Chen, L. (2020b). Hierarchical Co/ZIF-8 as an efficient catalyst for cycloaddition of CO₂ and epoxide. *Microporous and Mesoporous Materials*, 294, 109917.

Hu, C., Yoshida, M., Chen, H. C., Tsunekawa, S., Lin, Y. F., & Huang, J. H. (2021b). Production of glycerol carbonate from carboxylation of glycerol with CO₂ using ZIF-67 as a catalyst. *Chemical Engineering Science*, 235, 116451.

Hu, Z., Wang, Y., Shah, B. B., & Zhao, D. (2019a). CO₂ capture in metal-organic framework adsorbents: an engineering perspective. *Advanced Sustainable Systems*, 3(1), 1800080.

- Hu, F., Wang, Y., Xu, S., Zhang, Z., Chen, Y., Fan, J., & Xiao, G.** (2019b). Efficient and Selective Ni/Al₂O₃-C Catalyst Derived from Metal–Organic Frameworks for the Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. *Catalysis Letters*, *149*, 2158-2168.
- Hu, L., Yan, Z., Mo, X., Peng, X., & Chen, L.** (2019c). Morphology control synthesis of ZIF-8 as highly efficient catalyst for the cycloaddition of CO₂ to cyclic carbonate. *ChemCatChem*, *11*(14), 3212-3219.
- Huang, J., Yang, D., Hu, Z., Zhang, H., Zhang, Z., Wang, F., & Pittman, C. U.** (2023). In situ growth of Zn-based metal–organic frameworks in ultra-high surface area nano-wood aerogel for efficient CO₂ capture and separation. *Journal of Materials Chemistry A*, *11*(31), 16878-16888.
- Hammud, H. H., Aljamhi, W. A., Al-Hudairi, D. E., Parveen, N., Ansari, S. A., & Prakasam, T.** (2024). Catalytic and Capacitive Properties of Hierarchical Carbon–Nickel Nanocomposites. *Catalysts*, *14*(3), 181.
- Hur, J., Park, J., Landon, R. S., & Moon, I.** (2019). Optimization of a reactive distillation process for the synthesis of dialkyl carbonate considering side reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *58*(38), 17898-17905.
- Huo, Y. P., Liu, S., Gao, Z. X., Ning, B. A., & Wang, Y.** (2021). State-of-the-art progress of switch fluorescence biosensors based on metal-organic frameworks and nucleic acids. *Microchimica Acta*, *188*, 1-29.
- Inrirai, P., Keogh, J., Centeno-Pedraza, A., Artioli, N., & Manyar, H.** (2024). Recent advances in processes and catalysts for glycerol carbonate production via direct and indirect use of CO₂. *Journal of CO₂ Utilization*, *80*, 102693.
- Inonu, Z., Keskin, S., & Erkey, C.** (2018). An emerging family of hybrid nanomaterials: metal–organic framework/aerogel composites. *ACS Applied Nano Materials*, *1*(11), 5959-5980.
- Jadhav, P. S., Sarkar, A., & Ren, S.** (2023). Composition Gradient Cellulose–Aerogel Nanocomposites Regulating Thermal Insulation. *Small Science*, *3*(10), 2300042.
- Jaiswal, S., Maurya, S., & Sharma, Y. C.** (2023). Studies on role of support metal in glycerol conversion to glycerol carbonate through Mg/MnO₂ and Mg/CuO heterogeneous catalyst. *Molecular Catalysis*, *546*, 113243.

- Ji, X., Zhou, Q., Qiu, G., Peng, B., Guo, M., & Zhang, M.** (2017). Synthesis of an alumina enriched Al₂O₃-SiO₂ aerogel: Reinforcement and ambient pressure drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471, 160-168.
- Jiang, M., Li, H., Zhou, L., Xing, R., & Zhang, J.** (2018). Hierarchically porous graphene/ZIF-8 hybrid aerogel: preparation, CO₂ uptake capacity, and mechanical property. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(1), 827-834.
- Kaur, A., & Ali, A.** (2020). Lithium zirconate as a selective and cost-effective mixed metal oxide catalyst for glycerol carbonate production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(7), 2667-2679.
- Ke, Y. H., Xu, H., Wang, X., Liu, H., & Yuan, H.** (2024). Production of glycerol carbonate by coupling glycerol and CO₂ over various metal oxide catalyst. *Journal of CO₂ Utilization*, 83, 102813.
- Keogh, J., Deshmukh, G., & Manyar, H.** (2022). Green synthesis of glycerol carbonate via transesterification of glycerol using mechanochemically prepared sodium aluminate catalysts. *Fuel*, 310, 122484.
- Korban, A., Čabala, R., Egorov, V., Bosáková, Z., & Charapitsa, S.** (2022). Evaluation of the variation in relative response factors of GC-MS analysis with the internal standard methods: Application for the alcoholic products quality control. *Talanta*, 246, 123518.
- Koranian, P., Dalai, A. K., & Sammynaiken, R.** (2024). Production of glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using metal oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, 286, 119687.
- Kondawar, S., & Rode, C.** (2017). Solvent-free glycerol transesterification with propylene carbonate to glycerol carbonate over a solid base catalyst. *Energy & Fuels*, 31(4), 4361-4371.
- Kondawar, S. E., Mane, R. B., Vasishta, A., More, S. B., Dhengale, S. D., & Rode, C. V.** (2017). Carbonylation of glycerol with urea to glycerol carbonate over supported Zn catalysts. *Applied Petrochemical Research*, 7, 41-53.
- Krompiec, S., Mrowiec-Białoń, J., Skutil, K., Dukowicz, A., Pająk, L., & Jarzębski, A. B.** (2003). Nickel–alumina composite aerogel catalysts with a high nickel load: a novel fast sol–gel synthesis procedure and screening of catalytic properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 315(3), 297-303.

- Kukkar, P., Kim, K. H., Kukkar, D., & Singh, P.** (2021). Recent advances in the synthesis techniques for zeolitic imidazolate frameworks and their sensing applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 446, 214109.
- Kulal, N., Vetrivel, R., Ganesh Krishna, N. S., & Shanbhag, G. V.** (2021). Zn-doped CeO₂ nanorods for glycerol carbonylation with CO₂. *ACS Applied Nano Materials*, 4(5), 4388-4397.
- Lameiras, P., Boudesocque, L., Mouloungui, Z., Renault, J. H., Wieruszeski, J. M., Lippens, G., & Nuzillard, J. M.** (2011). Glycerol and glycerol carbonate as ultraviscous solvents for mixture analysis by NMR. *Journal of Magnetic Resonance*, 212(1), 161-168.
- Lanjekar, K., & Rathod, V. K.** (2013). Utilization of glycerol for the production of glycerol carbonate through greener route. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1231-1236.
- Len, C., & Luque, R.** (2014). Continuous flow transformations of glycerol to valuable products: an overview. *Sustainable Chemical Processes*, 2, 1-10.
- Lensveld, D. J., Mesu, J. G., Van Dillen, A. J., & de Jong, K. P.** (2001). Synthesis and characterisation of MCM-41 supported nickel oxide catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44, 401-407.
- Li, Z., Chen, Z., Huang, Q., Zhang, S., Wang, W., & Li, W.** (2024). MOF@ lignocellulosic nanofibril aerogel designed by carboxymethylated nanocellulose bridging for thermal insulation and fire retardancy. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 7(1), 1-13.
- Li, H., Gao, D., Gao, P., Wang, F., Zhao, N., Xiao, F., & Sun, Y.** (2013). The synthesis of glycerol carbonate from glycerol and CO₂ over La₂O₂CO₃-ZnO catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 3(10), 2801-2809.
- Li, Z., Cheng, X., He, S., Shi, X., & Yang, H.** (2015b). Characteristics of ambient-pressure-dried aerogels synthesized via different surface modification methods. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 76, 138-149.
- Li, H., Jiao, X., Li, L., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., & Zhang, B.** (2015a). Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonylation of glycerol with CO₂ over solid catalysts derived from Zn/Al/La and Zn/Al/La/M (M= Li, Mg and Zr) hydrotalcites. *Catalysis Science & Technology*, 5(2), 989-1005.

- Li, Y., Liu, J., & He, D.** (2018). Catalytic synthesis of glycerol carbonate from biomass-based glycerol and dimethyl carbonate over Li-La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 564, 234-242.
- Li, Y., Liu, H., Ma, L., Liu, J., & He, D.** (2021). Transforming glycerol and CO₂ into glycerol carbonate over La₂O₂CO₃-ZnO catalyst—a case study of the photo-thermal synergism. *Catalysis Science & Technology*, 11(3), 1007-1013.
- Li, Y., Zhou, K., He, M., & Yao, J.** (2016). Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 287-292.
- Liu, S., Bai, S. Q., Zheng, Y., Shah, K. W., & Han, M. Y.** (2012). Composite metal-oxide nanocatalysts. *ChemCatChem*, 4(10), 1462-1484.
- Liu, S., Feng, X., Xu, J., Wang, J., Zhao, Y., Wang, H., & Zhang, Q.** (2025). A research on the synthesis process of Zr-MOF derived Ni-based catalysts for CO₂ methanation: The role of Ce promoter, method of Ni introduction and calcination condition. *Fuel*, 379, 132962.
- Liu, J., & He, D.** (2018). Transformation of CO₂ with glycerol to glycerol carbonate by a novel ZnWO₄-ZnO catalyst. *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 370-379.
- Liu, J., He, J., Wang, L., Li, R., Chen, P., Rao, X., & Lei, J.** (2016b). NiO-PTA supported on ZIF-8 as a highly effective catalyst for hydrocracking of Jatropha oil. *Scientific Reports*, 6(1), 23667.
- Liu, X., He, L., Zheng, J., Guo, J., Bi, F., Ma, X., & Tang, Z.** (2015). Solar-Light-Driven Renewable Butanol Separation by Core-Shell Ag@ZIF-8 Nanowires. *Advanced Materials*, 27(21), 3273-3277.
- Liu, J., Li, Y., Liu, H., & He, D.** (2019). Photo-thermal synergistically catalytic conversion of glycerol and carbon dioxide to glycerol carbonate over Au/ZnWO₄-ZnO catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 836-843.
- Liu, J., Li, Y., Zhang, J., & He, D.** (2016a). Glycerol carbonylation with CO₂ to glycerol carbonate over CeO₂ catalyst and the influence of CeO₂ preparation methods and reaction parameters. *Applied Catalysis A: General*, 513, 9-18.
- Loveless, B. T., Gyanani, A., & Muggli, D. S.** (2008). Discrepancy between TPD-and FTIR-based measurements of Brønsted and Lewis acidity for sulfated zirconia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(3-4), 591-597.

- Lu, P., Wang, H., & Hu, K.** (2013). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate over the extruded CaO-based catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 228, 147-154.
- Lukato, S., Kasozi, G. N., Naziriwo, B., & Tebandeke, E.** (2021). Glycerol carbonylation with CO₂ to form glycerol carbonate: A review of recent developments and challenges. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100199.
- Luo, C., Lu, H., Tang, H., Wu, K., Liu, Y., Zhu, Y., & Liang, B.** (2023). Unveiling the complementary mechanism in the one-pot synthesis of glycerol carbonate from CO₂ and glycerol. *Fuel*, 348, 128493.
- Luo, C., Tang, H., Lu, H., Wu, K., Liu, Y., Zhu, Y., & Liang, B.** (2024). Construction of DBU-Based Poly (ionic liquid) s for the Conversion of CO₂, Glycerol, and Propylene Oxide into Glycerol Carbonate. *ChemCatChem*, 16(12), e202301648.
- Luo, C., Wang, J., Lu, H., Wu, K., Liu, Y., Zhu, Y., & Liang, B.** (2022). Atmospheric-pressure synthesis of glycerol carbonate from CO₂ and glycerol catalyzed by protic ionic liquids. *Green Chemistry*, 24(21), 8292-8301.
- Lv, Z., Huang, P., Zhang, P., Fan, M., Jiang, P., & Leng, Y.** (2024). Efficient synthesis of glycerol carbonate by doping metallic copper in palladium-catalyzed glycerol system for carbonylation reaction. *Catalysis Science & Technology*, 14(1), 145-152.
- Ma, J., Song, J., Liu, H., Liu, J., Zhang, Z., Jiang, T., & Han, B.** (2012). One-pot conversion of CO₂ and glycerol to value-added products using propylene oxide as the coupling agent. *Green Chemistry*, 14(6), 1743-1748.
- Madhav, D., Malankowska, M., & Coronas, J.** (2020). Synthesis of nanoparticles of zeolitic imidazolate framework ZIF-94 using inorganic deprotonators. *New Journal of Chemistry*, 44(46), 20449-20457.
- Mao, Y., Cheng, J., Guo, H., Qian, L., Xu, Y., Tu, J., & Yang, W.** (2023). Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8)-derived acid-base bifunctional single-atom catalysts with Zn-N_x coordination for microalgal lipids conversion. *Fuel*, 343, 127848.
- Marciniak, A. A., Lamb, K. J., Ozorio, L. P., Mota, C. J., & North, M.** (2020). Heterogeneous catalysts for cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 26, 100365.

Meyer, K., & Klobes, P. (1999). Comparison between different presentations of pore size distribution in porous materials. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, *363*, 174-178.

Milburn, K. (2014). *Synthesis and characterization of ZIF-8 and ZIF-8/polymer composites*. (Doktora Tezi). University of Liverpool, İngiltere.

Mohamud, M. A., & Yurtcan, A. B. (2021). Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) derived porous carbon: A review from crystal growth & green synthesis to oxygen reduction reaction activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(68), 33782-33800.

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.

Nguyen, L. T., Ky, K. L., & Nam, T. S. (2012). A zeolite imidazolate framework ZIF-8 catalyst for Friedel-Crafts acylation. *Chinese Journal of Catalysis*, *33*(4-6), 688-696.

Nomanbhay, S., Ong, M. Y., Chew, K. W., Show, P. L., Lam, M. K., & Chen, W. H. (2020). Organic carbonate production utilizing crude glycerol derived as by-product of biodiesel production: A review. *Energies*, *13*(6), 1483.

Ochoa-Gómez, J. R., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Maestro-Madurga, B., Pesquera-Rodríguez, A., Ramírez-López, C., Lorenzo-Ibarreta, L., & Villarán-Velasco, M. C. (2009). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. *Applied Catalysis A: General*, *366*(2), 315-324.

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.

Olaniyan, B., & Saha, B. (2020). Comparison of catalytic activity of ZIF-8 and Zr/ZIF-8 for greener synthesis of chloromethyl ethylene carbonate by CO₂ utilization. *Energies*, *13*(3), 521.

Ou, G., He, B., & Yuan, Y. (2011). Lipases are soluble and active in glycerol carbonate as a novel biosolvent. *Enzyme and Microbial Technology*, *49*(2), 167-170.

Ozorio, L. P., & Mota, C. J. (2017). Direct carbonation of glycerol with CO₂ catalyzed by metal oxides. *ChemPhysChem*, *18*(22), 3260-3265.

Pandey, P. H., & Pawar, H. S. (2022). Mingled Metal Oxides Catalyst for Direct Carbonylation of Glycerol into Glycerol Carbonate. *ChemistrySelect*, 7(12), e202104264.

Pattanaik, P. P., Kumar, P. M., Raju, N., & Lingaiah, N. (2021). Continuous synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over Fe–La mixed oxide catalysts. *Catalysis Letters*, 151, 1433-1443.

Peng, H., Tong, J., Huang, J., Yang, Z., Xiong, W., Yao, Y., & Xu, Z. (2023). In-situ immobilization of MIL-100 (Fe) on the microchannels in wood aerogel: Efficient persulfate activation toward antibiotic removal. *Separation and Purification Technology*, 321, 124195.

Peng, H., Xiong, W., Yang, Z., Xu, Z., Cao, J., Jia, M., & Xiang, Y. (2022). Advanced MOFs@ aerogel composites: construction and application towards environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 432, 128684.

Pescarmona, P. P. (2021). Cyclic carbonates synthesised from CO₂: Applications, challenges and recent research trends. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 29, 100457.

Pirshahid, M. R. B., Alavi, S. M., Rezaei, M., Akbari, E., Varbar, M., & Khosravi, K. (2023). Novel highly efficient Ni-based mesoporous alumina-silica supported catalysts for methane dry reforming: Influence of nickel loading. *Journal of the Energy Institute*, 110, 101361.

Poungsombate, A., Imyen, T., Dittanet, P., Embley, B., & Kongkachuichay, P. (2017). Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol by supported bimetallic Cu–Ni/ZIF-8 MOF catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 16-24.

Pradhan, G., & Sharma, Y. C. (2020). Studies on green synthesis of glycerol carbonate from waste cooking oil derived glycerol over an economically viable NiMgO_x heterogeneous solid base catalyst. *Journal of Cleaner Production*, 264, 121258.

Ptaszyńska, K., Malaika, A., Kozigrodzka, K., & Kozłowski, M. (2023). A Green Approach to Obtaining Glycerol Carbonate by Urea Glycerolysis Using Carbon-Supported Metal Oxide Catalysts. *Molecules*, 28(18), 6534.

Rahmani, S., Rezaei, M., & Meshkani, F. (2014). Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO₂ methanation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1346-1352.

- Rajagopalan, G., Jain, A., Poosarla, V. G., Krishnan, C., & Yang, K. L.** (2024). High level of 1, 3-propanediol production from crude glycerol by Clostridium strain BOH3: critical roles of inoculum and substrate concentration. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 99(6), 1445-1458.
- Ramasubbu, V., Alwin, S., Mothi, E. M., & Shajan, X. S.** (2017). TiO₂ aerogel–Cu-BTC metal-organic framework composites for enhanced photon absorption. *Materials Letters*, 197, 236-240.
- Ramasubbu, V., Kumar, P. R., Mothi, E. M., Karuppasamy, K., Kim, H. S., Maiyalagan, T., & Shajan, X. S.** (2019). Highly interconnected porous TiO₂-Ni-MOF composite aerogel photoanodes for high power conversion efficiency in quasi-solid dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science*, 496, 143646.
- Rao, A. V., Kalesh, R. R., Amalnerkar, D. P., & Seth, T.** (2003). Synthesis and characterization of hydrophobic TMES/TEOS based silica aerogels. *Journal of Porous Materials*, 10, 23-29.
- Razali, N.** (2017). *The Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Carbon Dioxide over Heterogeneous Catalysts*. (Doktora Tezi). The University of Sheffield, İngiltere.
- Razali, N., & McGregor, J.** (2021). Improving product yield in the direct carboxylation of glycerol with CO₂ through the tailored selection of dehydrating agents. *Catalysts*, 11(1), 138.
- Reimerink, W.M.T.M.** (1999). The use of activated carbon as catalyst and catalyst carrier in industrial applications. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 120, 751-769.
- Rozulan, N., Halim, S. A., Razali, N., & Lam, S. S.** (2022). A review on direct carboxylation of glycerol waste to glycerol carbonate and its applications. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(10), 4665-4682.
- Saeedirad, R., Ganjali, S. T., Bazmi, M., & Rashidi, A.** (2018). Effective mesoporous silica-ZIF-8 nano-adsorbents for adsorptive desulfurization of gas stream. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 82, 10-22.
- Samadi-Maybodi, A., Ghezal-Sofla, H., & BiParva, P.** (2023). Co/Ni/Al-LTH layered triple hydroxides with zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) as high efficient removal of diazinon from aqueous solution. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33(1), 10-29.

- Sandesh, S., Shanbhag, G. V., & Halgeri, A. B.** (2013). Transesterification of glycerol to glycerol carbonate using $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: The role of support and basicity. *Catalysis Letters*, *143*, 1226-1234.
- Selmer, I., Kleemann, C., Kulozik, U., Heinrich, S., & Smirnova, I.** (2015). Development of egg white protein aerogels as new matrix material for microencapsulation in food. *The Journal of Supercritical Fluids*, *106*, 42-49.
- Seretis, A., & Tsiakaras, P.** (2016). Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by in situ produced hydrogen from aqueous phase reforming of glycerol over $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported nickel catalyst. *Fuel Processing Technology*, *142*, 135-146.
- Shaheed, N., Javanshir, S., Esmkhani, M., Dekamin, M. G., & Naimi-Jamal, M. R.** (2021). Synthesis of nanocellulose aerogels and Cu-BTC/nanocellulose aerogel composites for adsorption of organic dyes and heavy metal ions. *Scientific Reports*, *11*(1), 18553.
- Sheldon, R. A.** (2016). Green chemistry and resource efficiency: towards a green economy. *Green Chemistry*, *18*(11), 3180-3183.
- Shen, B., Wang, B., Zhu, L., & Jiang, L.** (2020). Properties of cobalt-and nickel-doped ZIF-8 framework materials and their application in heavy-metal removal from wastewater. *Nanomaterials*, *10*(9), 1636.
- Shen, Q., Yan, H., Yuan, X., Li, R., Kong, D., Zhang, W., & Yang, C.** (2023). Tailoring morphology of MgO catalyst for the enhanced coupling reaction of CO_2 and glycerol to glycerol carbonate. *Fuel*, *335*, 126972.
- Simanjuntak, F. S. H., Kim, T. K., Lee, S. D., Ahn, B. S., Kim, H. S., & Lee, H.** (2011). CaO-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: Isolation and characterization of an active Ca species. *Applied Catalysis A: General*, *401*(1-2), 220-225.
- Simanjuntak, F. S. H., Lim, S. R., Ahn, B. S., Kim, H. S., & Lee, H.** (2014). Surfactant-assisted synthesis of MgO: Characterization and catalytic activity on the transesterification of dimethyl carbonate with glycerol. *Applied Catalysis A: General*, *484*, 33-38.
- Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A.** (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*. *57*(4), 603-619.

- Snoussi, Y., Escanciano, I. A., Serafini, M. A., Besbes, N., Bolivar, J. M., & Ladero, M.** (2023). Glycerol Carbonate Solventless Synthesis Using Ethylene Carbonate, Glycerol and a Tunisian Smectite Clay: Activity, Stability and Kinetic Studies. *Applied Sciences*, *13*(12), 7182.
- Song, C.** (2002). CO₂ Conversion and Utilization: An Overview, Chunshan Song, Anne F. Gaffney, & Kaoru Fujimoto (Ed.), *CO₂ Conversion and Utilization*, ACS Symposium Series, Washington, s. 2-30.
- Song, X., Wu, Y., Pan, D., Zhang, J., Xu, S., Gao, L., & Xiao, G.** (2018). Functionalized DVB-based polymer catalysts for glycerol and CO₂ catalytic conversion. *Journal of CO₂ Utilization*, *28*, 326-334.
- 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.
- Su, X., Lin, W., Cheng, H., Zhang, C., Wang, Y., Yu, X., & Zhao, F.** (2017). Metal-free catalytic conversion of CO₂ and glycerol to glycerol carbonate. *Green Chemistry*, *19*(7), 1775-1781.
- Su, L., Wang, H., Niu, M., Dai, S., Cai, Z., Yang, B., & Pan, X.** (2020). Anisotropic and hierarchical SiC@ SiO₂ nanowire aerogel with exceptional stiffness and stability for thermal superinsulation. *Science advances*, *6*(26), eaay6689.
- Smirnova, I., & Gurikov, P.** (2018). Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities. *The Journal of Supercritical Fluids*, *134*, 228-233.
- Smith, D. R., Maroney, M. J., Nordberg, M., & Tyson, J. F.** (2022). General chemistry of metals, sampling, analytical methods, and speciation, Nordberg G. F., Costa M. (Ed.) *Handbook on the Toxicology of Metals*, Elsevier B.V., Amsterdam, s. 15-54.
- Su, X., Lin, W., Cheng, H., Zhang, C., Wang, Y., Yu, X., & Zhao, F.** (2017). Metal-free catalytic conversion of CO₂ and glycerol to glycerol carbonate. *Green Chemistry*, *19*(7), 1775-1781.
- Suthagar, K., Shanthi, K., & Selvam, P.** (2018). Hydrogenolysis of glycerol over silica-supported copper-nanocatalyst: Effect of precipitating-agent and copper metal-loading. *Molecular Catalysis*, *458*, 307-316.

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.

Tadjarodi, A., Haghverdi, M., & Mohammadi, V. (2012). Preparation and characterization of nano-porous silica aerogel from rice husk ash by drying at atmospheric pressure. *Materials Research Bulletin*, 47(9), 2584-2589.

Tezerjani, A. A., Halladj, R., & Askari, S. (2021). Different view of solvent effect on the synthesis methods of zeolitic imidazolate framework-8 to tuning the crystal structure and properties. *RSC Advances*, 11(32), 19914-19923.

Thai, Q. B., Siang, T. E., Le, D. K., Shah, W. A., Phan-Thien, N., & Duong, H. M. (2019). Advanced fabrication and multi-properties of rubber aerogels from car tire waste. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 577, 702-708.

Theofanidis, S. A., Batchu, R., Galvita, V. V., Poelman, H., & Marin, G. B. (2016). Carbon gasification from Fe–Ni catalysts after methane dry reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 185, 42-55.

Timofeeva, M. N., Panchenko, V. N., Gil, A., Chesalov, Y. A., Sorokina, T. P., & Likholobov, V. A. (2011). Synthesis of propylene glycol methyl ether from methanol and propylene oxide over alumina-pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102(3-4), 433-440.

Trade Map (2023a). *List of importers for the glycerol in 2023*. [Erişim: 08.10.2024, 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]

Trade Map (2023b). *List of exporters for the glycerol in 2023*. [Erişim: 08.10.2024, 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]

Trade Map (2023c). *List of importers for the biodiesel in 2023*. [Erişim: 08.10.2024, https://www.trademap.org/Country_SelProduct.aspx?nvpm=1%7c%7c%7c%7c%7c3826%7c%7c%7c4%7c1%7c1%7c1%7c1%7c1%7c2%7c1%7c1%7c1]

Trade Map (2023d). *List of exporters for the biodiesel in 2023*. [Erişim: 08.10.2024, 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]

size distributions in polymer monoliths using complementary physical characterization techniques and liquid chromatography. *Journal of Separation Science*, 39(23), 4492-4501.

Wu, C., Dan, Y., Tian, D., Zheng, Y., Wei, S., & Xiang, D. (2020). Facile fabrication of MOF (Fe)@ alginate aerogel and its application for a high-performance slow-release N-fertilizer. *International Journal of Biological Macromolecules*, 145, 1073-1079.

Wu, L., Huang, Y., Wang, Z., Liu, L., & Xu, H. (2010). Fabrication of hydrophobic alumina aerogel monoliths by surface modification and ambient pressure drying. *Applied Surface Science*, 256(20), 5973-5977.

Wu, C., Wang, Z., Wei, Z., Li, D., Yin, Z., Wu, Q., & Wang, Z. (2024). Transformation of by-product silicon tetrachloride to an efficient and stable heterogeneous base catalyst: Valorization of glycerol into valuable glycerol carbonate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(5), 113720.

Xiao, L., Lv, D., & Wu, W. (2011). Brønsted acidic ionic liquids mediated metallic salts catalytic system for the chemical fixation of carbon dioxide to form cyclic carbonates. *Catalysis Letters*, 141, 1838-1844.

Yadav, D., Datta, S., Saha, S., Pradhan, S., Kumari, S., Gupta, P. K., & Sahu, G. (2022). Heterogeneous Nanocatalyst for Biodiesel Synthesis. *ChemistrySelect*, 7(28), e202201671.

Yan, X., Yang, Y., Wang, C., Hu, X., Zhou, M., & Komarneni, S. (2017). Synthesis of pore-expanded mesoporous ZIF-8/silica composites in the presence of swelling agent. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 81, 268-275.

Yang, W., Han, Y., Li, C., Zhu, L., Shi, L., Tang, W., & Li, Z. (2019). Shapeable three-dimensional CMC aerogels decorated with Ni/Co-MOF for rapid and highly efficient tetracycline hydrochloride removal. *Chemical Engineering Journal*, 375, 122076.

Ye, D., Tang, W., Zhang, T., Lv, L., Zou, Z., Gupta, R. K., & Tang, S. (2022). Enhancing the synergism of Fe₃O₄ and Fe₅C₂ to improve the process of CO₂ hydrogenation to olefines. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 654, 130145.

Yusiasih, R., Marvalosha, R., Suci, S. D. S., Yuliani, E., & Pitoi, M. M. (2019). Low volume liquid-liquid extraction for the determination of benzene, toluene, and xylene in water by GC-FID and HPLC-UV. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 277, 012019.

Zhang, J., & He, D. (2014). Surface properties of Cu/La₂O₃ and its catalytic performance in the synthesis of glycerol carbonate and monoacetin from glycerol and carbon dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 419, 31-38.

Zhang, J., & He, D. (2015). Synthesis of glycerol carbonate and monoacetin from glycerol and carbon dioxide over Cu catalysts: the role of supports. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(6), 1077-1085.

Zhang, X., Hu, Z., Sun, Q., Liang, X., Gu, P., Huang, J., & Zu, G. (2023). Bioinspired Gradient Stretchable Aerogels for Ultrabroad-Range-Response Pressure-Sensitive Wearable Electronics and High-Efficient Separators. *Angewandte Chemie International Edition*, 62(1), e202213952.

Zhao, G., Li, Z., Cheng, B., Zhuang, X., & Lin, T. (2023). Hierarchical porous metal organic framework aerogel for highly efficient CO₂ adsorption. *Separation and Purification Technology*, 315, 123754.

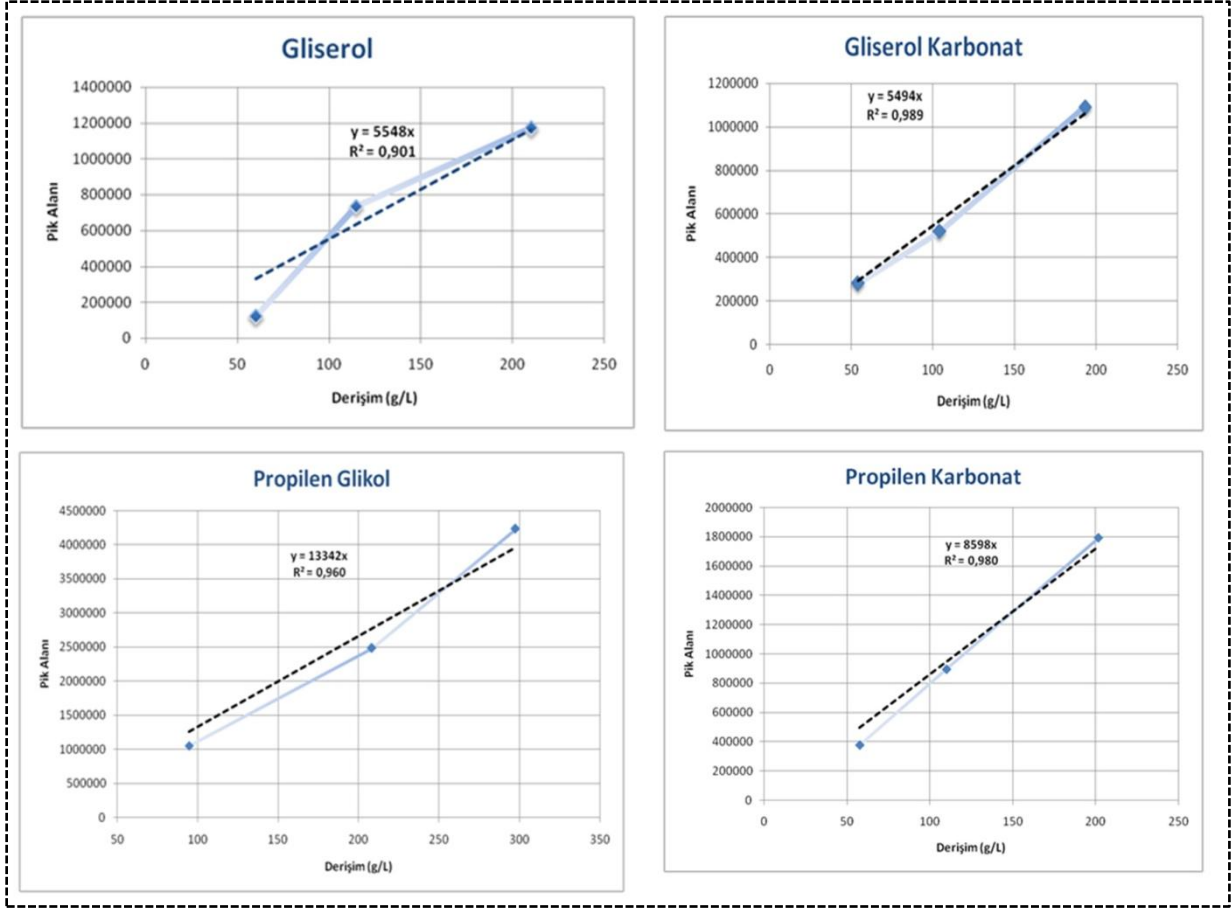
Zhu, G., Zhang, C., Li, K., Zhang, X., & Deng, S. (2024). Enhanced removal of Cu (II) ions from aqueous solution by in-situ synthesis of zeolitic imidazolate framework-67@ wood aerogel composite adsorbent. *Wood Material Science & Engineering*, 19(1), 45-55.

Zong, D., Bai, W., Yin, X., Yu, J., Zhang, S., & Ding, B. (2023). Gradient pore structured elastic ceramic nanofiber aerogels with cellulose nanonets for noise absorption. *Advanced Functional Materials*, 33(31), 2301870.

EKLER

EK-1. Kalibrasyon, Besleme ve Ürün Karışımına ait GC verileri**Tablo 1.1.** Standart çözeltiler için alınan GC verileri

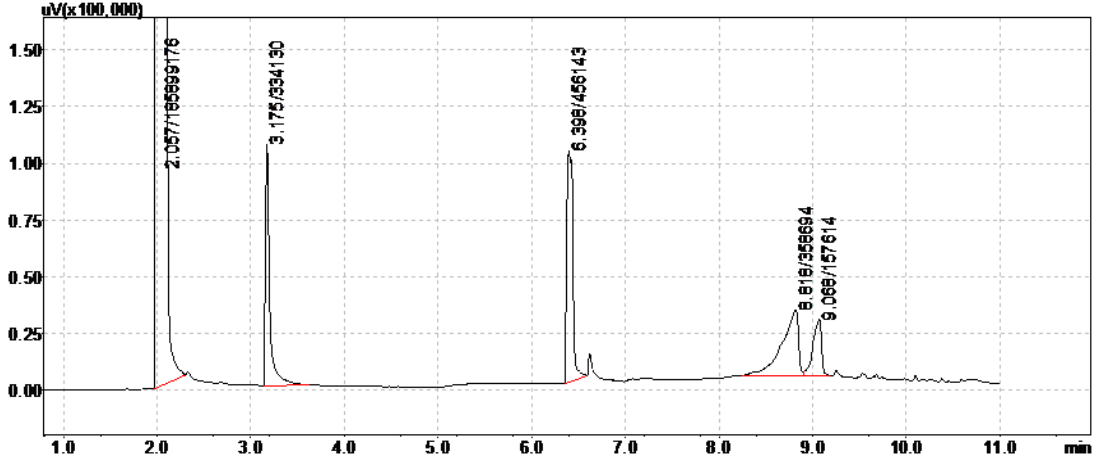
Bileşen	Çözelti	Derişim (g/L)	1. Okuma	2. Okuma	3. Okuma	Ortalama	Bağıl Standart Sapma (%)
Gliserol	1	60	112333,5	110009,9	142515,5	121619,6	14,9
	2	115	709296,7	679872,7	819707,2	736292,2	10,0
	3	210	1251241,0	1142905,0	1117822,0	1170656,0	6,1
Gliserol Karbonat	1	54	264139,8	306928,3	272525,7	281197,9	8,1
	2	104	546585,6	555534,5	458854,7	520324,9	10,3
	3	193	1078697,9	1025948,7	1170242,0	1091630,0	6,7
Propilen Glikol	1	95	913640,1	1150477,1	1087422,6	1050513,0	11,7
	2	208	2498662,1	2522013,4	2436637,3	2485771,0	1,8
	3	297	4175685,0	4172458,2	4353755,1	4233966,0	2,5
Propilen Karbonat	1	58	353120,3	382690,1	396425,5	377412,0	5,9
	2	110	861680,5	949026,8	876869,6	895859,0	5,2
	3	202	1758436,0	1789756,0	1836687,0	1794960,0	2,2



Şekil 1.1. GC için Standart Çözeltilerin Kalibrasyon Grafikleri

Tablo 1.2. Besleme çözeltileri için alınan GC verileri

Çözelti	Derişim (g/L)	1. Okuma	2. Okuma	3. Okuma	Ortalama	Bağıl Standart Sapma (%)
1	190	1084495,8	1045778,0	1150400,1	1093558,0	4,8
2	95	514805,8	533235,9	558262,2	535434,6	4,1



Şekil 1.2. Doktora tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen reaksiyon için ürün karışımına ait örnek GC kromatogramı (Alıkonma süreleri (dk): 2,1 Metanol, 3,2 Propilen Glikol, 6,4 Propilen Karbonat, 8,8 Gliserol, 9,1 Gliserol Karbonat)

EK-2. Reaksiyon Sonrası Katalitik Aktivite Belirlenmesi için Yararlanılan Yöntem

Kalibrasyon eğrilerinin çizimi sonucu aşağıdaki şekilde birer eşitlik elde edilmiştir.

$$y=mx$$

Burada;

y= pik eğrisinin altında kalan reaktant ya da ürün alanı

m= kalibrasyon eğrisinde reaktant ya da ürüne ait eğim değeri

x= reaktant ya da ürün derişimi

Tablo 2.1. Propilen karbonat varlığında gliserol ve CO₂'in alümina destekli katalizör üzerinde reaksiyonu sonucu elde edilen ürün numunesindeki bileşenlerin GC verileri

Alıkonma Süresi (dk)	Pik Alanı	Bileşen
3,2	334130,0	Propilen Glikol
6,4	456143,3	Propilen Karbonat
8,8	358694,0	Gliserol
9,1	157613,9	Gliserol Karbonat

1-Gliserol Dönüşümü Hesabı

$$\text{Reaksiyon sonrası gliserol derişimi} = \frac{358694}{5548} = 65 \text{ g/L}$$

$$\text{Gliserol Dönüşümü (X}_G\text{)} = \frac{(190-65)}{190} * 100 = \% 66$$

2- Gliserol Karbonat Seçicilik Hesabı

$$\text{Reaksiyon sonrası Gliserol Karbonat Derişimi} = \frac{157613,9}{5494} = 29 \text{ g/L}$$

$$\text{Reaksiyon sonrası Gliserol Karbonat Derişimi} = \frac{29}{118,09} = 0,2456 \text{ mol/L}$$

$$\text{Reaksiyon sonrası Propilen Glikol Derişimi} = \frac{334130}{13342} = 25 \text{ g/L}$$

$$\text{Reaksiyon sonrası Propilen Glikol Derişimi} = \frac{25}{76,09} = 0.3286 \text{ mol/L}$$

$$\text{Gliserol Karbonat Seçiciliği (S}_{\text{GK}}) = \frac{0,2456}{(0,2456+0,3286)} * 100 = \%43$$

3-Propilen Glikol Seçicilik Hesabı

$$\text{Propilen Glikol Seçiciliği (S}_{\text{PG}}) = \frac{0,3286}{(0,3286 + 0,2456)} * 100 = \%57$$

4- Gliserol Karbonat Verim Hesabı

$$\text{Gliserol Karbonat Verimi (Y}_{\text{GK}}) = \frac{66*43}{100} = \%28$$

EK-3. Alümina Aerojel Destekli Katalizörlerin GC verileri**Tablo 3.1.** Sıcaklığın Katalitik Aktivite Üzerine Etkisi

Sıcaklık (°C)	Okuma Sayısı	Pik Alanları			Katalitik Aktivite			
		Propilen Glikol	Gliserol	Gliserol Karbonat	X _G	S _{GK}	S _{PG}	Y _{GK}
100	1	334130,0	358694,0	157613,9	66,0	42,5	57,5	28,0
	2	397697,1	424567,7	171406,6	59,7	40,3	59,7	24,1
	3	360320,2	414489,4	169433,5	60,7	42,4	57,6	25,7
Ortalama:					62,1	41,7	58,3	25,9
150	1	534608,2	464581,9	253974,6	55,9	42,6	57,4	23,8
	2	727000,1	492602,5	257374,3	53,3	35,6	64,4	19,0
	3	708531,3	434521,4	248497,6	58,8	35,4	64,6	20,8
Ortalama:					56,0	37,9	62,1	21,2
200	1	1026674,2	263244,8	75459,4	75,0	10,3	89,7	7,7
	2	1188927,5	353036,3	101733,5	66,5	11,8	88,2	7,9
	3	1090988,4	252081,7	84829,9	76,1	10,8	89,2	8,3
Ortalama:					72,5	11,0	89,0	7,9

Tablo 3.2. Gliserol/Eş-Reaktant Oranının Katalitik Aktivite Üzerine Etkisi

Gliserol/Propilen Karbonat Molar Oranı	Okuma Sayısı	Pik Alanları			Katalitik Aktivite			
		Propilen Glikol	Gliserol	Gliserol Karbonat	X _G	S _{GK}	S _{PG}	Y _{GK}
0,5	1	201790,3	54067,5	54803,1	89,7	29,8	70,2	26,8
	2	209657,0	122428,1	60321,8	76,8	31,0	69,0	23,8
	3	236288,7	122113,7	62683,6	76,8	29,3	70,7	22,5
Ortalama:					81,1	30,1	69,9	24,4
1,0	1	534608,2	464581,9	253974,6	55,9	42,6	57,4	23,8
	2	727000,1	492602,5	257374,3	53,3	35,6	64,4	19,0
	3	708531,3	434521,4	248497,6	58,8	35,4	64,6	20,8
Ortalama:					56,0	37,9	62,1	21,2
2,0	1	129241,5	228327,5	35300,9	56,7	29,9	70,1	17,0
	2	139756,3	335828,2	36129,4	36,3	28,8	71,2	10,4
	3	122999,8	379315,4	36052,2	28,0	31,4	68,6	8,8
Ortalama:					40,3	30,1	69,9	12,1

Tablo 3.3. Eş-Reaktant Türünün Katalitik Aktivite Üzerine Etkisi

Eş-reaktant Türü	Okuma Sayısı	Pik Alanları		Katalitik Aktivite		
		Gliserol	Gliserol Karbonat	X _G	S _{GK}	Y _{GK}
Propilen Oksit	1	416007,7	44551,4	21,1	30,4	6,4
	2	345459,7	35156,2	34,5	26,1	9,0
	3	336344,2	35975,0	36,2	22,9	8,3
Ortalama:				30,6	26,5	7,9
Asetonitril	1	383460,4	-	27,2	-	-
	2	440852,0	-	16,4	-	-
	3	347630,9	-	34,0	-	-
Ortalama:				25,9	-	-
Piridin	1	357754,2	-	32,1	-	-
	2	363341,5	-	31,1	-	-
	3	440760,2	-	16,4	-	-
Ortalama:				26,5	-	-
Propilen Karbonat	1	54067,5	54803,1	89,7	29,8	26,8
	2	122428,1	60321,8	76,8	31,0	23,8
	3	122113,7	62683,6	76,8	29,3	22,5
Ortalama:				81,1	30,1	24,4

Tablo 3.4. Katalizör Miktarının Katalitik Aktivite Üzerine Etkisi

Katalizör Miktarı (%)	Okuma Sayısı	Pik Alanları			Katalitik Aktivite			
		Propilen Glikol	Gliserol	Gliserol Karbonat	X _G	S _{GK}	S _{PG}	Y _{GK}
2,0	1	159753,8	416007,7	44551,4	21,1	30,4	69,6	6,4
	2	155855,2	345459,7	35156,2	34,5	26,1	73,9	9,0
	3	189526,5	336344,2	35975,0	36,2	22,9	77,1	8,3
Ortalama:					30,6	26,5	73,5	7,9
6,0	1	520063,2	430074,5	154768,5	18,4	31,8	68,2	5,8
	2	525899,3	428306,0	153537,8	18,7	31,4	68,6	5,9
	3	561901,0	412707,0	150239,6	21,7	29,5	70,5	6,4
Ortalama:					19,6	30,9	69,1	6,0
10,0	1	410267,7	287851,8	78855,4	45,4	23,1	76,9	10,5
	2	424577,0	289551,3	96921,8	45,1	26,3	73,7	11,9
	3	542265,1	330757,1	90853,4	37,2	20,8	79,2	7,7
Ortalama:					42,6	23,4	76,6	10,0

Tablo 3.5. Katalizör Türünün Katalitik Aktivite Üzerine Etkisi

Katalizör Türü	Okuma Sayısı	Pik Alanları			Katalitik Aktivite			
		Propilen Glikol	Gliserol	Gliserol Karbonat	X _G	S _{GK}	S _{PG}	Y _{GK}
Katalizörsüz	1	0	233439,0	17076,5	55,7	100,0	0,0	55,7
	2	0	290687,5	21117,8	44,8	100,0	0,0	44,8
	3	0	295223,4	24138,5	44,0	100,0	0,0	44,0
Ortalama:					48,2	100,0	0,0	48,2
AA-2Ni-5ZIF	1	520063,2	430074,5	154768,5	18,4	31,8	68,2	5,8
	2	525899,3	428306,0	153537,8	18,7	31,4	68,6	5,9
	3	561901,0	412707,0	150239,6	21,7	29,5	70,5	6,4
Ortalama:					19,6	30,9	69,1	6,0
AA-5Ni-5ZIF	1	343429,7	261906,6	45368,5	50,3	17,1	82,9	8,6
	2	297295,9	345153,7	67048,7	34,5	26,1	73,9	9,0
	3	340704,4	296411,9	54991,7	43,8	20,2	79,8	8,8
Ortalama:					42,9	21,1	78,9	8,8
AA-8Ni-5ZIF	1	296540,3	345982,8	106643,2	34,4	36,0	64,0	12,4
	2	339526,8	368029,3	115598,6	30,2	34,8	65,2	10,5
	3	331594,5	371842,0	116437,0	29,4	35,5	64,5	10,4
Ortalama:					31,3	35,4	64,6	11,1

Tablo 3.5. Tablonun Devamı

Katalizör Türü	Okuma Sayısı	Pik Alanları			Katalitik Aktivite			
		Propilen Glikol	Gliserol	Gliserol Karbonat	X _G	S _{GK}	S _{PG}	Y _{GK}
AA-2Ni-15ZIF	1	295689,0	366149,8	88846,1	55,7	100,0	0,0	55,7
	2	258205,8	359020,5	87271,7	44,8	100,0	0,0	44,8
	3	235247,2	276925,2	65583,6	44,0	100,0	0,0	44,0
Ortalama:					36,6	32,3	67,7	11,7
AA-5Ni-15ZIF	1	315217,3	496814,8	103512,5	18,4	31,8	68,2	5,8
	2	283856,1	451842,8	84287,6	18,7	31,4	68,6	5,9
	3	338815,6	424026,9	73697,2	21,7	29,5	70,5	6,4
Ortalama:					13,2	30,4	69,6	3,8
AA-8Ni-15ZIF	1	189744,8	358811,0	24554,1	50,3	17,1	82,9	8,6
	2	214317,6	444478,2	34536,4	34,5	26,1	73,9	9,0
	3	184484,8	498271,5	49831,3	43,8	20,2	79,8	8,8
Ortalama:					17,7	22,2	77,8	3,4

Tablo 3.6. Reaksiyon Süresinin Katalitik Aktivite Üzerine Etkisi

Reaksiyon Süresi (sa.)	Okuma Sayısı	Pik Alanları			Katalitik Aktivite			
		Propilen Glikol	Gliserol	Gliserol Karbonat	X _G	S _{GK}	S _{PG}	Y _{GK}
1	1	220711,9	342964,0	37112,4	34,9	20,8	79,2	7,3
	2	224913,2	372951,6	43888,0	29,2	23,4	76,6	6,8
	3	187810,4	416719,3	62635,6	20,9	34,3	65,7	7,2
Ortalama:					28,4	26,2	73,8	7,1
2	1	315217,3	496814,8	103512,5	5,7	33,9	66,1	1,9
	2	283856,1	451842,8	84287,6	14,3	31,7	68,3	4,5
	3	338815,6	424026,9	73697,2	19,5	25,4	74,6	5,0
Ortalama:					13,2	30,4	69,6	3,8
3	1	163099,9	388419,6	59231,4	26,3	36,2	63,8	9,5
	2	113803,3	294423,8	42604,5	44,1	36,9	63,1	16,3
	3	100639,4	283621,7	43347,9	46,2	40,3	59,7	18,6
Ortalama:					38,9	37,8	62,2	14,8
4	1	196703,6	323318,5	47718,7	38,7	27,5	72,5	10,6
	2	198000,2	295000,2	39348,0	44,0	23,7	76,3	10,4
	3	198433,8	374351,7	58575,1	29,0	31,6	68,4	9,2
Ortalama:					37,2	27,6	72,4	10,1

EK-4. Silika Aerojel Destekli Katalizörlerin GC verileri**Tablo 4.1.** Sıcaklığın Katalitik Aktivite Üzerine Etkisi

Sıcaklık (°C)	Okuma Sayısı	Pik Alanları			Katalitik Aktivite			
		Propilen Glikol	Gliserol	Gliserol Karbonat	X _G	S _{GK}	S _{PG}	Y _{GK}
100	1	0,0	480108,8	22851,5	8,9	100,0	0,0	8,9
	2	0,0	369034,5	15162,2	30,0	100,0	0,0	30,0
	3	23659,8	386910,5	14793,9	26,6	49,5	50,5	13,2
Ortalama:					21,8	83,2	16,8	17,3
150	1	30501,5	404684,7	41173,4	23,2	67,9	32,1	15,8
	2	57728,8	365706,5	28941,5	30,6	44,0	56,0	13,5
	3	61010,5	410855,0	38449,7	22,0	49,7	50,3	10,9
Ortalama:					25,3	53,8	46,2	13,4
200	1	172728,3	212348,6	29914,6	59,7	21,3	78,7	12,7
	2	192729,2	307480,3	53530,9	41,7	30,3	69,7	12,6
	3	184380,0	471129,8	119198,7	10,6	50,3	49,7	5,3
Ortalama:					37,3	34,0	66,0	10,2

Tablo 4.2. Gliserol/Eş-Reaktant Oranının Katalitik Aktivite Üzerine Etkisi

Gliserol/Propilen Oksit Molar Oranı	Okuma Sayısı	Pik Alanları			Katalitik Aktivite			
		Propilen Glikol	Gliserol	Gliserol Karbonat	X _G	S _{GK}	S _{PG}	Y _{GK}
0,25	1	317359,6	182682,8	226220,7	65,3	52,7	47,3	34,5
	2	389944,8	145770,5	196256,4	72,3	44,1	55,9	31,9
	3	414606,9	164758,5	209145,1	68,7	44,1	55,9	30,3
Ortalama:					68,8	47,0	53,0	32,2
0,50	1	172728,3	212348,6	29914,6	59,7	21,3	78,7	12,7
	2	192729,2	307480,3	53530,9	41,7	30,3	69,7	12,6
	3	184380,0	471129,8	119198,7	10,6	50,3	49,7	5,3
Ortalama:					37,3	34,0	66,0	10,2
0,75	1	57230,7	517270,2	48951,6	1,9	57,2	42,8	1,1
	2	51376,9	478949,2	42144,3	9,1	56,2	43,8	5,1
	3	56036,7	485633,1	40847,6	7,9	53,3	46,7	4,2
Ortalama:					6,3	55,6	44,4	3,5

Tablo 4.3. Katalizör Miktarının Katalitik Aktivite Üzerine Etkisi

Katalizör Miktarı (%)	Okuma Sayısı	Pik Alanları			Katalitik Aktivite			
		Propilen Glikol	Gliserol	Gliserol Karbonat	X _G	S _{GK}	S _{PG}	Y _{GK}
2,0	1	317359,6	182682,8	226220,7	65,3	52,7	47,3	34,5
	2	389944,8	145770,5	196256,4	72,3	44,1	55,9	31,9
	3	414606,9	164758,5	209145,1	68,7	44,1	55,9	30,3
Ortalama:					68,8	47,0	53,0	32,2
5,0	1	528588,8	81528,8	254211,4	84,5	42,9	57,1	36,3
	2	493080,4	106265,4	219661,0	79,8	41,1	58,9	32,8
	3	481798,2	94979,7	203094,9	82,0	39,7	60,3	32,6
Ortalama:					82,1	41,3	58,7	33,9
8,0	1	459065,3	87049,8	265895,5	83,5	47,5	52,5	39,7
	2	429845,5	102880,9	305447,8	80,5	52,6	47,4	42,4
	3	470241,8	86173,5	282140,4	83,7	48,4	51,6	40,5
Ortalama:					82,5	49,5	50,5	40,9

Tablo 4.4. Katalizör Türünün Katalitik Aktivite Üzerine Etkisi

Katalizör Türü	Okuma Sayısı	Pik Alanları			Katalitik Aktivite			
		Propilen Glikol	Gliserol	Gliserol Karbonat	X _G	S _{GK}	S _{PG}	Y _{GK}
SA-2Ni-5ZIF	1	544711,1	69116,2	177780,4	86,9	33,8	29,4	66,2
	2	563161,1	75832,0	188200,9	85,6	34,3	29,4	65,7
	3	582647,3	68982,5	176485,1	86,9	32,2	27,9	67,8
Ortalama:					86,5	33,4	28,9	66,6
SA-5Ni-5ZIF	1	605320,6	61339,3	197056,2	88,4	33,7	29,8	66,3
	2	679701,3	64719,9	256866,0	87,7	37,2	32,6	62,8
	3	627707,8	69091,3	149881,5	86,9	27,2	23,6	72,8
Ortalama:					87,7	32,7	28,7	67,3
SA-8Ni-5ZIF	1	800665,8	86898,3	259801,0	83,5	33,7	28,1	66,3
	2	876252,3	112573,1	292171,7	78,6	34,3	27,0	65,7
	3	866579,7	97022,6	325685,9	81,6	37,0	30,2	63,0
Ortalama:					81,2	35,0	28,4	65,0
SA-2Ni-15ZIF	1	627445,8	67432,4	296528,0	87,2	42,5	57,5	37,1
	2	672115,0	90554,1	302730,8	82,8	41,3	58,7	34,2
	3	636795,2	68955,8	328812,8	86,9	44,7	55,3	38,8
Ortalama:					85,6	42,8	57,2	36,7

Tablo 4.4. Tablonun Devamı

Katalizör Türü	Okuma Sayısı	Pik Alanları			Katalitik Aktivite			
		Propilen Glikol	Gliserol	Gliserol Karbonat	X _G	S _{GK}	S _{PG}	Y _{GK}
SA-5Ni-15ZIF	1	459065,3	87049,8	265895,5	83,5	47,5	52,5	39,7
	2	429845,5	102880,9	305447,8	80,5	52,6	47,4	42,4
	3	470241,8	86173,5	282140,4	83,7	48,4	51,6	40,5
Ortalama:					82,5	49,5	50,5	40,9
SA-8Ni-15ZIF	1	433629,0	56317,6	191040,6	89,3	40,8	59,2	36,4
	2	413930,8	71799,6	172640,6	86,4	39,5	60,5	34,1
	3	434610,3	55226,8	216040,9	89,5	43,8	56,2	39,2
Ortalama:					88,4	41,3	58,7	36,6