

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GLİSEROLÜN FOTOKATALİTİK OKSİDASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Özge AKYAVAŞOĞLU
(151080502)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ertuğrul ERKOÇ
Eş Danışman: Prof. Dr. Deniz ÜNER**

TEMMUZ 2018

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 151080502 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Özge AKYAVAŞOĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “GLİSEROLÜN FOTOKATALİTİK OKSİDASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Ertuğrul ERKOÇ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Osman Nuri ATA**
Atatürk Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR
Bursa Teknik Üniversitesi

Savunma Tarihi : 20 Temmuz 2018

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi/...../.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Özge AKYAVAŞOĞLU

İmzası :

X X X X X



Aileme...

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, gliserolün, foto-katalitik oksitleme ile glikolik asit ve formik aside dönüşümü incelenmiştir. Çinko oksit fotokatalizörünün gliserolü oksitleme mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Öncelikle tez konusunu seçerken isteklerimi göz önünde bulundurup bana yardımcı olan tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ertuğrul Erkoç'a, ve tez eş danışmanım Prof. Dr. Deniz Üner'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, analizler konusunda bana yardımcı olan Doç. Dr. Mehmet İşleyen'e, Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Aygün'e Gamze Koz'a analizleri yapan arkadaşım Elif Koç'a katalizörleri üreten Araştırma Görevlisi Gözde Geçim'e ve Sinan Dönmez'e desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım, Ayşe Gül Türe'ye, Mehtap Özekmekci'ye, Selay Uzunlar'a, ve deneyler sırasında bana yardımcı olan Nudem Deniz'e ve Özgür Kahraman'a teşekkür ederim.

Temmuz 2018

Özge AKYAVAŞOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|-------------|
| ÖNSÖZ | v |
| İÇİNDEKİLER | vi |
| KISALTMALAR | viii |
| SEMBOLLER | ix |
| ÇİZELGE LİSTESİ | x |
| ŞEKİL LİSTESİ | xi |
| ÖZET | xv |
| SUMMARY | xvi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1 Gliserol Oksitlemesi ve Önemi | 1 |
| 1.2 Motivasyon..... | 4 |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ | 5 |
| 2.1 Katalitik Gliserol Oksitlemesi | 5 |
| 2.1.1 Katalizör etkisi | 8 |
| 2.1.2 Katalizör desteği etkisi..... | 9 |
| 2.1.3 Katalizör sentez metodu etkisi | 10 |
| 2.1.4 Katalizör boyut, yapı ve dayanıklılığı etkisi | 10 |
| 2.1.5 pH etkisi | 11 |
| 2.1.6 Diğer parametreler | 12 |
| 2.2 Fotokatalitik Oksitlemesi | 13 |
| 2.2.1 Homojen işlemler | 13 |
| 2.2.1.1 UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H ₂ O ₂) | 13 |
| 2.2.1.2 UV radyasyonu/ozon (UV/O ₃) prosesi..... | 13 |
| 2.2.1.3 O ₃ /H ₂ O ₂ Prosesi..... | 14 |
| 2.2.1.4 Fenton Proses | 14 |
| 2.2.2 Heterojen işlemler | 14 |
| 2.2.2.1 Foto-katalizör | 14 |
| 2.3 Taylor Akışı..... | 19 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM | 23 |
| 3.1 Reaktör Kurulumu | 23 |
| 3.1.1 Mini kanal reaktör | 23 |
| 3.1.2 Kesikli reaktör..... | 23 |
| 3.1.3 Kabarcıklı kolon reaktör | 23 |
| 3.2 Analiz | 26 |
| 4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA | 27 |
| 4.1 Farklı Katalizörler ile Gliserol Oksitlemesi | 27 |
| 4.2 Farklı Reaktörlerde Gliserol Oksitlemesi..... | 28 |
| 4.3 Katalizör Etkisi Fe ve ZnO..... | 30 |
| 4.4 Akış Etkisi- Taylor ve Film Akışları | 32 |
| 4.5 Oksitleyici Etkisi-Hava ve Oksijen | 37 |

| | |
|---|------------|
| 4.5 Gliserol Yüzdesi ve Ürünler..... | 38 |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 43 |
| KAYNAKLAR | 45 |
| EKLER | 57 |
| EK A: İyon Kromatografi Kromatogramları | 57 |
| EK B: Gliserol Oksitleme Çalışmaları | 110 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 118 |



KISALTMALAR

| | |
|--------------|---|
| Atm | : Atmosferik basınç |
| Bo | : Bond sayısı ($\Delta\rho d^2/\sigma$) |
| C3 | : Üç karbonlu bileşik |
| Ca | : Kılcallık sayısı ($\mu\nu/\sigma$) |
| DB | : Değerlik bandı |
| DHA | : Dihidroksiaseton, $C_3H_6O_3$ |
| DFT | : Yoğunluk fonksiyonel teorisi |
| Dk | : Dakika |
| EXAFS | : Genişletilmiş X ışını soğurma inceyapı spektroskopisi |
| FA | : Formik asit, CH_2O_2 |
| FBR | : Sabit yataklı reaktör |
| Fr | : Froude sayısı ($\rho\nu^2/\Delta\rho gd$) |
| G | : Gaz kabarcığı |
| GA | : Glikolik asit, $C_2H_4O_3$ |
| GAD | : Gliseraldehit, $C_3H_6O_3$ |
| GLA | : Gliserik asit, $C_3H_6O_4$ |
| GLY | : Gliserol, $C_3H_8O_3$ |
| HAA | : Glikolaldehit, $C_2H_4O_2$ |
| HOPA | : Hidroksipürivik asit, $C_3H_4O_4$ |
| HPA | : Hidropürivaldehit, $C_3H_4O_3$ |
| HPLC | : Yüksek performanslı sıvı kromatografi |
| hv | : Hava |
| IUPAC | : Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği |
| İB | : İletim bandı |
| LA | : Laktik asit, $C_3H_6O_3$ |
| MOA | : Mezo-oksalik asit, $C_3H_2O_5$ |
| MWCNT | : Çok duvarlı karbon nano tüp |
| MG | : Metilglioksalat, $C_3H_4O_2$ |
| OA | : Oksalik asit, $C_2H_2O_4$ |
| sa | : Saat |
| sn | : Saniye |
| ppm | : milyonda bir (Parts per million) |
| PTFE | : Politetrafloro etilen |
| Re | : Reynold sayısı ($\rho\nu d/\mu$) |
| We | : Weber sayısı ($\rho\nu^2 d/\sigma$) |

SEMBOLLER

| | |
|-------------------|---|
| $^1\text{O}_2$ | : Tek değerlikli oksijen (Singlet oxygen) |
| d | : ap |
| e_{IB}^- | : İletim bandı enerjisi |
| h_{DB}^+ | : Değerlik bandı enerjisi |
| g | : Yerçekimi ivmesi, m/sn^2 |
| K | : Kelvin |
| L | : Litre |
| m | : Metre |
| M | : Molarite |
| MPa | : Mega paskal |
| R | : Yarıçap, m |
| ν | : Kinematik vizkozite |
| \acute{u} | : Hacimsel debi, mL/sn |
| XL | : Endüktif reaktans |
| α | : Asal gerilme doğrultusundan sapma açısı |
| ρ | : Yoğunluk, g/mL |
| σ | : Yüzey gerilimi |
| μ | : Dinamik vizkozite |
| • | : Radikal iyon |
| - | : Anyonik iyon |
| + | : Katyonik iyon |
| Δ | : Fark |

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|-----|
| Çizelge 1.1 : Gliserolün özellikleri..... | 1 |
| Çizelge 2.1 : Bazı oksitleyicilerin elektrik potansiyelleri..... | 5 |
| Çizelge 2.2 : Foto-katalitik çalışmalar..... | 19 |
| Çizelge 2.3 : Kanalların sınıflandırılması..... | 20 |
| Çizelge 2.4 : Taylor akışında kullanılan boyutsuz sayılar..... | 21 |
| Çizelge 3.1 : Mini kanal foto-reaktörün özellikleri..... | 23 |
| Çizelge 3.2 : Kabarcıklı kolon reaktörün özellikleri..... | 25 |
| Çizelge 3.3 : Reaksiyonlarda kullanılan gazlar..... | 25 |
| Çizelge 3.4 : Reaksiyonlarda kullanılan kimyasallar..... | 25 |
| Çizelge 3.5 : Standart çözeltilerin pik zamanları..... | 26 |
| Çizelge 4.1 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO | 33 |
| Çizelge 4.2 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO | 33 |
| Çizelge 4.2 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO | 33 |
| Çizelge 4.3 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO | 33 |
| Çizelge 4.4 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, hava, 2 g/L ZnO | 33 |
| Çizelge 4.5 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, Taylor akışı, hava, 2 g/L ZnO | 34 |
| Çizelge 4.6 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, hava, 2 g/L ZnO | 34 |
| Çizelge 4.7 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, hava, 2 g/L ZnO | 34 |
| Çizelge 4.8 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, film akışı, oksijen, 2 g/L ZnO | 34 |
| Çizelge 4.9 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, oksijen, 2 g/L ZnO | 34 |
| Çizelge 4.10 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, oksijen, 2 g/L ZnO | 35 |
| Çizelge 4.11 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, film akışı, oksijen, 2 g/L ZnO | 35 |
| Çizelge 4.12 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, film akışı, hava, 2 g/L ZnO | 35 |
| Çizelge 4.13 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, hava, 2 g/L ZnO | 35 |
| Çizelge 4.14 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, hava, 2 g/L ZnO | 35 |
| Çizelge 4.15 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, film akışı, hava, 2 g/L ZnO | 36 |
| Çizelge 4.16 : Mini kanal reaktör, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO..... | 36 |
| Çizelge 4.17 : Mini kanal reaktör, %5 gliserol Taylor akışı, oksijen, 2 g/L Fe | 36 |
| Çizelge B.1 : Au katalizör ile yapılan çalışmalar..... | 110 |
| Çizelge B.2 : Pt katalizör ile yapılan çalışmalar..... | 113 |
| Çizelge B.3 : Farklı katalizörler ile yapılan çalışmalar..... | 115 |
| Çizelge B.4 : Farklı reaktörler ile yapılan çalışmalar..... | 117 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| Şekil 2.1 : H ₂ O ₂ ile gliserol oksitlemesi | 6 |
| Şekil 2.2 : Pt Katalizör ile gliserol oksitlemesi | 6 |
| Şekil 2.3 : Au katalizör ile gliserol oksitlemesi | 6 |
| Şekil 2.4 : Polioksometalat katalizör ile gliserolden laktik asit üretimi | 7 |
| Şekil 2.5 : Ag katalizör ile gliserol oksitlemesi | 7 |
| Şekil 2.6 : Foto-katalizör uyarılmış hali | 15 |
| Şekil 2.7 : Gliserol foto-oksitlemesi | 16 |
| Şekil 2.8 : H ₂ O ₂ ile gliserol foto-oksitlemesi | 18 |
| Şekil 2.9 : Taylor akışında kütle transferi | 20 |
| Şekil 2.10 : Taylor akışını oluşturan bağlantılar | 21 |
| Şekil 3.1 : Mini kanal foto-reaktör | 24 |
| Şekil 3.2 : Kesikli reaktör | 24 |
| Şekil 3.3 : Kabarcıklı kolon reaktör | 25 |
| Şekil 3.4 : ICS 1100 iyon kromatografi | 26 |
| Şekil 4.1 : Farklı katalizörler ile gliserol oksitlemesi, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L kataliz konsantrasyonu, | 27 |
| Şekil 4.2 : Farklı reaktörlerde gliserol oksitlemesi, %5 gliserol, 2g/L ZnO | 29 |
| Şekil 4.3 : Dönüşümlü mini kanal reaktör, %20 gliserol, oksijen, 2 g/L ZnO | 30 |
| Şekil 4.4 : Mini kanal reaktör, ZnO ve Fe, %5 gliserol, oksijen, 2 g/L katalizör, 20 dakika | 30 |
| Şekil 4.5 : Mini kanal reaktör, ZnO ve Fe, % 5 gliserol, oksijen, 2 g/L katalizör ... | 31 |
| Şekil 4.6 : Kabarcıklı kolon reaktörde Fe katalizör %5 gliserol, oksijen, 2 g/L Fe, v _{hava} =1.5 ml/min | 32 |
| Şekil 4.7 : Taylor akışında katalizörlerin faz içerisinde dağılımı | 37 |
| Şekil 4.8 : GA konsantrasyonu, Taylor akışı, oksijen, 2g/L ZnO | 38 |
| Şekil 4.9 : GA konsantrasyonu, Taylor akışı, hava, 2 g/L ZnO | 39 |
| Şekil 4.10 : FA konsantrasyonu, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO | 39 |
| Şekil 4.11 : FA konsantrasyonu, Taylor akışı, hava, 2 g/L ZnO | 40 |
| Şekil 4.12 : GA konsantrasyonu, film akışı, oksijen, 2 g/L ZnO | 40 |
| Şekil 4.13 : GA konsantrasyonu, film akışı, hava, 2 g/L ZnO | 41 |
| Şekil 4.14 : FA konsantrasyonu, film akışı, oksijen, 2 g/L ZnO | 41 |
| Şekil 4.15 : FA konsantrasyonu, film akışı, hava, 2 g/L ZnO | 42 |
| Şekil A.1 : Mini kanal reaktör, Ag-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L ... | 57 |
| Şekil A.2 : Mini kanal reaktör, Ba-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L ... | 57 |
| Şekil A.3 : Mini kanal reaktör, Ce-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L ... | 58 |
| Şekil A.4 : Mini kanal reaktör, Cu-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L ... | 58 |
| Şekil A.5 : Mini kanal reaktör, Fe-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L ... | 59 |
| Şekil A.6 : Mini kanal reaktör, Mg-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L .. | 59 |
| Şekil A.7 : Mini kanal reaktör, Pt-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L | 60 |

| | |
|---|-----------|
| Şekil A.8 : Mini kanal reaktör, ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L | 60 |
| Şekil A.9 : Mini kanal reaktör, P25, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L | 61 |
| Şekil A.10 : Mini kanal reaktör, Fe, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L..... | 61 |
| Şekil A.11 : Dönüşümlü mini kanal reaktör, %20 gliserol, oksijen, 2 g/L ZnO - 24 saat | 62 |
| Şekil A.12 : Dönüşümlü mini kanal reaktör, %20 gliserol, oksijen, 2 g/L ZnO - 48 saat | 62 |
| Şekil A.13 : Dönüşümlü mini kanal reaktör, %20 gliserol, oksijen, 2 g/L ZnO - 72 saat | 63 |
| Şekil A.14 : Kesikli reaktör, %5 gliserol, 2 g/L ZnO - 30 dakika | 63 |
| Şekil A.15 : Kesikli reaktör, %5 gliserol, 2 g/L ZnO - 1 saat | 64 |
| Şekil A.16 : Kesikli reaktör, %5 gliserol, 2 g/L ZnO - 2 saat | 64 |
| Şekil A.17 : Kesikli reaktör, %5 gliserol, 2 g/L ZnO - 6 saat | 65 |
| Şekil A.18 : Kesikli reaktör, %5 gliserol, 2 g/L ZnO - 24 saat | 65 |
| Şekil A.19 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L ZnO $v_{hava}=1.5$ ml/min - 1 saat | 66 |
| Şekil A.20 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L ZnO $v_{hava}=1.5$ ml/min - 3 saat | 66 |
| Şekil A.21 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L ZnO $v_{hava}=1.5$ ml/min - 4 saat | 67 |
| Şekil A.22 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L ZnO $v_{hava}=1.5$ ml/min - 5 saat | 67 |
| Şekil A.23 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L ZnO $v_{hava}=1.5$ ml/min - 6 saat | 68 |
| Şekil A.24 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L ZnO $v_{hava}=1.5$ ml/min - 24 saat | 68 |
| Şekil A.25 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{hava}=1.5$ ml/min - 5 dakika | 69 |
| Şekil A.26 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{hava}=1.5$ ml/min -10 dakika | 69 |
| Şekil A.27 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, Hava, 2 g/L Fe $v_{hava}=1.5$ ml/min - 15 dakika | 70 |
| Şekil A.28 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{hava}=1.5$ ml/min - 20 dakika | 70 |
| Şekil A.29 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{hava}=1.5$ ml/min - 25 dakika | 71 |
| Şekil A.30 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{hava}=1.5$ ml/min - 30 dakika | 71 |
| Şekil A.31 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{hava}=1.5$ ml/min - 35 dakika | 72 |
| Şekil A.32 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{hava}=1.5$ ml/min - 40 dakika | 72 |
| Şekil A.33 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{hava}=1.5$ ml/min - 45 dakika | 73 |
| Şekil A.34 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{hava}=1.5$ ml/min - 50 dakika | 73 |
| Şekil A.35 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, O ₂ , 2 g/L ZnO, 0,01.... | 74 |
| Şekil A.36 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, O ₂ , 2 g/L ZnO, 0,03.... | 74 |
| Şekil A.37 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, O ₂ , 2 g/L ZnO, 0,05.... | 75 |
| Şekil A.38 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, O ₂ , 2 g/L ZnO, 0,07.... | 75 |

| | |
|---|------------|
| Şekil A.89 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, film akışı, O ₂ , 2 g/L ZnO, 0,03..... | 101 |
| Şekil A.90 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, film akışı, O ₂ , 2 g/L ZnO, 0,05..... | 101 |
| Şekil A.91 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, film akışı, O ₂ , 2 g/L ZnO, 0,07..... | 102 |
| Şekil A.92 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, film akışı, O ₂ , 2 g/L ZnO, 0,09..... | 102 |
| Şekil A.93 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, 0,01..... | 103 |
| Şekil A.94 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, 0,03..... | 103 |
| Şekil A.95 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, 0,05..... | 104 |
| Şekil A.96 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, 0,07..... | 104 |
| Şekil A.97 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, 0,09..... | 105 |
| Şekil A.98 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, 0,01..... | 105 |
| Şekil A.99 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, 0,03..... | 106 |
| Şekil A.100 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, 0,05.... | 106 |
| Şekil A.101 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, 0,07.... | 107 |
| Şekil A.102 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, 0,09.... | 107 |
| Şekil A.103 : Mini kanal reaktör, %5 gliserol, Taylor, O ₂ , 2 g/L ZnO, 0,09 | 108 |
| Şekil A.104 : Mini kanal reaktör, %100 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO- | 108 |
| Şekil A.105 : Mini kanal reaktör-kapalı devrim, %5 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L Fe, 0,09 | 109 |

GLİSEROLÜN FOTO-KATALİTİK OKSİDASYONU

ÖZET

Gliserol, üç foksiyonel hidroksil grubuna sahip bir poliol'dür. Biyodizel üretimi sırasında yan ürün olarak çıkışı bu kimyasalın daha değerli ürünlere dönüşümünü önemli bir konuma taşımıştır. Dihidroksiaseton, glikolik asit, gliseraldehit, oksalik asit gibi bir çok kimyasal gliserol oksitlemesi yolu ile elde edilebilmektedir. Kademeli oksitleme olarak gerçekleşen bu işlemde bir ürün üzerinde seçicilik elde etmek oldukça önemli bir noktadır.

Literatür incelendiğinde gliserolün bir çok katalitik çalışması olmasına rağmen sınırlı sayıda foto-katalitik çalışmaya rastlanmıştır. Bu konuda katkı sağlamak amacıyla mini kanal foto-reaktör hazırlanmıştır.

Bu amaçla, mikro kanallarda ard arda gelen sıvı ve gaz tıpalardan (slug) oluşan Taylor akışı rejimi ve eşmerkezli (annular) film akışlarında mini kanal reaktörün oksitleme performansı incelenmiştir.

Bu çalışma, üç ana kısma ayrılarak incelenebilir. İlk kısımda, çinko-oksitin platin, gümüş, seryum, magnezyum, baryum, kalsiyum, demir, bakır ile katkılanmış durumda performansı karşılaştırılmıştır. Bu katalizörlere ek olarak ticari titanyum-dioksit ve demir katalizörler ile de deneyler yapılmıştır. Katalizörlerin gaz faza geçişi sebebiyle katalizör etkisi tespit edilemiştir.

İkinci kısımda mini kanal reaktör geridönüşümlü şekilde 72 saat boyunca örnekler alınarak ürünlerin oluşumu izlenmiştir. Ayrıca kesikli ve kabarcıklı kolon reaktörler ile de 24 saatlik oksitlenme performansı gözlemlenerek reaktörlerin akış rejimlerinin tepkime üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Üçüncü kısımda, mini kanal reaktörde çinko-oksit katalizör ile akış türü, sıvı akış hızı, oksitleyici tipi ve gliserol konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Tüm reaksiyonlar süresince katalizör miktarı sabit kalmıştır. Her iki akış tipinde de katalizör çamur faz olarak sisteme verilmiş, katalizörün reaktör boyunca karışım ve stabilizasyonu gözlenmiştir. Hava ve oksijen oksitleyici olarak kullanılmıştır. Deneylerden elde edilen örneklerin, iyon kromatografisi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile glikolik asit ve formik asit analizleri yapılmıştır.

Çalışma sonucunda glikolik asidin oluşum hızı ilk dakikalarda oldukça fazla iken sonrasında glikolik asit konsantrasyonunun sabit kaldığı, formik asidin oluşmaya başlaması için belirli bir zaman gerektiği doğrudan ve dolaylı yoldan oksitleme basamakları ile formik asidin üretilebildiği sonucuna varılmıştır.

Mini kanal reaktör ile yapılan deneylerde nano-katalizörlerin sıvı faz bölgesinden gaz faz bölgesine geçerek katalizör kayıplarına sebep olduğu görülmüş, bu durum parçacık çapı ile ilişkilendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Gliserol oksitlenmesi, ZnO, Taylor akış reaktörü, eş merkezli film reaktörü, foto-katalizör

PHOTO CATALYTIC OXIDATION OF GLYCEROL

SUMMARY

Glycerol is a poly-alcohol with three hydroxyle groups. As a byproduct of biodiesel production, its transformation to more valuable chemicals has been important. One of the methods to produce chemicals from waste glyserol is the oxidation process. Oxidation of Glycerol brings many chemicals like dihydroxy acetone, glycolic acid, glyceraldehyde, oxalic acid and others which makes it difficult to get one product with high selectivity and yield as there is gradual oxidation of formed products as well.

The literatur survey and the state of the art of glycerol oxidation shows studies are more concerned with the higher temperature and pressure catalytic processes while there are only a few studies regarding photocatalytic oxidation process.

To realize the photocatalytic oxidation of glycerol, Taylor flow, which is characterized as consequent flow liquid slugs and gas bubbles, and annular film flow were used.

This study is examined as three parts. In the first, zinc-oxide catalyts doped with baryum, cerium, magnezium, platinum, silver, iron, and copper were used in Taylor Flow conditions. Additionally, commerical TiO_2 and zero valent iron catalyts were used and compared to zinc oxide catalyts.

In part two, reactor performances were compared with slurry bubble column and batch reactors.

In the part three, flow regime, liquid flow rate, gas flow rate, and oxidant type were selected as a independent parameters to investigate glycerol oxidation. Catalyts amount was kept constant for all sets.

Obtained samples were analyzed using ion chromatography and High Performance Liquid Chromotography (HPLC) to analyze formic acid glycolic acid formations.

From the data, it was determined that glyceolic acid production rate is very fast in first minutes while then glycolic acid concentration is constant. It needed more time to produce formic acid. It was also concluded that formic acid is formed whether the oxidation is direct or indirect.

In the study it was observed that the nano sized catalyts inside the liquid passed through the interface and stationed themselves in the gas phase which reduced the efficiency of Taylor Flow, and noted as a problem to be solved.

Keywords: Glycerol oxidation, ZnO, Taylor flow reactor, annular film flow reactor, photo-catalyst,

1. GİRİŞ

1.1 Gliserol Oksitlemesi ve Önemi

Gliserol, IUPAC adlarıyla 1,2, 3 trihidroksiopropan veya 1, 2, 3 propantriol iki bin yıldan daha fazla süredir hayatımızda olan newtonian bir kimyasaldır. 1783'te İsviçreli kimyager Carl Wilhelm Scheele tarafından keşfedilmiş ve 1811'de Michel Eugene Chevreul tarafından yunanca şeker anlamına gelen “glykos” kelimesinden türetilerek adlandırılmıştır [1].

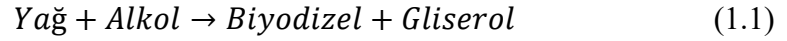
Yapısındaki üç adet OH- fonksiyonel grubuyla oldukça aktif bir madde olan gliserol, polar ve toksik olmayan yapısıyla bilinmektedir. Fiziksel özellikleri Çizelge 1.1’de belirtilen madde oldukça yüksek kaynama noktası ve viskozitesi ile bilinir. Renksiz ve kokusuz sıvı genellikle çözücü olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 1.1 : Gliserolün özellikleri

| Özellik | Miktar |
|-----------------------|------------------------|
| Yoğunluk | 1,26 g/cm ³ |
| Molar kütle | 92,09 g/mol |
| Kaynama noktası | 290 °C |
| Erime Noktası | 17,8 °C |
| Viskozite (25°C) | 14,9 poise |
| Yüzey gerilimi (25°C) | 63,4 mN/m |

Gliserol günümüzde popülerleşen kimyasallardan biridir. Bunun en önemli nedeni dünyamızın giderek artan enerji ihtiyacı ve azalan kaynaklarımıza bağlı olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının ön plana çıkmasıdır. Biyodizel, hayvan ve bitki yağları gibi toksit olmayan kaynaklardan elde edilen, metil ester ve uzun zincirli yağ asitlerinin bir karışımıdır. Yağların, alkol ile transesterifikasyonu işleminde biyodizel elde edilirken kütlece %10 oranında gliserol oluşur.

Günümüzde gliserolün temel kaynağı 2015 yılında 31 milyar litreyi bulması düşünülen biyodizel üretimidir [2]. Bu ölçüde devasal miktardaki gliserol yan ürünü, geleneksel olarak sabun üretiminde kullanılsa da, hem gliserolün fiyatını giderek düşürmekte, hem de bu üründen daha değerli kimyasalların eldesini ilgiçekici hale getirmektedir.



Yıllık 600 000 ton gliserol sabundaki yağların hidrolizi ile elde edilmektedir. Gliserol üretiminin %25'i ise propilenin oksitlemesi veya klorizasyonu ile sağlanmaktadır. Çevresel etkileri açısından bu işlemde giderek önemini kaybetmektedir [3].

Biyodizelden elde edilen işlenmemiş gliserol % 15-80 arası saflığa sahiptir. Bu gliserolün içerisinde yüksek miktarda su, alkol, serbest yağ asidi, tuz ve istenmeyen tepkenler bulunur. Bundan dolayı gliserol oluşumunda en önemli basamak gliserolün saflaştırılması işlemidir. Literatür incelendiğinde iyon değişim reçinesi, membran ayırma teknolojisi, azaltılmış basınç altından basit distilasyon, asitifikasyonu takip eden nötrleştirme ve çözücü özütleme saflaştırma işlemleri olarak sayılabilir [4].

Ayrıca, gliserol şekerin etanole fermantasyonunun bir yan ürünüdür ve birçok gliserol ürünü de biyolojik katalizörlerle gerçekleştirilebilir [5]. Bu yöntemle elde edilen gliserolün fiyatı şeker fiyatı ile yarışacak düzeydedir [6].

Gliserol pazarı 2014'te 1.6 milyar USD olarak tespit edilmiş ve 2022'ye kadar %7.9 oranında büyümesi öngörülmüştür. Bu pazarın en önemli üreticileri IOI, KL Kepong, Oleon, Wilmar, P&G ve Emery şirketlerdir [7]. Çeşitli sektörlerde kullanılan bu kimyasal, kullanım alanına bağlı olarak farklı saflık düzeyinde talep edilmektedir. Gliserolün fiyatı ise 0.04–0.09 \$/lb arasında değişmektedir [8].

Gliserol oldukça aktif ve çok sayıda ürün elde edilebilecek bir üründür. Ürünlerin bu kadar çok olması sebebiyle bir tek ürünü yüksek seçicilikte elde etmek oldukça hassas bir işlem haline gelmiştir. Günümüzde tek bir ürün üzerinde yoğunlaşabilecek uygun katalizör, reaktör ve strajedi arayışı devam etmektedir. Bu reaksiyonlar katalitik, foto-katalitik, elektro-katalitik ve biyokatalitik olarak incelenmektedir ve her bir işlemin kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. Tüm bu işlemler arasında 1,3 propanadiolün üretildiği hidrojenleme, dihidroksiasetonun üretildiği oksitleme ve gliserolden hidrojen gazı üretimi diğerlerine göre daha ön plandadır.

Gliserol oksitlemesi dört farklı şekilde yapılır:

Katalitik oksitleme: Oksijenin diradikal yapısı dolayısıyla diğer gliserol işlemlerine göre daha ılımlı şartlarda gerçekleşen reaksiyon avantaj sağlamaktadır. Kataliz deaktivasyonu en ana problemlerden biridir.

Foto-katalitik oksitleme: Fotokatalizörün ışık ile etkileşimi ile gerçekleşen reaksiyon, daha düşük maliyet vadeder ancak şimdiye kadar bu konuda yapılan çalışma azdır.

Biyo-okstitleme: Biyo-reaksiyonların en büyük avantajı yüksek seçicilikte ürün elde edebilmektedir. En büyük dezavantajı ise reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken zamanın uzun olmasıdır.

Elektro-okstitleme: Gliserolün elektro oksitlemesine dair çok fazla çalışma mevcuttur ancak elektro-katalizörlerin yüksek maliyeti bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Gliserol oksitlemesinde ürün sayısı oldukça çeşitlidir. Oksitlemenin her basamağında değişen ürün kararlılığı ve reaksiyon hızları farklarından dolayı literatürde dört ana ürün üzerinde yoğunlaşmıştır.

Gliserolün ikincil oksitlemesi ile oluşan dihidroksi aseton (DHA), günümüzde kozmetik ve ilaç sanayinin sıklıkla kullandığı bir kimyasaldır. Özellikle güneş kremlerinde kullanılan bu kimyasal 150 USD/kg fiyata sahiptir [9]. Genellikle fermantasyon ile üretilir.

Glikolik asit (GA) bir meyve asididir. Şeker kamışından elde edilir. Alfa-hidroksi karboksilik asitler grubunun tanımlanan ilk üyesidir. Hem asit hem de alkol işlevi olan en ufak organik moleküldür. Genellikle kozmetik sektöründe kullanılır.

Tatronic asit (TA) meyve ve şekerlerde görülen kristal yapılu asittir. Çözünürlüğü yüksektir. Asitlik düzenleyici olarak kullanılmaktadır. İki tane benzer asimetric karbonu bulunan organik bir asit başlıca gıdalarda ve tekstilde kullanılır. Şarabın mayalanması esnasında potasyumun yan ürünü olarak elde edilebilmektedir.

Oksalik asit (OA) zayıf asit özelliğinde renksiz, kokusuz kristal ya da toz halinde bitki kökenli bir kimyasal olup en bilinen organik asitlerden birisidir. Suda ve polar organik çözücülerde kolay çözünür. Arıcılıkta, dericilikte, ilaç sanayide ve bir çok alanda kullanılır.

Gliserol oksitlemesi temelde bir poli-alkol oksitlemesidir. Yapısında hem birincil hem ikincil alkol gruplarını barındıran gliserol oksitlenerek aldehit, keton ve karboksilik asitler oluşturur. Kademeli şekilde gerçekleşen bu işlemde karşımıza üç temel problem çıkmaktadır.

1. Gliserol oksitleme ürünlerinin çeşitliliğinden dolayı bir ürün üzerinde yüksek seçicilik elde etmek zordur. Kısa alıkonuş süreleri kullanılarak, düşük

dönüşümlerde birincil ürünler seçimli olarak elde edilebilir. Dönüşümün düşük olması sorun olabilir.

2. Oksitleyici olarak kullanılan apolar oksijen gazının polar gliserol içerisindeki çözünürlüğü düşüktür. Dolayısıyla kütle aktarımı kısıtlamaları ile baş etmek gerekir. Gliserolün su içerisinde çözülmesiyle oksijenin gliserol içerisinde çözünürlüğünü arttırmak genel bir stratejidir. Farklı reaktör ve işlemler ile de bu problemin çözülmesi için çalışılmaktadır.
3. Katalizör deaktivasyonu gliserol oksitlemesinin en önemli problemlerinden biridir. Genellikle altın (Au), platin (Pt) gibi pahalı metaller katalizör olarak tercih edilmektedir.

1.2 Motivasyon

Günümüzde giderek azalan enerji kaynakları, biyodizel üretimini ön plana çıkarmaktadır. Gliserolün biyodizel üretiminden elde edilebilir bir yan ürün olması bu konuyu araştırmaya değer hale getiren en büyük faktördür. Yenilenebilir bir kaynak olan gliserolden değerli kimyasalların üretilmesi, karbon salınımını azaltarak daha yaşanabilir bir dünya elde etmemize katkı sağlayacak bir gelişmedir.

Endüstriyel anlamda böyle bir üretim, pratik ve hızlı olarak sürekli sistem reaktörler ile mümkündür. Literatürde giderek artan üretim ihtiyacını karşılama noktasında öneme sahip olan sürekli sistem reaktörler ile yapılan çalışmalar oldukça azdır.

Bu çalışma gliserol oksitlemesinde karşımıza çıkan kütle aktarım problemini farklı akış türleri ile çözmenin olası yolları üzerine kuruludur. Bu amaçla yüksek gaz sıvı arayüzey alanı sağlayan Taylor akışı ve kütle transfer sınırlılıklarını kaldıran film akışı ile gliserol oksitlemesinin incelenmesi yüksek verim sağlayabilecek bir çözüm olarak görülebilir. Bu tür bir çalışmaya henüz literatürde rastlanmamıştır.

Yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşen reaksiyonları ışık kaynağı ile ılımlı ortamlarda gerçekleştirebilen foto-katalizörler, günümüzde çok popüler olmasına rağmen gliserol oksitlemesinde çok az fotokatalitik çalışma mevcuttur. Gliserolün ucuz ve kolay olan foto-katalitik yolla oksitlemenin incelenmesi literatüre katkı sağlayacak bir konu olarak çalışmaya değer görülmüştür.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Katalitik Gliserol Oksitlemesi

Oksitleme, diğeri bir adıyla yükseltgenme, bir maddenin atom veya moleküllerinin ayrılarak parçalanmasını sağlayan kimyasal tepkime olarak tanımlanabilir. Molekül veya atomdan ayrılan madde “oksitleyici” olarak tanımlanan molekülle birleşir. Oksijen gazı (O₂), hava, ozon (O₃), su ve hidrojen peroksit (H₂O₂) oksitleyici olarak kullanılabilir. Oksitleme işlemlerinde oksitleyici başka bir ara ürünü oluşturarak oksitleme yapıyorsa **dolaylı oksitleme**, kendisi oksitleme yapıyorsa, **direk oksitleme** olarak adlandırılır. Her bir oksitleyicinin diğerilerinden daha güçlü olduğu işlemler olsa da, H₂O₂ en güçlü oksitleyici olarak bilinir. Çizelge 2.1’de çeşitli oksitleyicilerin oksitleme potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Bazı oksitleyicilerin elektrik potansiyelleri

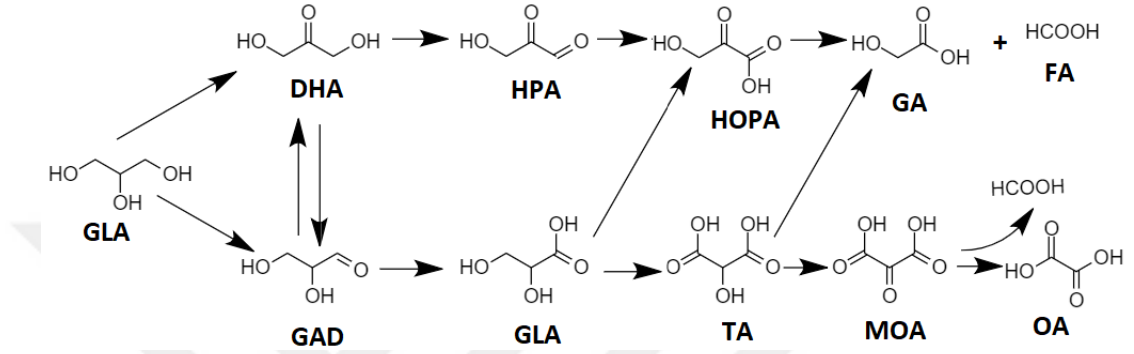
| Oksitleyici | ürün | Elektrik Potansiyel (eV) |
|--|----------------------------------|--------------------------|
| OH^{\bullet}, H^+ | H ₂ O | 2,33 |
| $O_3^{\bullet}, 2H^+$ | H ₂ O+O ₂ | 1,80 |
| $O_2^{\bullet}, 2H^+$ | H ₂ O ₂ | 0,94 |
| O ₃ | O ₃ ⁻ | 0,89 |
| ¹ O ₂ | O ₂ ⁻ | 0,65 |
| H ₂ O ₂ , H ⁺ | H ₂ O+ OH^{\bullet} | 0,32 |
| O ₂ | O ₂ ⁻ | -0,33 |
| O ₂ , H ⁺ | H_2O^{\bullet} | -0,46 |

H₂O₂’nin oksitleme gücü hidroksil iyonunu (-OH) kolayca oluşturabilmesinden kaynaklanır. Bu nedenle ortam pH değeri oksitleme işlemleri için önemli bir parametredir. Alkol oksitlemesinin ilk basamağı olan hidrojenizleştirme baz ortamında gerçekleşir [10].

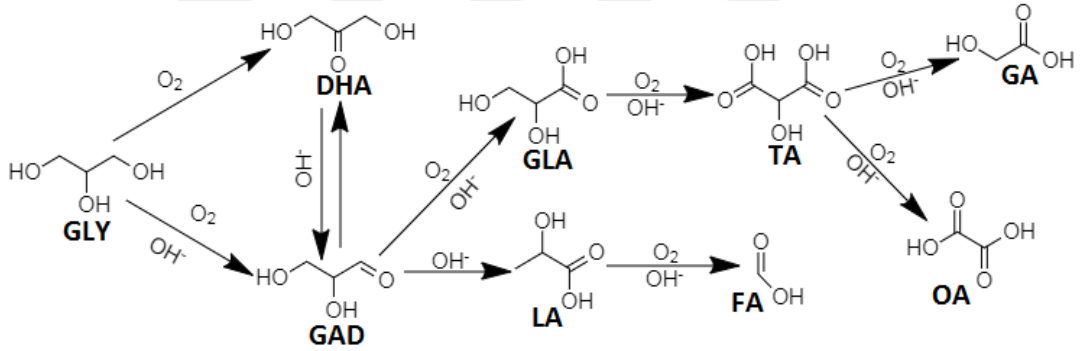
Gliserol kademeli bir oksitlenir. Gliserolden karbondioksit (CO₂) doğru giden bu uzun reaksiyon zincirinde, oksitleme ile eş zamanlı gerçekleşebilen su çıkarma ve su katılması gibi reaksiyonlarda göz önüne alındığında ondan fazla ürün mevcuttur. Bu ürünlerin oluşum sırası ve birbirlerine dönüşümü farklılık göstermektedir. Literatürde Şekil 2.1-5 arasında gösterilen 5 farklı katalitik oksitleme reaksiyonu öne sürülmüştür.

Au katalizörle gliserol oksitlemesini açıklamak için Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman Spektroskopisi kullanmış çalışmalar sonucunda gliserolatın oksijensiz ortamda katalizör yüzeyine direk bağlanmamasına rağmen oksijen ile gliserolatın hızlıca

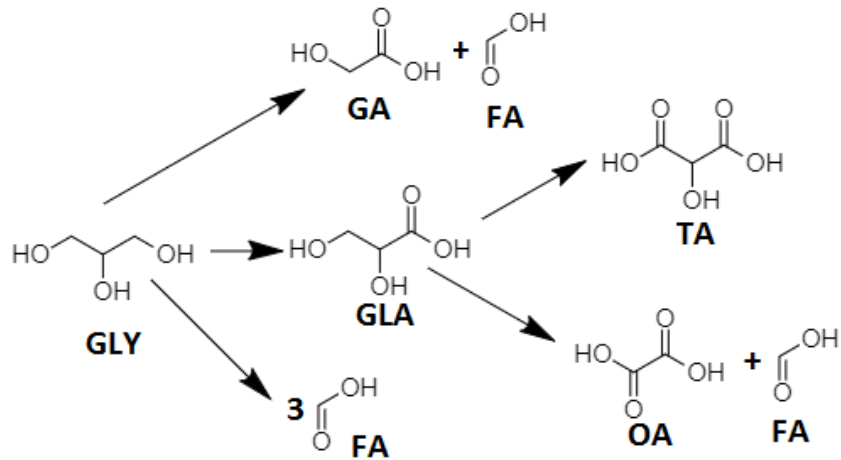
katalizöre bağlandığını tespit edilmiştir. Bu durum gliserol oksitlemesinin Eley-Rideal tipi reaksiyon mekanizması ile gerçekleşmesi olarak açıklanmıştır [11]. Ayrıca bir başka çalışmada yüksek pH değerinde Au katalizör ile oksitlemenin moleküler oksijen yerine OH iyonu ile gerçekleştiği saptanmıştır. Tepkimede oksijenin görevini -OH iyonlarının üretilmesi olarak tanımlanmış ve DFT çalışmaları sonucunda reaksiyonun hem reaksiyon ortamında hem de katalizör yüzeyinde gerçekleştiğini vurgulanmıştır [12].



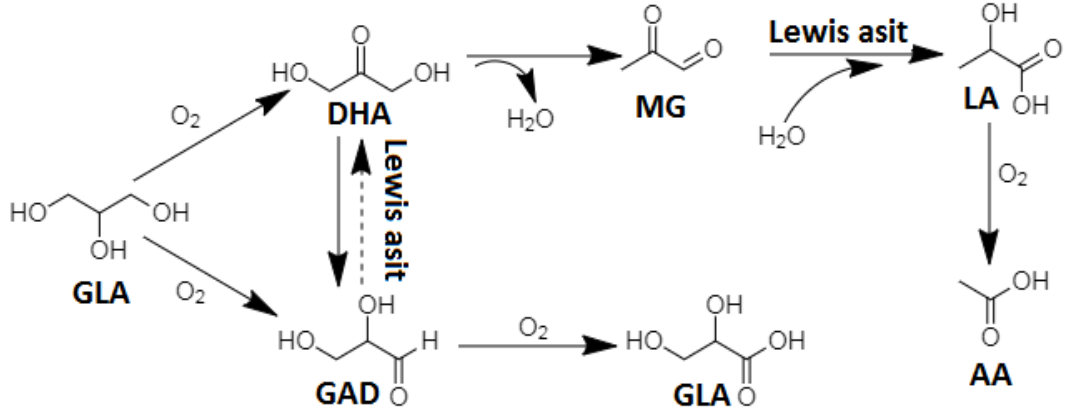
Şekil 2.1 : H₂O₂ ile gliserol oksitlemesi [13]



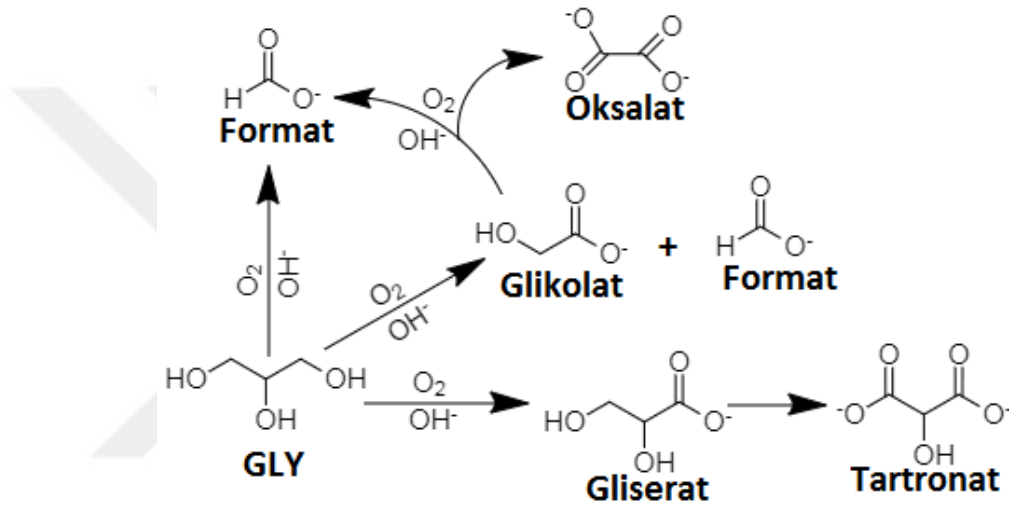
Şekil 2.2 : Pt katalizör ile gliserol oksitlemesi [14]



Şekil 2.3 : Au katalizör ile gliserol oksitlemesi [15]



Şekil 2.4 : Polioksometalat katalizör ile gliserolden laktik asit üretimi [16]



Şekil 2.5 : Ag katalizör ile gliserol oksitlemesi [17,18]

Gliserol oksitlemesi Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson metodu modellenmiş bütün gliserol ürünlerin oluşum ve tüketim hızları benzer olduğu sonucuna varılmıştır [19].

Gliserol oksitlemesinde tepkenlerin reaksiyon hızına etkisini incelemek için yapılan çalışmalar mevcuttur. Pd–Ag katalizörde reaksiyon hızını gliserol konsantrasyonu 0 ile 0,5 oksijen konsantrasyonu ise 0 ile 0,4’üncü dereceden etkilemektedir [20]. Metal oksit destekli Au katalizörler ile yapılan çalışmada ise reaksiyon hızı gliserol konsantrasyonuna birinci dereceden bağlıdır [10].

Reaksiyonlarda kütle transferi, dönüşümü belirleyen önemli bir basamaktır. Gliserol oksitlemesinde kütle transferi Pt–Bi/C katalizör ile incelenerek, iki aktif siteli reaksiyon modeli oluşturulmuştur [21].

Literatürde çoğu gliserol oksitlemesi kesikli veya yarı kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Gliserolün farklı reaktör performansları incelendiği çalışmalarda

mevcuttur. Örneğin, Au katalizör ile sürekli olarak monolit ve orta ölçekli aşağı akışlı çamurlu kabarcıklı kolon reaktörde oksitleme gerçekleştirilmiş, gliserol oksitlemesinde akışın önemi vurgulanmıştır. Monolit ve otoklav reaktörde yüksek seçicilikte GLA elde edilirken kolon reaktörde yüksek seçicilikte hem DHA hem de GLA eldirmiştir [22]. Zope ve Davis tarafından gliserol oksitlemesi Au/TiO₂ katalizörü ile sabit yataklı reaktörde (FBR) uygulanmıştır. Farklı boyutta katalizörler ile yapılan deneylerde 90 mikrometreden büyük katalizörlerle yapılan denemelerde çok yüksek basınç düşüşü oluşmuştur. Reaktörde dioksijen akış hızı arttıkça gliserol dönüşümü artmış, sıvı akışı hızı arttıkça dönüşüm düşmüştür. Çalışmada, reaktörün ürün seçiciliği üzerinde etkisi vurgulanmıştır [23].

Gliserol oksitlemesinin gerçekleşmesi için oksijen şart değildir. Örneğin, karbonmonoksit (CO) ile yapılan deneyde CO ile H₂O₂ oluşumunu gözlemlenmiş ve buna bağlı olarak gliserolden GA oluşumunu belirtilmiştir [24]. Gliserolün metanol ile oksitlemesini incelemek için, otoklav reaktörde 21 bar hava ile sıkıştırılan metanol ve gliserol 373K'de Au/TiO₂ ve Au/Fe₂O₃ katalizör karıştırılmıştır. Tepkenlere ayrıca %10 sodyum metoksit eklenmiş ve reaksiyon sırasında metil gliserat ve dimetil tartonat oluşumu görülmüştür [25]. Tepkimeye girmeyen Argon gazı kullanarak deneyler yapılmış ve bunun havadan daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir [26].

Gliserol oksitlemesinde reaksiyon mekanizmasına ek olarak tepken, katalizör ve reaksiyon koşulları gibi birçok parametrenin seçicilik ve dönüşüm üzerinde etkisi literatürde araştırılmıştır. Bu parametrelerin etkisi alt başlıklar altında toplanabilir.

2.1.1 Katalizör etkisi

Ürünü belirleyen en büyük parametre katalizördür. Örneğin, Cu katalizör aldehit grubu ile kolayca reaksiyon vererek primer alkol oksitlemeyi artırırken [27], Pd katalizör ise C-C bağ ayrışmasını engellemektedir [28]. Katalizör farklılığı gliserol oksitlemesinde farklı mekanizmaların elde edilmesinin en temel neden olarak görülebilir. Örneğin, **Şekil 2.2**'de Pt katalizör ile laktik asit oluşumu gözlenirken diğer katalizörlerde buna rastlanmamıştır. **Şekil 2.3**'te Au katalizör ile yapılan çalışmada aldehitin hızlı bir şekilde karboksilik asite dönüşmesiyle aldehit oluşumu ihmal edilmiştir [29].

2.1.2 Katalizör desteği etkisi

Bir katalizör destek sayesinde yüzey alanı, yapı, dayanıklılık gibi konularda farklı özellikler kazanırlar ve aktivite ve ürün seçicilikleri farklılaşır. Kullanılan katalizör desteği bir reaksiyonun dönüşümünü oldukça etkileyebilir. Örneğin 50°C’de yapılan deneylerde Au katalizörün yanında Al₂O₃, TiO₂, Zirkonyum(IV)oksit, Nikel(II)oksit ve Bakır(II)oksit destek olarak kullanılmıştır. Katalizör desteği ile Au aktivitesinin büyük ölçüde arttığı belirtilmiştir [30]. Au ve Cu destekli silisyum dioksit (SiO₂) katalizör ile yapılan deneylerde destekler SiO₂ performansını 2,5 kat arttırmıştır [31]. Pd katalizör ile yapılan çalışmada TiO₂ desteği ile katalizör aktivitesini arttırdığı saptanmıştır [32]. Au, Pd ve AuPd alaşımı TiO₂ ve karbon destekleri üzerinde 60°C’de incelenmiş TiO₂ desteğinin çok daha aktif özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır [33]. Bazik destek olarak hidrotalkit’in gliserol oksitlemesinde kullanılmasıyla, Pt Au, Ru ve Pd katalizörler ile yapılan deneylerde en yüksek aktiviteyi Pt katalizör sağlamıştır. Pt katalizör ile karbon, hidrotalkit, magnezyumhidroksit, Al₂O₃, ve SiO₂ destekleri kullanarak yapılan deneylerde en yüksek dönüşüm ve seçiciliği Pt/hidrotalkit katalizör sağlamıştır. Bu sonuçlardan farklı olarak Pt destekli reçine katalizör ile klorür, sitrür, iyodür iyonlarını etkisi araştırılmak üzere gliserol oksitlemesinde kullanılmıştır. Yapılan çalışmada her bir iyonun metal üzerinde farklı dağılım yarattığı ancak aktivitenin reçine üzerinde Pt dağılmasından etkilenmediği belirtilmiştir [34].

Destekler ürün seçiciliği üzerinde de etkili olabilirler. Grafit, ribbon tipi karbon nano-fiber ve karbon nano-küreleri destekli Au katalizörler gliserol oksitlemesinde kullanılmış, ürün çeşitliliğinin destek tipine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Serya-zirkonyum destekli Au:Ru katalizörler gliserol oksitlemesinde kullanılması ile katalizörün GLA seçiciliği üzerinde etkin olduğu ve yüksek sıcaklığa dayanabildiği sonucuna varılmıştır [35]. MWCNT destekli Au katalizörü ile yapılan çalışmada desteğin gliserolün sekonder alkol grubunu etkilediği bu yüzden DHA seçiciliği üzerinde etkili olmadığı sonucuna ulaşılmıştır [36].

Bimetallik katalizörler de destek olarak değerlendirilebilir. Gliserol oksitlemesinde bimetalik katalizörler destek katalizörler kadar önemlidir. Au ve Pd mono ve bimetalik katalizörler ile gliserol oksitleme gerçekleştirilmiş ve bimetalik katalizörün daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır [37]. Pd-Au bimetalik katalizörler ile yapılan çalışmada sentezlenen katalizörler volkan şeklinde olup, katalizör aktivitesi ve

katalizör deaktivasyonunun Pd nano parçacıklarına bağlı olduğu ve Au-Pd/karbon katalizör ile aktivasyon enerjisinin azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca reaksiyonda H₂O₂ oluşumu da gözlenmiştir [38]. Farklı Au/Pd oranında bimetalik katalizör ile yapılan çalışmalarda bu oranın dönüşüm ve dayanıklılık üzerinde etkin olduğu ve en uygun oranın 9 olduğu sonucuna varılmıştır. AuPd katalizöre bizmut yüklemesi ile yapılan deneylerde bizmut bozulmasının AuPd katalizörü etkilemediği belirtilmiştir [39]. Gliserol oksitlemesi TiO₂ destekli trimetalik Au–Pd–Pt katalizör ile 60°C’de kesikli reaktörde uygulanmıştır. Tek katalizör ile yapılan deneylerde en çok C3 seçiciliğini Au katalizör gösterirken, en etkin bimetalik katalizör Pd–Pt/TiO₂ olarak gösterilmiştir. Trimetalik katalizör ise, başlangıç reaksiyon hızı en fazla olandır [40].

2.1.3 Katalizör sentez metodu etkisi

Sentezlenme metodu katalizör özelliklerini belirleyen bir parametredir. Sol gel metodu ile tetra hidroksimetil fosfonyum sülfat ajanının aktiviteyi arttırdığı ve katalizör yapısını reaksiyon üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır [41]. Başka bir çalışmada ise farklı tekniklerle hazırlanan Au nano parçacıkları ticari, eş çöktürme ve alev proliz yöntemleriyle hazırlanan magnezyum aluminat spinel katalizör ile desteklenerek katalizör oluşum tekniğinin gliserol oksitlemesi üzerindeki etkilerini araştırılmıştır. Çalışma sonucunda yüzey bileşenleri ve spinel alanın C3 ürünlerinin seçiciliği üzerinde etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır [42]. Bir başka çalışmada katalizörler farklı metotlarla hazırlanarak katalizör sentez metodunun önemi vurgulanmıştır [43]. Hazırlama metodunun etkisiz olduğu durumlar da mevcuttur. Örneğin, Au-Pd ve Au-Pt bimetalik katalizör ile GA seçiciliğinin Au-Pd katalizör ile daha iyi olduğu katalizör hazırlama tekniğinin seçicilik üzerinde etkin olmadığı sonucuna varmıştır [44]. Katalizör sentezi sırasında kullanılan çözücü de parametre olarak sayılabilir [45].

Katalizör yapı ve morfolojisini değiştiren bir işlem olarak kalsinasyon sentez metodu içerisinde ele alınabilen bir parametredir. Hidrotalsit destekli Au katalizörlerin incelenmesinde, kalsinasyon sıcaklığı ile Au parçacıklarının çapı artmış 373K’den daha yüksek sıcaklıkta Au parçacıkları indirgenmiştir [46].

2.1.4 Parçacık boyut, yapı ve dayanıklılığı etkisi

Parçacık boyutu, çapı ve yapısı reaksiyonu etkileyen bir diğer faktördür [27,47,48]. Çalışmalarda parçacık boyutu ile aktivitenin ters orantılı [39,49-51] olduğu belirtilmiştir. Büyük parçacıkları aktive etmek için reaksiyondaki -OH iyonunun

arttırılması gibi stratejiler geliştirilmiştir [32].

Katalizörlerde kullanılan destekler de kristallığı ve çapı etkiler [52]. Örneğin, gliserol oksitlemesi Pt/N₂ doplu karbon nano tüp ile 60°C’de atmosferik oksijen basıncında incelenmiş, oksijenli desteklerin karbonlu desteklerden daha iyi sonuç verdiğini görülmüş bu sonucu da yüzey alanı ile ilişkilendirmiştir [53]. Parçacık boyutu seçicilik üzerinde etkilidir. Örneğin, gliserol oksitlemesi Pt/SiO₂ nano parçacıkları ile gerçekleştirilmiş, oksitlemenin gliserolün birincil ya da ikincil alkol grupları ile gerçekleşmesinde parçacık boyutu ve şekli önemli bir parametre olarak saptanmış, belirlenmiş, büyük parçacıkların daha fazla aktif olarak birincil alkol grupları ile etkileşim gösterdiği sonucuna varılmıştır [48]. Au/zeolit katalizör ile gliserol TA'ya oksitlenmiş ve katalizör boyutu ile birlikte TA seçiciliğinin azaldığı da görülmüştür [54].

Parçacık boyutu reaksiyon kinetiği üzerinde etkili olabilir. Örneğin, Au/Al₂O₃ katalizör ile yapılan çalışmalarda küçük boyutlu Au katalizörün sıfır derece kinetik ile oksitleme yaparken büyük boyutlu Au katalizörün ise birinci derece oksitleme gerçekleştirdiği belirtilmiştir [55].

Gözenek çapı seçicilik üzerinde etkili olabilecek bir faktördür. Farklı boyut ve gözeneklerde karbon kserojel katalizörlerin sentezlenerek bunların Au katalizör üzerine destek olarak eklenmesiyle yapılan deneylerde desteğin mezo gözenek çapının ürün dağılımı üzerinde etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak geniş gözenekler ile DHA seçiciliğini artarken dar gözenekler ise GLA seçiciliği arttırmıştır [56].

2.1.5 pH etkisi

Gliserol oksitlemesinde hem H₂O₂ ve NaOH’ın etkin rolleri göz önüne alındığında pH önemli bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu faktörü katalizör yüzeyinin pH’ı ve ortam pH’ı olarak iki kısımda değerlendirmek mümkündür. Katalizör asitliği özellikle seçicilik üzerinde etkilidir [57]. AuPt bimetalik katalizörü asidik, bazik ve amforetik destekler ile denenmiştir. 60°C’de 0,3 M gliserol su çözeltisi ile başlayan deneylerde baziklik değeri ile GAD seçiciliğinin ters, TA seçiciliğinin doğru orantılı olduğu GLA seçiciliğinin ise bu parametreden bağımsız olduğu sonucuna varılmıştır [58]. Au/Al₂O₃ katalizör ile yapılan çalışmalarda Lewis asitliğinin laktik asit seçiciliğini arttırdığı belirtilmiştir [56]. Benzer şekilde, gliserol oksitlemesi farklı oranlarda magnezyum oksit-Al₂O₃ destekli Au katalizör ile gerçekleştirilmiş, katalizör asitliği artarken DHA seçiciliği artmış, GLA seçiciliği ise azalmıştır [59].

Bazik desteklerin dönüşümü arttırırken asidik desteklerin C3 ürünlerinin seçiciliğini arttırdığı da belirtilmiştir [39].

Ortam pH'nın etkisi ile ilgili olarak Au ile yapılan gliserol oksitlemesinde -OH iyonu bulunan ortamda primer alkolün H iyonunun kolayca alındığı belirtilmiştir [60]. MWCNT destekli Pt katalizörleri ile bazik ortamda yapılan deneylerde baz, gliserolün Pt yüzeyine tutunarak aktiviteyi arttırmıştır. Çalışmada %90,4 dönüşüm %68,3 seçicilikte GLA elde edilmiştir [61]. Bazsız ortamda gerçekleşen gliserol oksitlemesinde tuz yerine serbest karboksilik asit üretildiği saptanmıştır [39]. Birçok gliserol oksitlemesi NaOH bulunduran ortamlarda gerçekleşir. NaOH etkisi üzerinde yapılan çalışmalarda NaOH miktarının dönüşüm ve seçicilik üzerinde etkili olduğu [2], NaOH/gliserol oranı ile birlikte dönüşümün ve GLA seçiciliğinin arttığı [62] sonucuna varılmıştır. Au katalizör ile yapılan çalışmada oksitlemesi son basamağı olan OA'nın CO₂'e oksitlenmesi NaOH ile engellenmektedir [60]. NaOH'sız ortamda gliserolün oksitlenebildiği de kanıtlayan çalışmalar da mevcuttur [30]. Gliserol oksitlemesi sırasında oksijen su ile tepkimeye girerek H₂O₂ oluşturabilir [63]. Karbon destekli AuPd katalizörler ile yapılan çalışmada Pd katalizör ile H₂O₂ oluşumun azaldığı sonucuna varılmıştır [64]. Bir diğer çalışmada, gliserol oksitlemesi asidik koşullarda (pH 2-4) AuPd nano parçacıkları ile gerçekleştirilmiş asit ile birlikte GLA seçiciliğinin arttığı (%81), sonucuna varılmış ve asidik ortamda Au katalizör ile H₂O₂ oluşumunun önlendiği belirtilmiştir [65]. H₂O₂'nin reaksiyondaki bir diğer rolü ise reaksiyonda oksijen yerine oksitleyici olarak kullanılmasıdır. Aktif karbon destekli Au katalizör ve H₂O₂ ile gliserol oksitlenmiş gliserol/H₂O₂ oranının etkisiz olduğu sonucuna varılmıştır [63]. Au/karbon ile de H₂O₂ konsantrasyonu ile dönüşüm artmıştır [32].

2.1.6 Diğer parametreler

Gliserol oksitlemesinde katalizör miktarı da önemli bir parametredir. Katalizör miktarı ile dönüşüm [66] arasında lineer ilişki saptanmıştır. Ayrıca katalizör miktarı ile GLA'nın TA ya dönüştüğü [62] görülmüştür.

Yapılan çalışmalarda sıcaklığın oksijen basıncından daha etkin bir parametre olduğu [10] belirtilmiş ve sıcaklık ile aktivitenin arttığı [32, 67] saptanmıştır. Karbonlar arası bağ kopmasının reaksiyon sıcaklığı ile arttığı ve sıcaklık arttırılarak asidik ortamlarda bile tepkimenin gerçekleşebileceği sonucuna varılmıştır [68]. Ayrıca sıcaklık GLA seçiciliği üzerinde pozitif rol oynamaktadır [66, 32].

Gliserol oksitlemesinde tepkenlerden biri olan oksijenin basıncı bazı çalışmalarda etkisiz görülmüştür [62, 66]. Bu sonuçtan farklı olarak örneğin, Pt destekli TiO₂ nano fiber ve nano toz katalizörlerin gliserol oksitlemesinde kullanılmasında, GLA seçiciliği oksijen basıncı ile artmaktadır. Yüksek oksijen basıncında (6-9 atm) yapılan deneylerde nanofiber katalizörler daha etkin olurken nanotoz katalizörler deforme olmuştur [2]. Farklı O₂ basınçları (5-10 atm) ile yapılan deneylerde O₂ basıncı azaldıkça oksitleme hızı düşmüş ve H₂O₂ üretimi ile artmıştır [63]. Ana tepken olan gliserol ile yapılan çalışmada ise gliserol konsantrasyonu ile birlikte dönüşümün arttığı sonucuna da varılmıştır [69].

Karışım bir reaksiyonda katalizörün eşit dağılması ve tepken ve katalizörlerin temas etmesini sağlayan bir parametre olarak oldukça önemlidir. Gliserol oksitlemesinde karışma hızının etkisi konusunda birbirinde farklı sonuçlar veren çalışmaları görmek mümkündür. Farklı çalışmalarda karışma hızı ile aktivitenin arttığı [67] karışma hızı ile aktivitenin belirli bir noktada maksimuma ulaşarak sabit kaldığı [21] veya aktivitenin karışma hızından bağımsız olduğunu [10] görmek mümkündür.

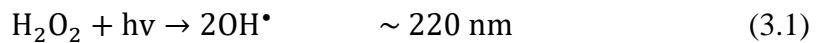
2.2 Fotokatalitik Oksitleme

UV ışık altında gerçekleşen foto oksitleme işleminde oksijen kaynağı, okside edilecek madde ve katalizör ana parametrelerdir. Oksitleyiciler UV ışık altında, elektron alışverişi ile iyon ve radikallere dönüşebilirler. Bu işlem oksitleyiciye göre farklı basamaklarda gerçekleşir. Foto-katalizörsüz olarakta gerçekleşebilen bu reaksiyonlar homojen ve heterojen olarak iki farklı grupta incelenebilir.

2.2.1 Homojen işlemler

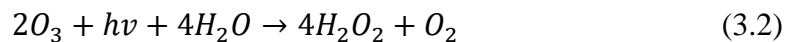
2.2.1.1 UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H₂O₂)

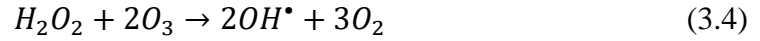
300 nm'den daha düşük dalga boyundaki ışık ile H₂O₂ ile OH• oluşturur. Bu durum yaklaşık 220 nm'de en yüksek seviyesine ulaşır.



2.2.1.2 UV radyasyonu/ozon (UV/O₃) prosesi

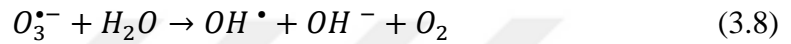
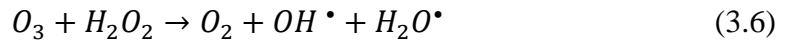
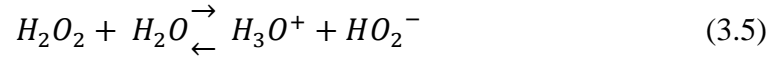
Ozon gazı sulu ortamda O₂ ve OH• radikaline dönüşür.





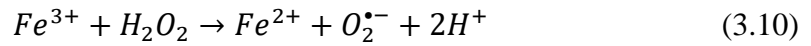
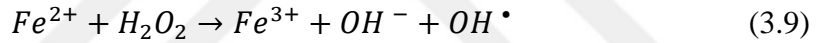
2.2.1.3 O₃/H₂O₂ Prosesi

Hem UV ışığı hem ozonun birlikte hidrojeni tetiklemesiyle oluşan reaksiyon, kısmen UV geçirmeyen su ve büyük hacimlerde çalışmak için uygundur.



2.2.1.4 Fenton Prosesi

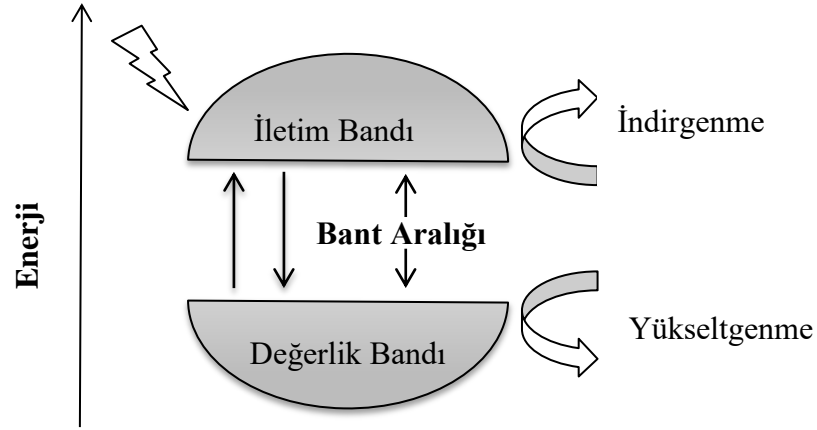
Bazı metallerin yüksek OH• oluşturma potansiyelinden yola çıkarak oluşturulan Fenton işlemi, H₂O₂'yi aktive etmek için herhangi bir enerjiye gerek olmayan demirin (Fe) kullanımına dayanır.



2.2.2 Heterojen işlemler

2.2.2.1 Foto-katalizör

Foto-katalizör ışık ile aktive olan katalizörlerdir. Isı yerine fotonların termal enerjisi ile reaksiyonların gerçekleşmesine olanak sağlarlar. Yarı iletken malzemeler fotokatalizör özelliği taşırlar. Genellikle oksitleme ve arıtma işlemlerinde kullanılan fotokatalizörler kendi kendilerini temizleme ve çevredostu olması gibi özellikleriyle oldukça tercih edilir. Normal halde iletken olmayan bu maddelerin, yüksek enerjili dolu orbitallerindeki değerlik elektron bantları (DB) ile alçak enerjili boş elektron bantları (CB) arasında uygun ışık enerjisi sağlandığında iletim başlar. Su molekülleri, OH iyonları gibi oksitleyiciler radikal OH grupları oluşturmak üzere tepkimeye girer. Şekil 2.7'de fotokatalizörlerin uyarılmış hali gösterilmektedir.



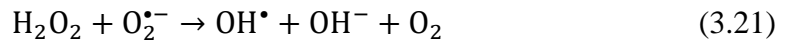
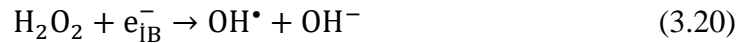
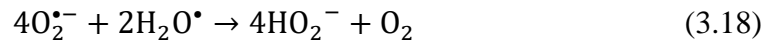
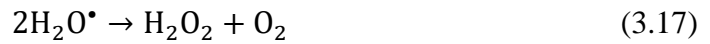
Şekil 2.6 : Foto-katalizör uyarılmış hali

Yarı iletken katalizörlerde OH^\bullet oluşumunu denklem 3.12-22 de gösterilmiştir [70].

1. Değerlik bandı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile reaksiyonu



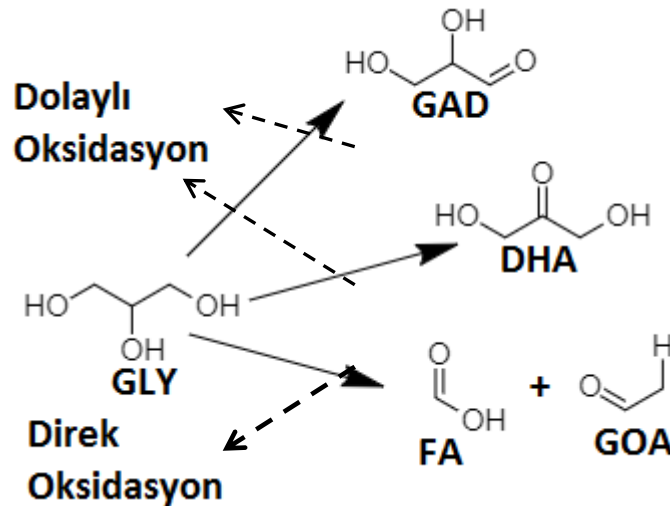
2. $\text{O}_2^{\bullet-}$ den, H_2O_2 oluşumu



Uyarılan elektron çiftleri eğer herhangi bir alıcı bulamazsa birleşerek ısı oluşturmaktadır.



Literatürde yapılan gliserolün foto-okstitleme çalışmalarında bu farklı oksitleyicilerden yararlanarak oksitlenmenin ne şekilde gerçekleştiği açıklanmaya çalışılmıştır. Bazı çalışmalarda katalizör olmadan çok azda olsa dönüşüm görülmüş [71], bazı katalizörler ise karanlık ortamda bile tepkime vermiştir [72]. Gliserol oksitlemesinde yapılan ilk kapsamlı çalışma Minero ve arkadaşlarına aittir. Çalışmada, anataz ve rutil yapıda TiO₂ fotokatalizörlerinin mekanizma ve kinetikleri incelenmiştir. Gliserol oksitlemesi -OH iyonu ile dolaylı olarak gerçekleştiğini saptanmış TiO₂ katalizörün Lagmuir Hinshelwood davranışı sergilediği sonucuna ulaşılmıştır [73]. Bir başka çalışmada ise, GAD ve DHA ürünlerinin dolaylı FA ve glikolaldehit (HAA) ürünlerinin direk oksitleme ile gerçekleştiğini belirtilmiştir [74]. Oluşan ürünler gliserol konsantrasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda GAD ve DHA oluşurken yüksek konsantrasyonlarda bu ürünler çok düşük seçicilikte görülmektedir. Çalışmalar sonucunda Şekil 2.8'de görülen oksitleme mekanizması elde edilmiştir. Rutil, anataz ve anataz rutil TiO₂ katalizörleri silindirik fotoreaktörde Augugliaro ve arkadaşları tarafından incelenmiş, çalışmada katalizör üzerinde sadece bir reaksiyonun gerçekleşmediği vurgulanmıştır. GAD, DHA, FA oluşumunu tespit edilmiş, FA, GAD, DHA ve CO₂'in katalizör yüzeyinde aynı zamanda bulunduğu belirtilmiştir. CO grubunun yüzey OH grubu ile etkileşimi alkolün OH grubu ile etkileşiminden daha az olduğu sonucuna varılmıştır [71].

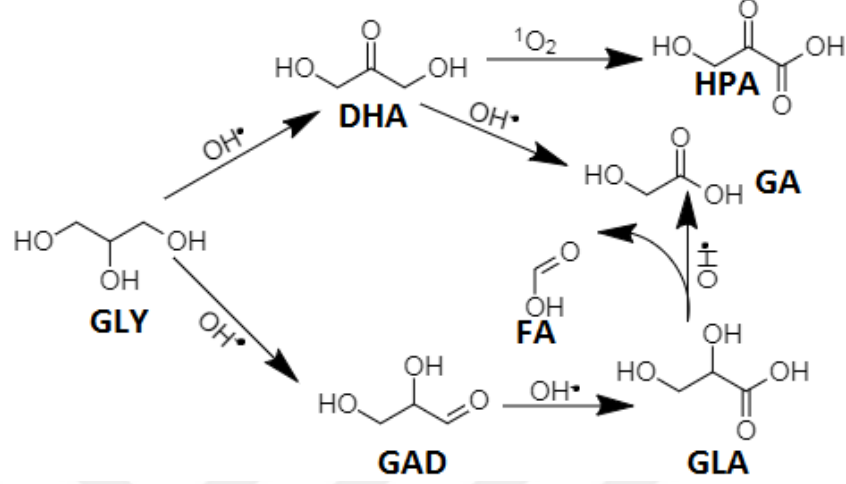


Şekil 2.7 : Gliserol foto-okstitlemesi [70]

Bi₂WO₆ katalizörler ısıtılarak işlenerek farklı morfolojilerde katalizörler oluşturulmuş ve katalizör aktiviteleri fotonla üretilen elektron boşluk çiftlerinin

süreleri ile uyumluluğu saptanmıştır. Yüzey alanı ve porozitenin fotokatalitik oksitlemede ihmal edilebilir olduğu belirtilmiştir. Sulu ortamda nitrojen ile yapılan çalışmada oksijenin tepkimede kullanılan asıl oksitleyici olduğu fakat O_2^- ve H_2O_2 oluşturarak tepkimeye katıldığı vurgulanmıştır [72]. Gliserol oksitleme mekanizmasını belirlemek için sodyum dekatungstat sudan alınan OH iyon grubu için belirteç olarak kullanmış ve bunun silika ile gliserol oksitlemesi üzerindeki etkilerini incelemiştir. Çalışmada OH• radikallerinin gliserolün C atomuna bağlı H atomuna tutunmasıyla gliserol oksitlemesinin başladığı ve OH•'ın seçici olmadan tepkimeye girdiği belirtilmiştir. Gliserol adsorpsiyonunda yüzey etkili olurken OH radikalının sodyum dekatungstat yüzeyinde ve gözeneklerinde reaksiyon verdiğini sonucuna varılmıştır [75]. $TiSi_2$ katalizör kullanılarak ılımlı şartlarda gliserol oksitleme gerçekleştirilmiş ve 12-14 pH değerleri arasında yapılan deneylerde pH'ın reaksiyondaki ana parametrelerden biri olduğunu belirtilmiştir. $TiSi_2$ katalizörler ile bazik ortamda yapılan foto-oksitleme ortamdaki OH iyonu ile dönüşümün sağlandığı ve katalizör yüzeyindeki oksijenden GLA üretildiği belirtilmiştir. 60°C'de %100 seçicilikte GLA üretilmiş, çalışmada, bazik koşullarda çalışmanın asitlerin katalizör yüzeyinden ayrılmasının kolaylaştığı not alınmıştır [76]. Gliserolün TiO_2 ve Pt/TiO_2 katalizör ile hem oksitleme hem reformingi Panagiotopoulou ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Sulu ortamda yapılan deneylerde, TiO_2 yüzeyinde CO_2 oluşumunun çok hızlı gerçekleştiği ve Pt/TiO_2 katalizör ile yapılan reforming işlemlerinin çok yavaş gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca Pt ko-katalizörünün reaksiyon hızını etkilediği ancak genel reaksiyon mekanizmasını etkilemediği belirtilmiştir. Bunlara ek olarak TiO_2 katalizöre metal kokatalizör eklenmesinin H_2 üretimine neden olduğu da gözlenmiştir [77]. Gliserolün DHA'ya dönüşümü TiO_2 katalizörünün farklı yüzeylerinde incelenmiş ve baskın yüzeyin DHA seçiciliği üzerinde etkin olduğu belirtilmiştir [78]. Hermes ve ekibi TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin performanslarını karşılaştırmıştır. 1 g/L katalizör konsantrasyonu ile 1 M gliserol çözeltisi ile UV ışık (2mW/cm, 365 nm) altında yapılan deneylerde ZnO katalizörünün 2,5 kat daha fazla DHA seçiciliğine ve 16 kat daha fazla GAD seçiciliğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. 50°C'de ve 11,65 pH'da 4g/L katalizör ile yapılan deneylerde $\frac{1}{4}$ gliserolün reaksiyona girdiği saptanmıştır [79, 80]. Jedsukontorn ve ekibi gliserol oksitlemesi TiO_2 katalizör ile oksijen kaynağı olarak H_2O_2 kullanarak gözlemlemiştir. Çalışmalar sonunda DHA ve GOA seçiciliğinin ve

gliserol dönüşümünün TiO_2 konsantrasyonu ve UV ışık yoğunluğu ile birlikte arttığı belirtilmiştir. Ekip oksitletici etkisini gözlemlemek için O_2 ve H_2O_2 kullanmış ve H_2O_2 dönüşümün daha fazla olduğunu not etmiştir ve Şekil 2.9'daki reaksiyon mekanizmasını saptamıştır [81,82].



Şekil 2.8 : H_2O_2 ile gliserol foto-oksitlemesi

Dodekatos ve Tüysüz tarafından gliserol oksitlemesi plazmonik Au/TiO_2 ile gözlemlenmiş ve güneş ışığında bile tepkimenin gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Çalışmada, Au yüklemesinin gliserol dönüşümü üzerinde olumlu etkisi de belirtilmiştir. Au yüklemesi ile birlikte GAD'in çok hızlı bir şekilde GA ya gönüştüğü fark edilmiş bu dönüşümden dolayı GAD ürününe rastlanmadığı belirtilmiştir. Ayrıca plazmonik reaksiyonlarda H_2O_2 oluşumundan dolayı yüksek GA seçiciliğinin yüksek olması çalışmanın diğer sonuçlarından biridir [83]. Fotokatalitik gliserol oksitleme çalışmalarının verim ve çalışma parametreleri Çizelge 2.3'te tablolanmıştır.

2.3 Taylor Akışı

Reaktör dönüşüm ve ürün seçiciliği üzerinde etkin rol oynayan parametrelerden biridir. Kütle ve ısı transferi üzerinde belirleyici olan reaktörler, reaksiyon süresi ve maliyette de belirleyicidir. Endüstriyel bazda üretimler için sürekli sistemler büyük önem az eder. Sürekli sistem reaktör için kullanılan kanal boyutlarına göre reaktörler Çizelge 2.2'deki gibi isimlendirilebilirler.

Bir reaksiyonun gerçekleşmesi için tepkenlerin ve katalizörün etkileşime geçmesi gerekir. Sıvı faz oksitlemesinde kütle transferini arttırmanın en etkin yolu ise tepkenler arasında arayüzeyi arttırmaktır.

Çizelge 2.2 : Foto-katalitik çalışmalar

| Katalizör | O ₂ | Sıcaklık (C) | mW/cm ² | Dalga boyu | Ek | Gliserol [M] | Kat g/L | pH | Zaman (saat) | Dön | Seçicilik | Ref |
|---|----------------|--------------|--------------------|-----------------|-------------------------------------|--------------|---------|-------|--------------|-------|---------------------|------|
| Bi ₂ WO ₃ | - | - | 300 ^a | Xe ^b | - | 0,067 | 5,3 | 6,7 | 5 | 96 | 91 DHA | [72] |
| Degusa | - | 45 | 1,2 | 365 | - | 0,1 | 0,1 | - | 14,5 | 35 | 13 GAD ^c | [71] |
| TiO ₂ | - | - | 4,68 | Hg ^b | 0.3 M H ₂ O ₂ | 0,3 | 3 | - | 8 | 71,42 | 71,75 GA | [81] |
| TiO ₂ | - | - | 4,68 | | 0.3 M H ₂ O ₂ | 0,3 | 3 | - | 20 | 100 | 58 GA | [82] |
| TiO ₂ Rutil {110} | - | 80 | 300 ^a | Xe ^b | - | 0,02 | 0,1 | - | 2 | 20 | 90 DHA | [78] |
| TiO ₂ | - | 30 | 3 | 365 | - | 0,1 | 1 | - | 3 | 98 | 8 FA ^c | [79] |
| ZnO | - | 30 | 3 | 365 | - | 0,1 | 1 | - | 3 | 92 | 15 GAD ^c | [79] |
| ZnO | - | 50 | 3 | 365 | - | 0,1 | 4 | 11 | 1 | 65 | 35 GAD | [80] |
| TiSi ₂ | - | 65 | 100 | | 1 M KOH | 1,37 (%10) | 10 | 11-14 | 6 | 64 | 100 GLA | [76] |
| Na ₄ W ₁₀ O ₃₂ | 760 Torr | 25 | 15 | >290 | - | 0,01 | 0,12 | - | 2 | 64 | 32 GAD | [75] |
| Au/TiO ₂ | 5 bar | 90 | 300 ^a | > 420 | - | 0,05 | 1 | 7 | 5 | 52 | 63 DHA | [83] |

a = Lamba gücü

b = Lamba tipi

c = Verim

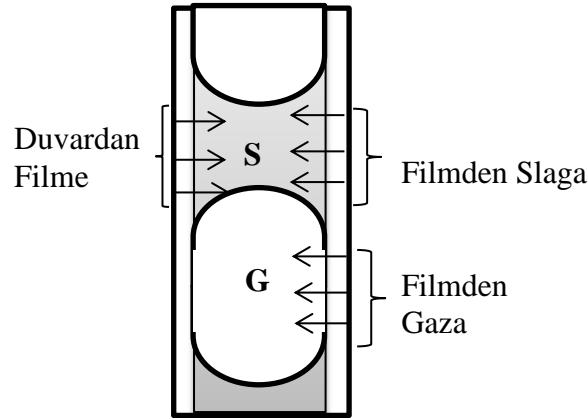
Ard arda birbirini takip eden akışlardan oluşan Taylor akışı etkin ktle ve ısı transferi sağlamak amacıyla alkol oksitlemesinde tercih edilen akışlardan biridir.

Çizelge 2.3 : Kanalların sınıflandırılması [84]

| Kanal Sınıfı | Çap |
|-------------------------------|----------------|
| Geleneksel Kanal | >3 mm |
| Mini Kanal | 3 mm – 200 µm |
| Mikro Kanal | 200 µm – 10 µm |
| Geçiş Bölgesi Mikro Kanalları | 10 µm – 1 µm |
| Geçiş Bölgesi Nano Kanalları | 1 µm – 0.1 µm |
| Nano Kanal | < 0.1 µm |

Taylor akışında ktle transferi Şekil 2.10’da gösterilmiştir. Diğer akışlardan farklı olarak Taylor akışı yüksek gaz sıvı arayüzeyi sağlamakta böylelikle ktle transferini arttırmaktadır. Ayrıca sıvı içerisinde oluşan devirdaim ve geri karışmalar ktle transferini artırır.

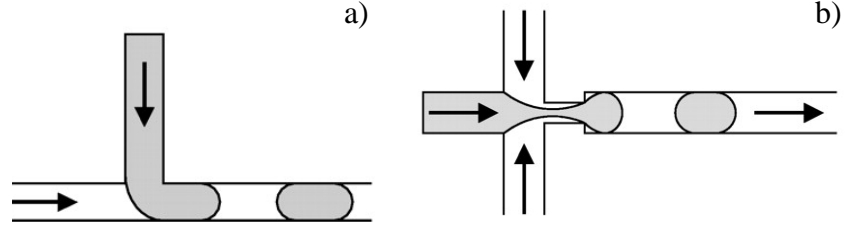
Taylor akışında katalizör sisteme iki farklı Şekilde verilebilir. Bunlar, duvara kaplaması, ve çamur faz katalizördür. Duvar kaplamasında katalizörün deforme olması durumunda duvara zarar vermeden katalizör değiştirmek neredeyse imkansızdır. Çamur fazda ise, katalizörlerin sıvı içerisinde eşit dağıldığı kararlı bir akış oluşturmak oldukça zordur.



Şekil 2.10 : Taylor akışında ktle transferi

Taylor akışı oluşturmak için 2 farklı karıştırma yolu vardır. Bunlar Şekil 2.11’de gösterilen T bağlantısı ve akış odaklayıcıdır.

Bir mikro kanal içerisinde yerçekimi, arayüzey iç ve vizkoz kuvvetlerin etkisi ile film, halkasal, asılı damlacıklar gibi akışlar oluşur. Bu kuvvetlerin etkisi Çizelge 2.4’te gösterilen boyutsuz sayılar ile belirlenir.



Şekil 2.11 : Taylor akışı oluşturan bağlantılar a) T bağlantısı b) Akış odaklayıcı

Çizelge 2.2 : Taylor akışında kullanılan boyutsuz sayılar

| Sayı | Formül | Anlamı |
|------------------|---|--|
| Reynolds Sayısı | $Re = \frac{\rho v d}{\mu}$ | $\frac{\text{İç Kuvvetler}}{\text{Vizkoz kuvvetler}}$ |
| Froude Sayısı | $Fr = \frac{\rho v^2}{\Delta \rho g d}$ | $\frac{\text{İç Kuvveti}}{\text{Yerçekimi Kuvveti}}$ |
| Bond Sayısı | $Bo = \frac{\Delta \rho d^2 g}{\sigma}$ | $\frac{\text{Yerçekimi Kuvveti}}{\text{Yüzey Gerilimi Kuvveti}}$ |
| Kılcallık sayısı | $Ca = \frac{\mu v}{\sigma}$ | $\frac{\text{Vizkoz Kuvvetler}}{\text{Yüzey Gerilimi Kuvveti}}$ |
| Weber Sayısı | $We = \frac{\rho v^2 d}{\sigma}$ | $\frac{\text{İç Kuvvetler}}{\text{Yüzey Gerilimi Kuvveti}}$ |

Re sayısı, akış örüntüsü ve akış rejiminin belirlenmesinde önemli bir parametre iken, Taylor akışında genellikle Re sayısının vizkoz kuvvetlerin baskın olduğu laminar düzeyde olması istenir.

Özellikle küçük kanallarda yerçekiminin etkinlik düzeyini belirleme amacıyla kullanılan Froude sayısının 1'den küçük olması durumunda yerçekimi kuvvetleri akış üzerinde oldukça etkindir.

Yerçekimi, yüzey gerilimi, iç ve vizkoz kuvvetler arasındaki ilişkiyi veren Bo sayısı 1'den çok küçük olduğunda yerçekimi kuvvetleri ihmal edilebilir, $1,5 < Bo$ durumunda yüzey gerilim kuvvetleri etkindir iç ve vizkoz kuvvetler ihmal edilir. $1,5 < Bo < 11$ durumunda yüzey gerilimi, iç ve vizkoz kuvvetler etkinken $Bo > 11$ durumunda ise yüzey gerilimi ihmal edilir.

Taylor akışında birimsiz film kalınlığı (δ/R) Ca sayısının bir fonksiyonudur. Ayrıca düşük Ca sayılarında kabarcık şekli yuvarlakken, yüksek Ca sayılarında kurşun şeklini alır.

We Sayısı damla veya baloncuk oluşumunu belirler. Akışta yzey gerilimi azalırken fazlar arası momentum transferi artar. Kabaca We sayısının 1'den küçük olduğu durumlarda yzey gerilim kuvvetleri baskınken 20'den büyük olduğu durumlarda iç kuvvetler ihmal edilir. Weber sayısı Ca ve Re sayılarını içerir.



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Reaktör Kurulumu

3.1.1 Mini kanal reaktör

Gliserol çözeltisi katalizör ile sürekli olarak karıştırılıp, çözelti pompa yardımı ile Şekil 3.1’de gösterilen reaktöre taşınarak karıştırıcıda gaz ile bir araya gelip reaktöre doğru hareket etmektedir. Sistemde gaz (1 bar) akış hızı akış kontrolör ile belirlenip kararlı bir şekilde reaktörde ilerlemektedir. Şekilde görüldüğü gibi UV lambanın (Sylvania) etrafına sarılan poli-üretan hortum, foto-reaktör görevi görmektedir. Reaktör çıkışında hortumdan örnek alınmaktadır. Mini kanal reaktörün özellikleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 : Mini kanal foto-reaktörün özellikleri

| Özellik | Miktar | Birim |
|-----------------|--------|----------------|
| Boru iç çapı | 2,5 | mm |
| Boru dış çapı | 4 | mm |
| Uzunluk | 21 | m |
| Yüzey alanı | 0,165 | m ² |
| Hacim | 251 | mL |
| Lamba gücü | 40 | W |
| Lamba dalgaboyu | 368 | nm |
| Lamba çapı | 3,3 | cm |
| Lamba Boyu | 1,2 | m |

3.1.2 Kesikli reaktör

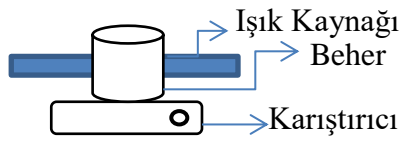
Kesikli sistem içinse, Şekil 3.2’de gösterildiği gibi UV lamba karıştırıcı da karışan gliserole yakın ölçüde konumlandırılmıştır. Sistem 800 rpm’de karıştırılan gliserol ve katalizörden belirli zamanlarda örnek alınacak şekilde alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

3.1.3 Kabarcıklı kolon reaktör

Kabarcıklı kolon reaktörü oluşturmak için Şekil 3.3’teki gibi silindirik kabın ortasında florasan geçirilerek gaz fazının sıvı içerisine geçmesi için tabanında delikler açılmıştır. Oluşan anular foto-reaktörde diğer reaktörlerle aynı ışık kaynağı kullanılmıştır.



Şekil 3.1 : Mini kanal foto-reaktör



Şekil 3.2 : Kesikli reaktör

Katalizörün çamur faz olarak verildiği sistemde tabandan giren gaz tepken ve katalizörün karışmasını sağlar. Kabarcıklı kolon reaktörün özellikleri Çizelge 3.2’de listelenmiştir.



Şekil 3.3 : Kabarcıklı kolon reaktör

Çizelge 3.2 : Kabarcıklı kolon reaktörün özellikleri

| Özellik | Miktar | Birim |
|-----------------|--------|-------|
| Anular dış Çapı | 70 | mm |
| Anular iç çapı | 33 | mm |
| Uzunluk | 50 | m |
| Hacim | ~1000 | mL |
| Lamba gücü | 40 | W |
| Lamba dalgaboyu | 368 | nm |

Reaksiyonlar sırasında kullanılan gaz ve kimyasallar Çizelge 3.3-4’te listelenmiştir. ZnO ile yapılan parametrik çalışmalar Fisher Chemical gliserol ile yapılırken, katalizör uygulamaları Tekkim gliserol ile yapılmıştır.

Çizelge 3.3 : Reaksiyonlarda kullanılan gazlar

| Gaz | Saflık | Kaynak |
|-----------|--------|--------|
| Oksijen | % 100 | Linde |
| Kuru Hava | % 100 | Linde |

Çizelge 3.4 : Reaksiyonlarda kullanılan kimyasallar

| Kimyasal | Saflık | Kaynak |
|----------|--------|-----------------|
| Gliserol | %99,97 | Fisher Chemical |
| Gliserol | %99,95 | Tekkim |

Reaksiyonlar sırasında tüm reaktörlerde katalizör miktarı 2 g/L olarak sabit kalmıştır. Gliserol su ve katalizör reaksiyon öncesinde 30 dk boyunca 800 rpm karışma hızı ile karıştırılmış ve reaktöre iletilmiştir.

3.2 Analiz

Reaktörden alınan örnekler sentrifürij yardımıyla 5000 rpm'de 2 kere sentrifürijlenmiştir. Sonrasında, 0,2 µm PTFE filtreden geçirilip analiz için hazırlanan örnekler Şekil 3.4'te gösterilen ICS 1100 iyon kromatografi (IC) için hazır duruma getirilir. Taşıyıcı sıvı olarak sodyumkarbonat sulu çözeltisinin kullanıldığı ve 0.7 mL/dk akış hızında metot oluşturulmuştur. 5 ile 50 ppm arasında hazırlanan GA ve FA standart çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan standart çözeltiler baz alınarak pik alanları belirtilmiş ve konsantrasyonu bilinmeyen ürünlerin pik alanlarından konsantrasyonları belirlenmiştir. GA ve FA'nın pik yerleri Çizelge 3.5'te belirtilmiştir. GA ve FA ek olarak OA ve GAD ve laktik asit standart çözeltileri verilmiş fakat bir pik elde edilememiştir.

Çizelge 3.5 : Standart çözeltilerin pik zamanları

| Kimyasal | Pik Zamanı (dk) |
|---------------|-----------------|
| Glikolik Asit | 5,700 |
| Formik Asit | 6,600 |

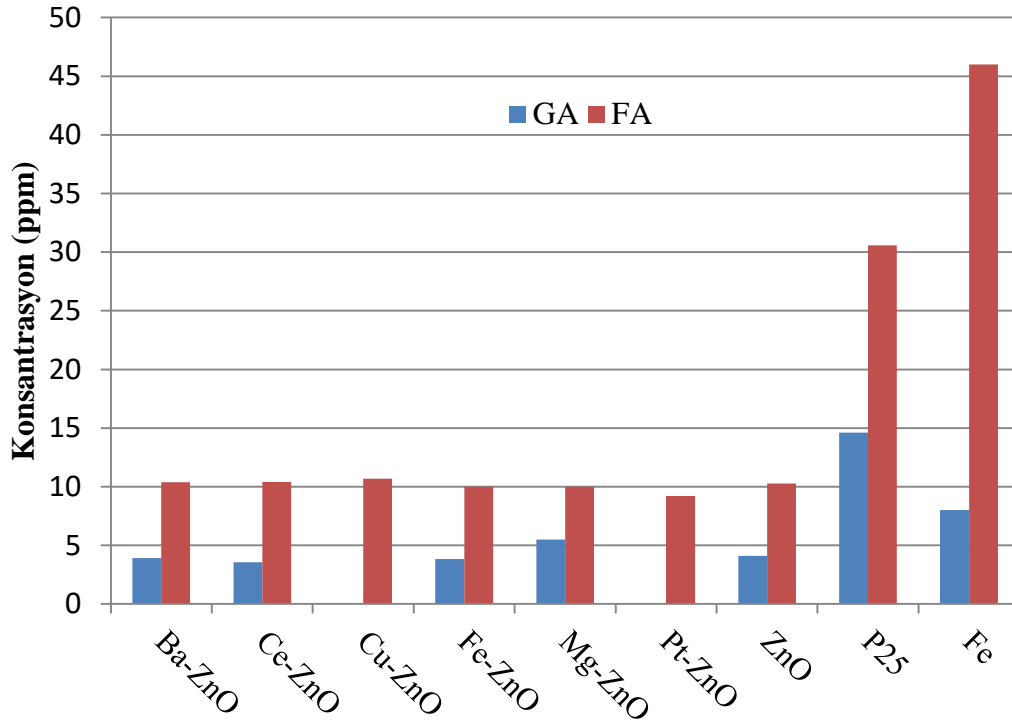


Şekil 3.4 : ICS 1100 iyon kromatografi

4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Farklı Katalizörler ile Gliserol Oksitlemesi

Gliserol oksitlemesinde destek ve katalizör tipinin etkisini açıklamak Ag, Ba, Ce, Cu, Fe, Mg ve Pt katkı ZnO nano-katalizörler, ve bunlara ek olarak ticari TiO₂ (P25) ve Fe katalizörler ile %5'lik gliserol çözeltisi Taylor akışında 0,09 mL/sn sıvı akış debisinde 2 g/L katalizör konsantrasyonu ile oksitlenmiştir. 20 dakikada gerçekleşen reaksiyonlarda elde edilen GA ve FA konsantrasyonları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Farklı katalizörler ile gliserol oksitlemesi, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L kataliz konsantrasyonu

Çalışmalarda FA ve GA paralel olarak üretilmektedir. Şekil A.1 ve Şekil A.4'te iyon kromatografi spektroskopilerinde GA'nın hemen önünde bitişik bir pik görülmektedir. Bu pik bütün ZnO katalizörler ile kendini göstermekte fakat GA'nın altında kalmaktadır. Bu pikin ne olduğu bilinmemekle birlikte bu pikin dolayısıyla Pt-ZnO ve Cu-ZnO katalizörleriyle GA miktarı tespit edilememektedir. ZnO elde edilen FA sonuçlar ise benzerlik göstermektedir. ZnO ile elde edilen sonuçlar P25

ve Fe katalizörler ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmektedir. Mini kanal reaktörde katalizörlerin sıvı fazdan gaz faza geçişi sebebiyle katalizör katkısını ortaya çıkartacak dönüşüm elde edilememiştir. Fe katalizör nano boyutta olmayıp, reaksiyon sırasında sıvı içerisinde düzenli kalabilen bir katalizördür ve bu katalizör ile en yüksek FA verimi elde edilmesine rağmen yeterli bir FA üretiminden bahsedilemez.

P25 ile üretilen FA miktarı ZnO ile üretilen FA miktarından oldukça farklıdır. Daha önce yapılan çalışma da, ZnO ve TiO₂ fotokatalizörleri karşılaştırıldığında benzer sonuç elde edilmiş ve FA'nın bölünmeden meydana gelen ürün olduğunu belirterek TiO₂'nin bu ürünlerde daha verimli olduğunu savunulmuştur. P25 katalizör ile elde edilen FA verimleri literatüre göre çok düşüktür. Literatürdeki çalışmalarda kesikli sistem reaktörler kullanılırken, mini kanal reaktör sürekli sistem ile kesikli reaktörlerden çok daha kısa reaksiyon süresine sahiptir. Deneylerde kullanılan gliserol konsantrasyonu literatüre göre oldukça yüksektir. Bu gibi nedenler düşük dönüşümün nedenleri olarak sayılabilir. Bir çok çalışmada P25 katalizör ile FA direk oksitleme ile üretilmektedir. Bu bilgidan hareket ettiğimizde reaksiyon sırasında oksijen ve tepkenler arasında kütle transferi, katalizör deaktivasyonu gibi bir sorun olduğu varsayılabilir.

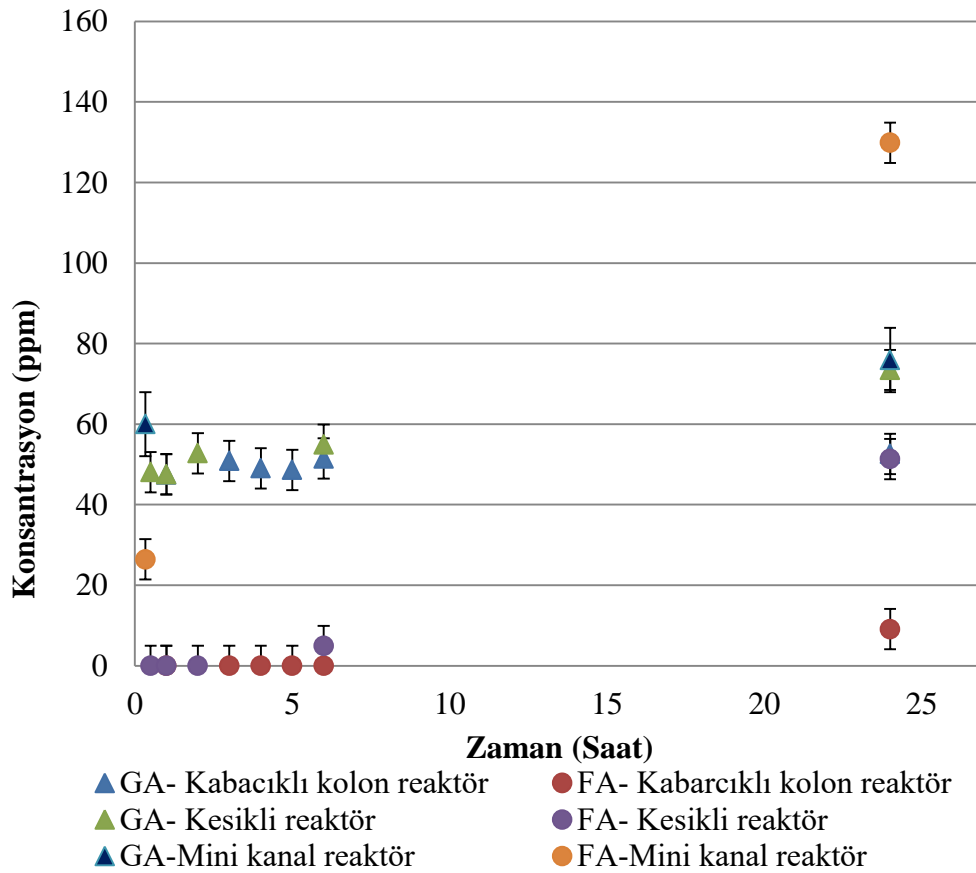
4.2 Farklı Reaktörlerde Gliserol Oksitlemesi

Gliserol oksitlemesi kesikli ve kabarcıklı kolon reaktörde ZnO katalizör ile 24 saat boyunca gerçekleştirilmesiyle elde edilen grafikler birleştirildiğinde Şekil 4.2 elde edilir. Grafik incelendiğinde kabarcıklı kolon ve kesikli reaktör sonuçlarının oldukça benzer olduğu açıkça görülür.

Gliserol oksitlemesi O₂ ve sudan gelen OH iyonları ile gerçekleşir. Kesikli reaktörde oksitleme dışarıdan oksijen vermeden sadece yüzeyden aldığı hava ve suda çözünen oksijen ile gerçekleşir. Her iki reaksiyonda da GA oluşum hızı reaksiyon başlangıcında yüksekken sonrasında düşmüştür. FA oluşumu için ise zaman gerekmektedir.

Fotokatalitik çalışmalarda GA ve FA genel olarak direk oksitleme ile üretilirken dolaylı yolla üretildiğini belirten çalışmalar da mevcuttur. Sonuçlardaki elde edilen bu benzerlik ile direk oksijenin etkisinden bahsedilemez. FA ve GA ZnO katalizör ile dolaylı oksitleme ile üretilir. Ayrıca, katalitik reaksiyon mekanizmaları

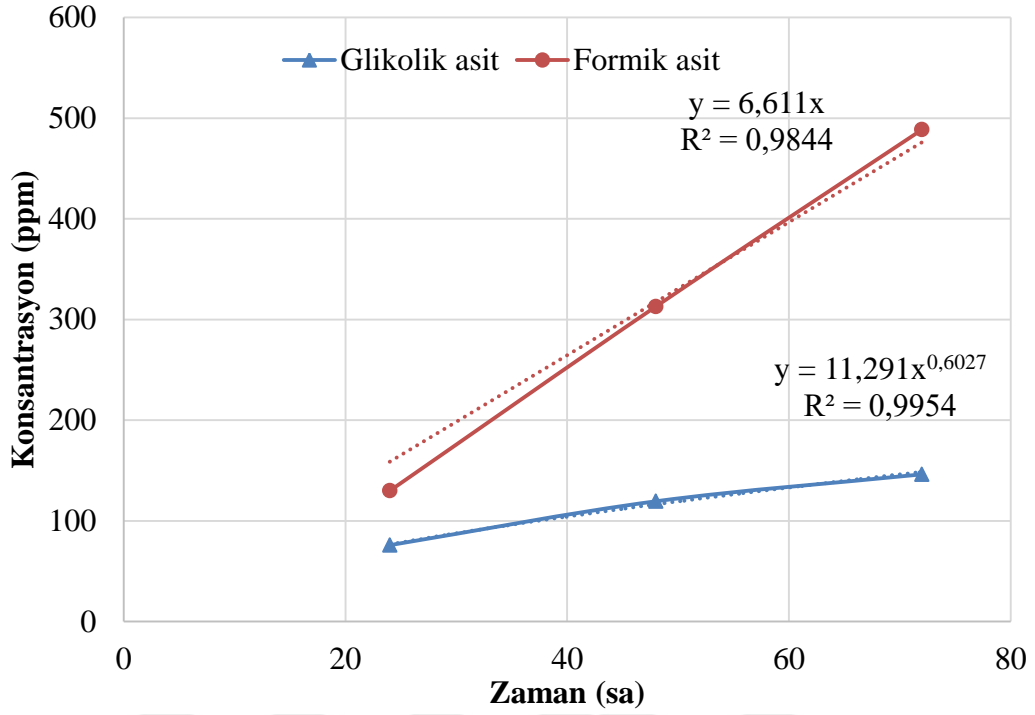
incelendiğinde GA ve FA aynı basamakta birlikte üretilen ürünlerdir (Şekil 2.1). FA direk gliserolden (Şekil 2.3) ve OA ile aynı basamakta da oluşabilir (Şekil 2.3). Reaksiyonda zamanla meydana gelen değişim incelendiğinde, FA'ın GA ile birlikte değil de daha farklı bir yoldan oluştuğu söylenebilir. İyon kromatografinin hassasiyeti ve FA'ın 6 saatten sonra arttığı göz önüne alındığında, ilk 6 saatte GA ile birlikte çok az miktarda FA oluşumu görülürken 6. saatten sonra FA oluşumu başlamaktadır. FA oluşumunun ilk 6 saatte çok az sürede gerçekleşmesi oksijenin su ile reaksiyona girerek OH üretmesi için geçen zaman olarak değerlendirilebilir, ve FA dolaylı oluşumuna bir başka kanıt olarak sunulabilir.



Şekil 4.2 : Farklı reaktörlerde gliserol oksitlemesi, %5 gliserol, 2g/L ZnO

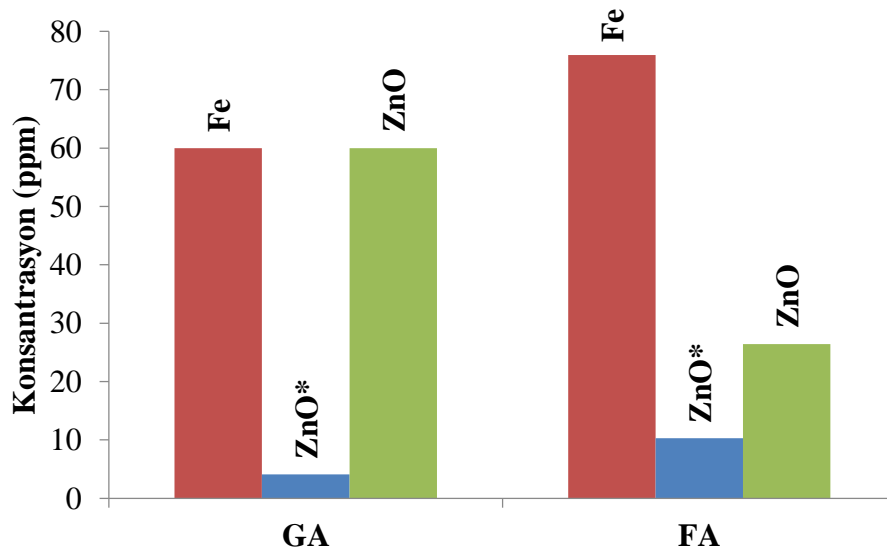
Mini kanal reaktörün geri dönüşümlü olarak 72 saate kadar çalıştırılması sonucunda Şekil 4.3'deki grafik elde edilmiştir. Taylor akışında %20 gliserol çözeltisi oksitlenmiştir. Mini kanal reaktörde elde edilen ürün miktarları çok daha yüksektir ve FA ilk 20 dakikada üretilmeye başlamıştır. Bu durum karışımın etkisi olarak değerlendirilebilir. Taylor akışında oksijen veya suyun daha hızlı bir şekilde OH• iyonu oluşturduğu çıkarımı yapılabilir. Ayrıca Şekil 4.3 üzerinde yapılan regresyonda mini kanal reaktörde FA üretimi lineer bir şekilde artarken GA üstnel

olarak artmaktadır. Diğer reaktörde sınırlanan FA üretimi Taylor akışında görülmemektedir.



Şekil 4.3 : Dönüşümlü mini kanal reaktör, %20 gliserol, oksijen, 2 g/L ZnO

4.3 Katalizör Etkisi Fe ve ZnO

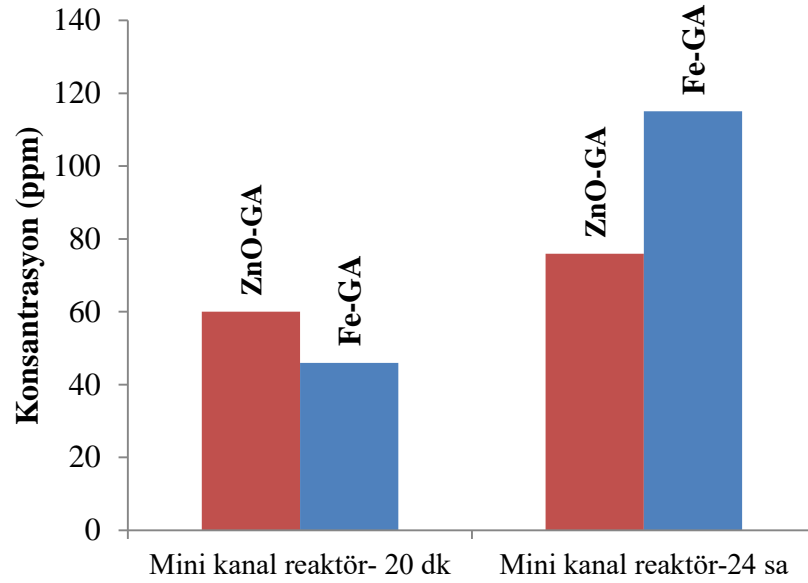


Şekil 4.4 : Mini kanal reaktör, ZnO ve Fe, %5 gliserol, oksijen, 2 g/L katalizör, 20 dakika, ZnO*= Katkılamanın yapıldığı ZnO katalizör

Mini kanal reaktörde Taylor akışıyla yapılan Fe ve ZnO deney sonuçlarını karşılaştırmak için Şekil 4.4'deki grafik oluşturulmuştur. Şekilde ZnO nano-katalizörler ile elde edilen verim ZnO mikro katalizörler ile elde edilen verimlerden oldukça yüksektir. Bu durumda ZnO katalizörün yapı ve yüzey özelliklerinin gliserol dönüşümünde etkin olduğu sonucuna varılabilir.

Şekil 4.5'te mini kanal reaktörde oluşan GA miktarları gösterilmiştir. 24 saatte iyon kromatografide FA ile benzer sürede gelen çok büyük bir pik elde edilmiş, ancak bu pik, HPLC ve İyon kromatografi ile tanımlanamamaktadır. Yapılan HPLC analizlerinde gliserolün %10 dönüşüm gösterdiği tespit edilmiştir.

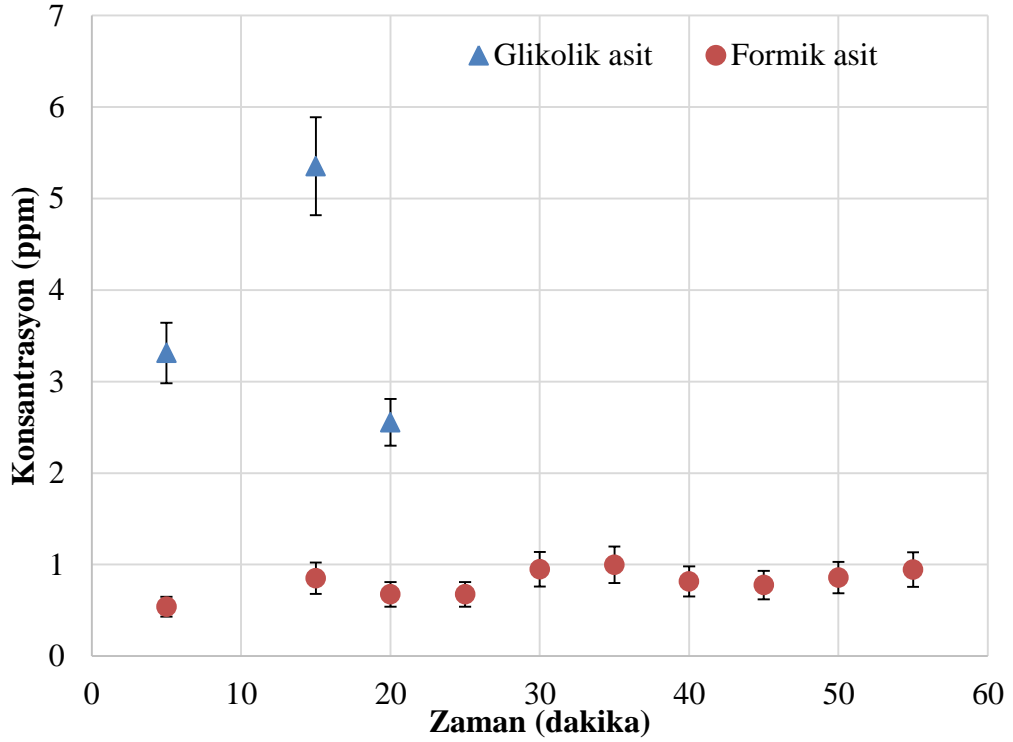
ZnO ve katalizörlerin 24 saatlik çalışmaları yapılırken ZnO katalizörün reaktör yüzeyinde birikmesini önlemek için reaksiyondan çıkan ürün bir behere alınarak beherden reaktöre geri pompalanmıştır. Fe katalizör ise demirin çökmesi ve manyetik karıştırıcının muknatısına yapışması dolayısıyla kapalı sistem olarak çalıştırılmak zorunda kalmıştır. 24 saatte oluşan farkın sebebi bu olabilir.



Şekil 4.5 : Mini kanal reaktör, ZnO ve Fe, % 5 gliserol, oksijen, 2 g/L katalizör

Şekil 4.6'te kabarcıklı kolon reaktörde Fe katalizör ile elde edilen sonuçlar mevcuttur. Kabarcıklı kolon reaktörde ilk 10 dakikada GA maximum noktaya ulaşmış daha sonrasında giderek azalmıştır. Alınan örneklerin kromatografisi iççelendiğinde bu dakikadan sonra GA'nın iki yanında küçük birer pik oluştuğu açıkça görülmektedir. Bu oluşan pikler nedeniyle devam eden süreçte GA miktarı

belirlenmemiştir. Bu nedenle kabarcıklı kolon reaktörde Fe ve ZnO katalizörler karşılaştırılmamaktadır.



Şekil 4.6 : Kabarcıklı kolon reaktörde Fe katalizör %5 gliserol, oksijen, 2 g/L Fe, $v_{\text{hava}}=1.5$ ml/min

4.4 Akış Etkisi- Taylor ve Film Akışları

Hava ve oksijenin kullanıldığı, film ve Taylor akışlarında akışları uygun rejimi oluşturmak için kullanılan gaz akış hızı ve pompa kademesi aşağıdaki Çizelge 4.1-17 belirtilmiştir. Bu değerler gözlemsel olarak belirlenmiş olup, Taylor akışında, girdap oluşumları, katalizörlerin sıvı içerisinde hareketleri, slag uzunlukları göz önüne alınmıştır. Oluşan slag boyutlarının 0.75 - 1,5 cm aralığında olmasına özen gösterilmiştir. Film akışında, yeterli gaz iletilmediği durumda akışın hidrostatik basınç etkisiyle aniden Taylor akış rejimine dönüştüğü gözlemlenmiş ve reaktör boyunca kararlı bir film akışı oluşturacak gaz hızları seçilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, aynı pompa kademesinde benzer akış debileri olduğu reaktör içerisinde sıvı birikmesinin olmadığı sonucuna varılabilir.

Her iki akış türünde de, katalizörlerin zamanla kanal duvarlarında biriktiği görülmüştür. Akış boyunca katalizör miktarının büyük oranda azalması dönüşümü engelleyen en ana parametrelerden biri sayılabilir.

Çizelge 4.1 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Hız (cm/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 6 | 7 | 2,364 | 70,21 | 48,88 |
| 0,03 | 5 | 8 | 3,268 | 54,30 | 18,79 |
| 0,05 | 6 | 10 | 3,450 | 54,49 | 18,96 |
| 0,07 | 5 | 12 | 5,640 | 50,66 | 10,54 |
| 0,09 | 5 | 12 | 5,941 | 64,03 | 24,08 |

Çizelge 4.2 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Hız (cm/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 8 | 2,570 | 76,67 | 77,20 |
| 0,03 | 5 | 10 | 2,622 | 65,57 | 17,41 |
| 0,05 | 5 | 12 | 3,261 | 63,96 | 13,42 |
| 0,07 | 5 | 14 | 5,062 | 60,34 | 10,04 |
| 0,09 | 5 | 16 | 5,459 | 62,38 | 9,67 |

Çizelge 4.3 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Hız (cm/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 7 | 2,324 | 133,62 | 59,63 |
| 0,03 | 5 | 9 | 2,114 | 99,34 | 32,56 |
| 0,05 | 5 | 14 | 2,593 | 132,00 | 27,35 |
| 0,07 | 5 | 17 | 2,971 | 128,74 | 21,82 |
| 0,09 | 5 | 18 | 4,708 | 122,11 | 25,02 |

Çizelge 4.4 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Hız (cm/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 7 | 2,417 | 66,69 | 36,11 |
| 0,03 | 5 | 8 | 2,827 | 81,08 | 16,38 |
| 0,05 | 5 | 11 | 3,387 | 81,30 | 15,43 |
| 0,07 | 5 | 14 | 3,940 | 75,55 | 25,26 |
| 0,09 | 5 | 16 | 4,085 | 89,21 | 14,99 |

Çizelge 4.5 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, hava, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Hız (cm/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 7 | 2,510 | - | - |
| 0,03 | 5 | 8 | 3,047 | 68,01 | 18,47 |
| 0,05 | 5 | 9 | 3,940 | - | - |
| 0,07 | 5 | 10 | 4,905 | 65,72 | 7,97 |
| 0,09 | 5 | 11 | 6,121 | 63,17 | 6,62 |

Çizelge 4.6 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, Taylor akışı, hava, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Hız (cm/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 10 | 2,675 | 69,11 | 23,00 |
| 0,03 | 5 | 12 | 4,279 | 67,48 | 31,17 |
| 0,05 | 5 | 13 | 6,922 | 65,11 | 20,12 |
| 0,07 | 5 | 15 | 4,708 | 65,19 | 16,92 |
| 0,09 | 5 | 17 | 6,966 | 64,61 | 10,50 |

Çizelge 4.7 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, hava, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Hız (cm/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 7 | 2,630 | 74,73 | 17,52 |
| 0,03 | 5 | 9 | 3,426 | 70,07 | 11,10 |
| 0,05 | 5 | 11 | 3,326 | 69,19 | 8,97 |
| 0,07 | 5 | 14 | 5,161 | 70,88 | 8,98 |
| 0,09 | 5 | 16 | 4,982 | 68,93 | 8,36 |

Çizelge 4.8 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, hava, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Hız (cm/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 18 | 1,347 | 74,73 | 17,52 |
| 0,03 | 5 | 40 | 1,618 | 70,07 | 11,10 |
| 0,05 | 5 | 55 | 2,100 | 69,19 | 8,97 |
| 0,07 | 5 | 46 | 2,548 | 70,88 | 8,98 |
| 0,09 | 5 | 46 | 3,996 | 68,93 | 8,36 |

Çizelge 4.9 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, film akışı, oksijen, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 240 | - | - |
| 0,03 | 5 | 250 | 61,30 | 17,89 |
| 0,05 | 5 | 270 | 58,28 | 13,36 |
| 0,07 | 5 | 280 | 59,37 | 13,61 |
| 0,09 | 6 | 290 | 58,27 | 17,28 |

Çizelge 4.10 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, oksijen, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 343 | 59,56 | 13,62 |
| 0,03 | 5 | 533 | 64,33 | 12,12 |
| 0,05 | 5 | 667 | 66,21 | 10,32 |
| 0,07 | 5 | 667 | 65,42 | 9,96 |
| 0,09 | 5 | 800 | 62,30 | 7,90 |

Çizelge 4.11 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, oksijen, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 286 | 61,76 | 37,35 |
| 0,03 | 5 | 457 | 73,89 | 23,06 |
| 0,05 | 5 | 343 | 74,36 | 15,96 |
| 0,07 | 5 | 571 | 74,38 | 17,59 |
| 0,09 | 5 | 571 | 67,75 | 13,56 |

Çizelge 4.12 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, film akışı, oksijen, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 343 | 75,16 | 20,54 |
| 0,03 | 5 | 457 | 61,69 | 18,18 |
| 0,05 | 5 | 571 | 69,76 | 13,67 |
| 0,07 | 5 | 686 | 84,73 | 14,96 |
| 0,09 | 5 | 800 | 78,13 | 13,14 |

Çizelge 4.13 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, film akışı, hava, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 302 | 66,29 | 7,98 |
| 0,03 | 5 | 363 | 64,94 | 6,58 |
| 0,05 | 5 | 466 | 61,78 | 5,38 |
| 0,07 | 5 | 570 | 64,49 | 6,24 |
| 0,09 | 5 | 621 | 66,29 | 7,98 |

Çizelge 4.14 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, hava, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 311 | 60,43 | 13,37 |
| 0,03 | 5 | 414 | 64,58 | 10,97 |
| 0,05 | 5 | 518 | 64,30 | 10,12 |
| 0,07 | 5 | 621 | 64,52 | 10,40 |
| 0,09 | 5 | 673 | 62,76 | 7,35 |

Çizelge 4.15 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, hava, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 311 | 72,75 | 19,10 |
| 0,03 | 5 | 414 | 83,39 | 13,53 |
| 0,05 | 5 | 518 | 70,73 | 9,65 |
| 0,07 | 5 | 570 | - | 13,24 |
| 0,09 | 5 | 621 | - | 10,60 |

Çizelge 4.16 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, film akışı, hava, 2 g/L ZnO

| ú mL/sn | pH | Gaz (ml/sn) | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|------------|----|----------------|------------------------|----------------------|
| 0,01 | 5 | 259 | 48,55 | 13,04 |
| 0,03 | 5 | 311 | 61,62 | 12,24 |
| 0,05 | 5 | 363 | 66,17 | 10,78 |
| 0,07 | 5 | 518 | 77,55 | 12,29 |
| 0,09 | 5 | 518 | 66,86 | 10,70 |

Çizelge 4.17 : Mini kanal reaktör, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO

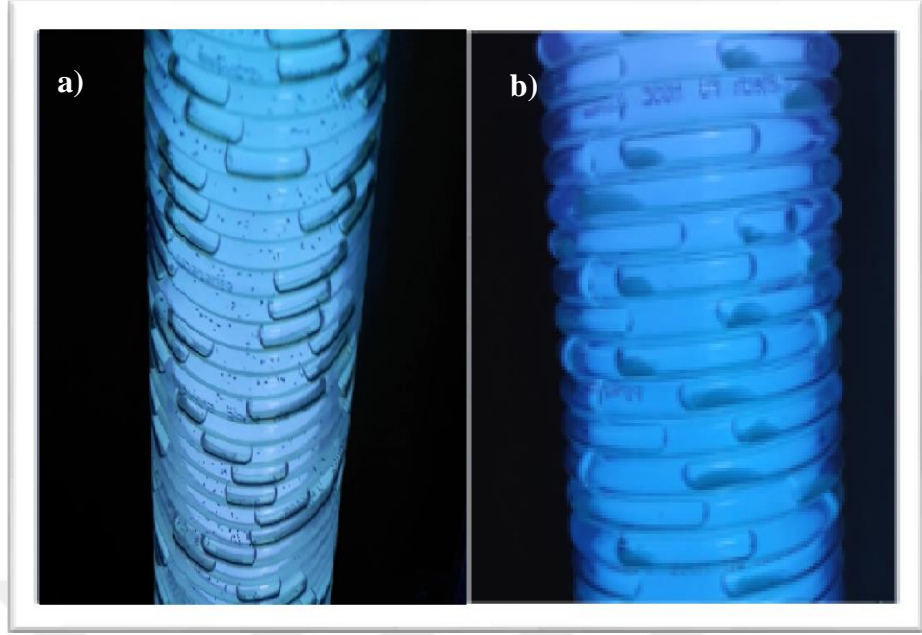
| Gliserol | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|----------|------------------------|----------------------|
| 5 % | 59,397 | 26,426 |
| 100 % | 107,49 | 14,04 |

Çizelge 4.18 : Mini kanal reaktör, %5 gliserol Taylor akışı, oksijen, 2 g/L Fe

| Süre | Glikolik asit (ppm) | Formik asit (ppm) |
|-----------|------------------------|----------------------|
| 20 dakika | 8,136 | 46,488 |
| 24 saat | 115,876 | -- |

Taylor akışında katalizörlerin slag içerisinde hareket ederek karışmaları gerekir. Mini kanal reaktörde reaktör girilğinde bu açık şekilde görülmesine rağmen, tepkenler reaktör içerisinde ilerledikçe katalizörler gaz faza geçmektedir. Bu durum ciddi şekilde katalizör kayıplarına sebep olduğu gözlemlenmiştir. Bu duruma sebep olarak katalizörlerin sıvı içerisinde yüzerken yüzey gerilimini aşan kuvvete ulaşması veya reaksiyon sırasında katalizör etrafındaki sıvının gaz faza geçerek kabarcık ile birleşmesi sayılabilir. Gliserolün susuz olarak reaksiyona verildiği durumda gliserolün gaz faza geçişi açıkça görülmüş, sıvı örnek almak uzun zaman gerektirmiştir. Bu durum gliserolün CO₂'ye dönüştüğünü gösterebilir, doğru sonuç için gliserol dönüşümünün belirlenmesi gerekir.

Şekil 4.7'de Fe katalizör ile ZnO nano-katalizörlerin gaz ve sıvı faz içerisindeki anlık görüntüleri gösterilmektedir. Ağır ve nano boyutta olmayan Fe katalizörler sıvı içerisinde kalırken diğer nano katalizörler gaz faza geçmektedir. Bu durum çamur fazda parçacık boyutunun etkisi şeklinde açıklanabilir fakat daha ayrıntılı çalışmalarla da desteklenmesi gerekir.



Şekil 4.7 : Taylor akışında katalizörlerin faz içerisinde dağılımı

a) Demir katalizör b) Diğer katalizörler

Literatürde, gliserol oksitlemesinde en önemli kısıtlayıcı oksijenin sıvı faz içerisinde difüzyonu olarak görülür. Bu durumda film akışında son derece yüksek verim elde edilmesi beklenir. Fakat film ve Taylor akışları karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu durumda elde edilen sonuçların katalizör kayıpları gibi daha farklı nedenlerle kısıtlandığı belirtilebilir.

Akışlar incelendiğinde film akışı ve Taylor akışı arasında GA ve FA verimleri açısından net bir farklılık olmasa da genel olarak Taylor akışının daha iyi sonuç verdiği açıkça görülebilir. Ayrıca en yüksek reaktörde kalma süresine sahip 20 pompa hızında, diğer hızlara oranla elde edilen ürünler daha fazladır.

Ayrıca, örneklerden elde edilen spektroskopiler incelendiğinde 9 dakikada gelen üçüncü bir pik bulunmaktadır. Bu pikin hangi kimyasala ait olduğu bilinmese de her örnekte aynı miktarlarda olduğu söylenebilir. AO, GAD, asetik asit ve laktik asitte değildir.

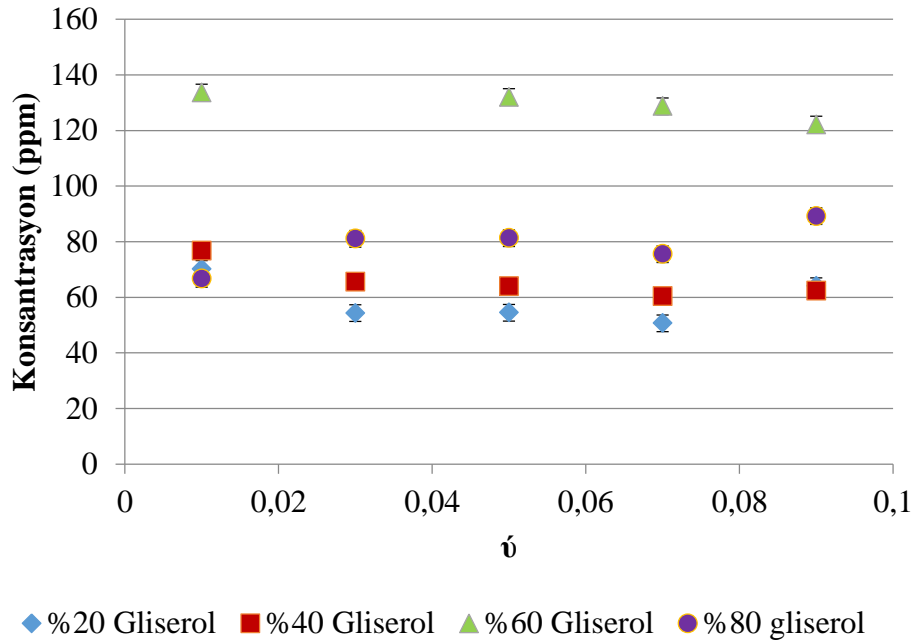
4.5 Oksitleyici Etkisi-Hava ve Oksijen

Hava ile oksijen ile yapılan deneyler karşılaştırıldığında oksijenin FA ve GA havaya göre az da olsa daha etkin olduğu açıkça görülebilir. Oksitleyici olarak hava, kısmi

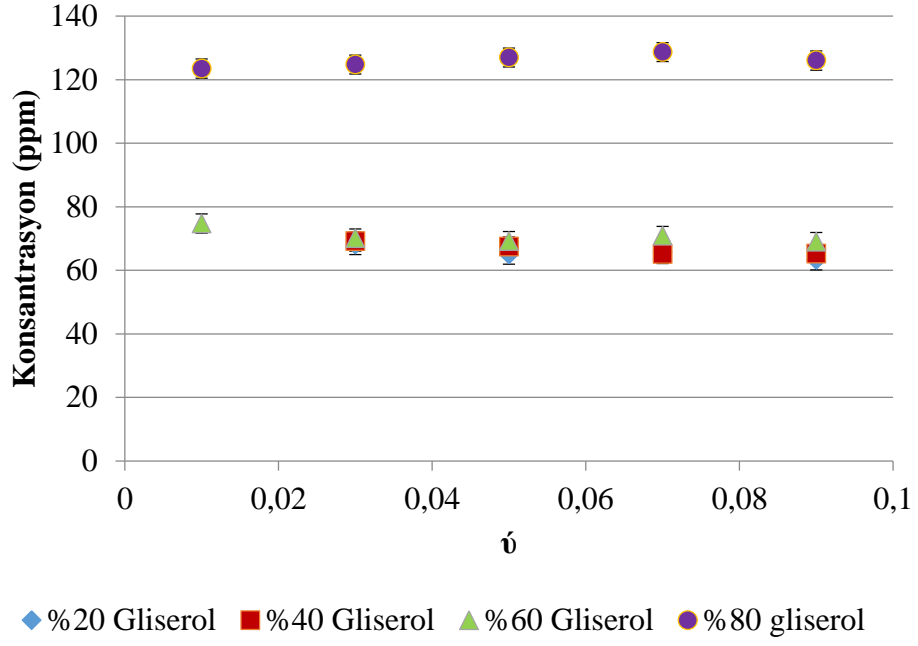
oksijen basıncını düşürerek, oksijen kaynaklı katalizör zehirlenmelerinin önüne geçebilir [85]. Carretin ve ekibi hava ile FA, CO₂ gibi istenmeyen tek karbonlu ürünlerin daha fazla üretildiğini belirtmiştir [86]. Elimizdeki sonuçların bu verilerle uyuşmayışı, FA ve GA hava ve oksijen kaynaklı direk oksitlemeden ziyade sudan oluşan OH iyonu ile gerçekleştiği şeklinde açıklanabilir. Susuz ortamda %100 gliserol ile yapılan deneyde çok az miktarda FA üretimi görülür. Bu durumda FA oluşumunun su ile gerçekleştiğinin bir diğer kanıtıdır.

4.6 Gliserol Yüzdesi ve Ürünler

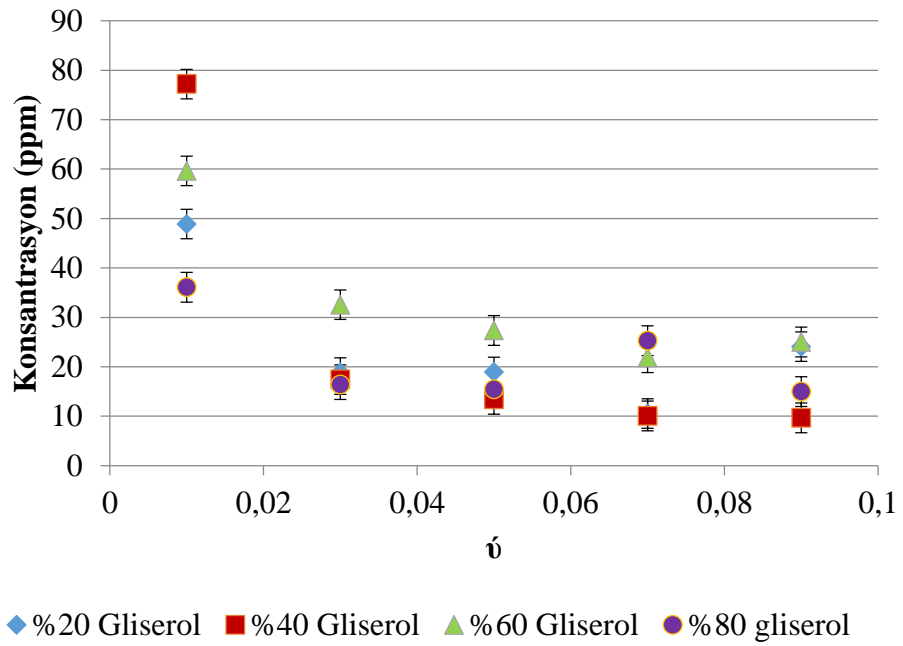
Taylor akışında farklı konsantrasyonlarda gliserol kullanılarak elde edilen ürün konsantrasyonları Şekil 4.8-15 arasında gösterilmiştir. Ürün konsantrasyonları ile başlangıç gliserol konsantrasyonları arasında bir ilişkiye rastlanmamıştır. GA, FA'ya göre gliserol debisinden daha bağımsızdır. Oksijen havaya göre daha etkin bir oksitleyicidir. Çizgisel hızlar ile ilişkisine bakılmış herhangi bir uyuma bulunmamaktadır.



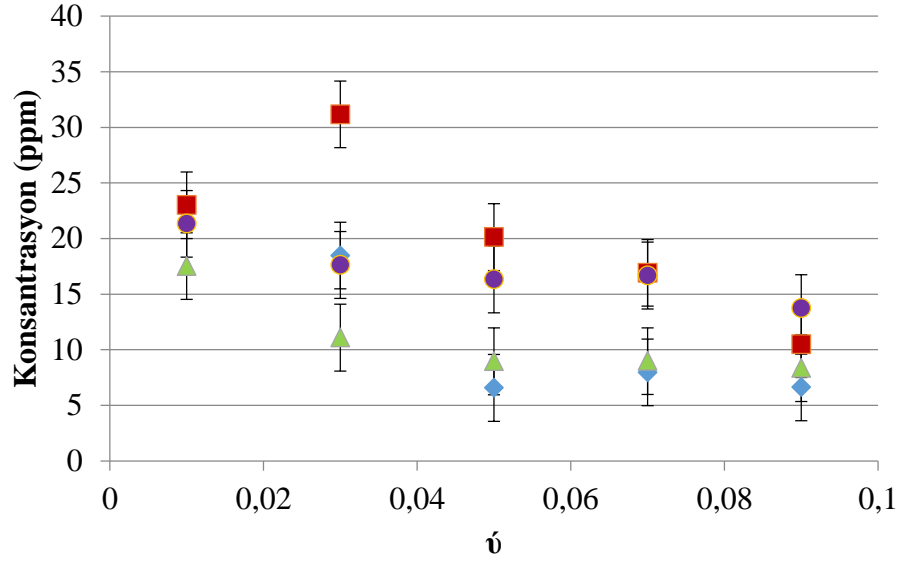
Şekil 4.8 : GA konsantrasyonu, Taylor akışı, oksijen, 2g/L ZnO



Şekil 4.9 : GA konsantrasyonu, Taylor akışı, hava, 2 g/L ZnO



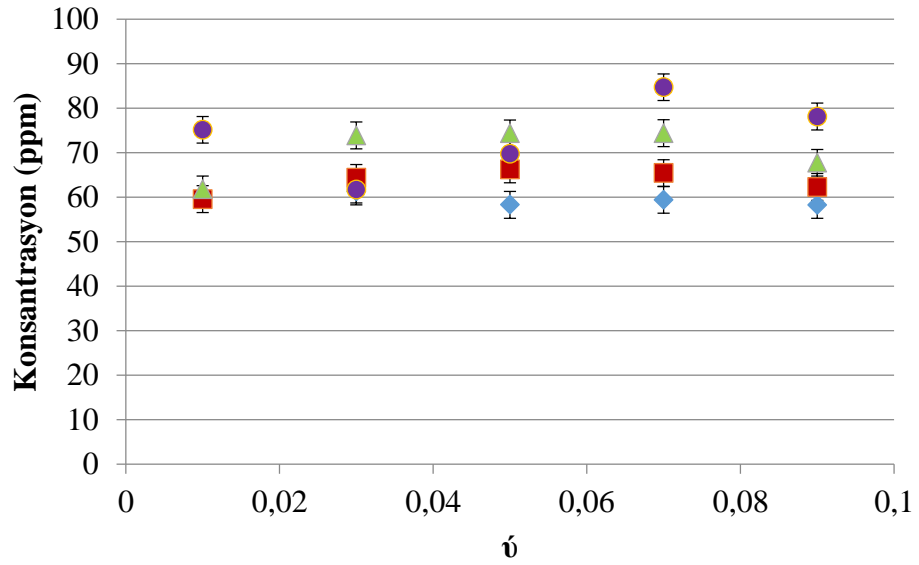
Şekil 4.10 : FA konsantrasyonu, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO



◆ %20 Gliserol ■ %40 Gliserol ▲ %60 Gliserol ● %80 gliserol

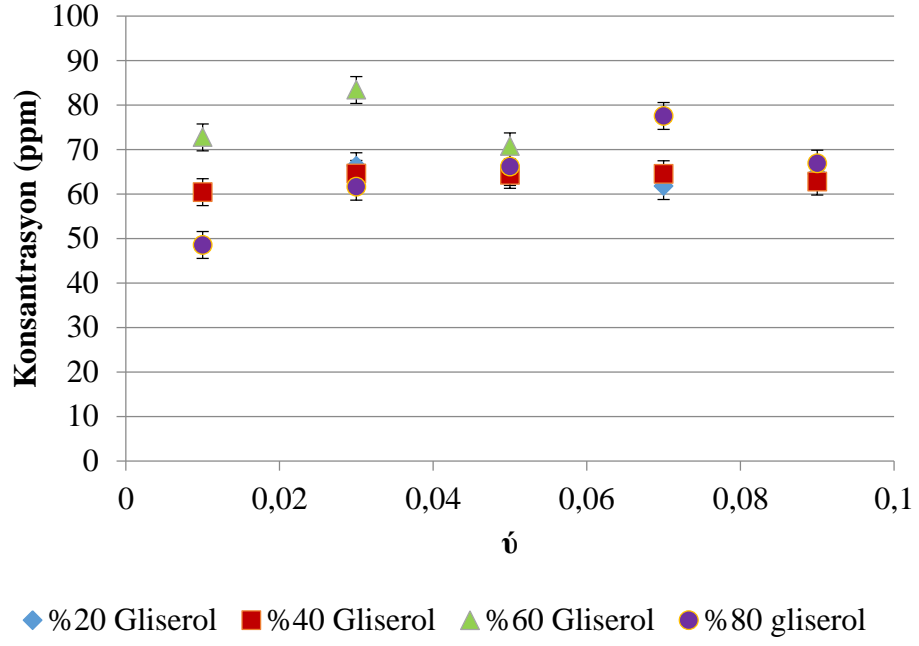
Şekil 4.11 : FA konsantrasyonu, Taylor akışı, hava, 2 g/L ZnO

Film akışında ZnO ile gerçekleştirilen deneylerin verimleri Şekil 4.12-15’de gösterilmiştir. Taylor akışı ile benzer sonuçlar elde edilmiştir.

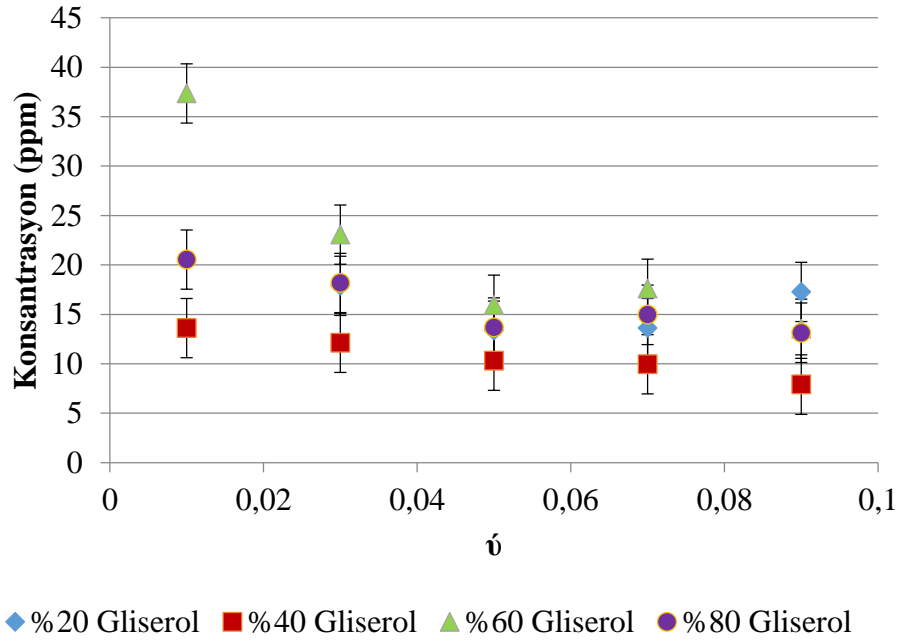


◆ %20 Gliserol ■ %40 Gliserol ▲ %60 Gliserol ● %80 gliserol

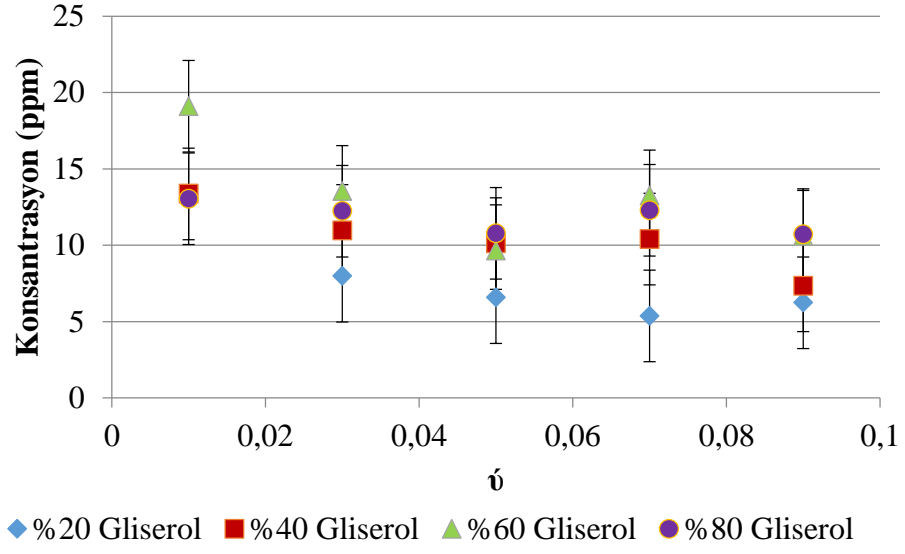
Şekil 4.12 : GA konsantrasyonu, film akışı, oksijen, 2 g/L ZnO



Şekil 4.13 : GA konsantrasyonu, film akışı, hava, 2 g/L ZnO



Şekil 4.14 : FA konsantrasyonu, film akışı, oksijen, 2 g/L ZnO



Şekil 4.15 : FA konsantrasyonu, film akışı, hava, 2 g/L ZnO

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

ZnO, P25 ve Fe katalizörler arasında Fe katalizör ile en yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Bu durum parçacık boyutu ile ilişkilendirilebilir.

Farklı metaller ile katkılandırılmış ZnO katalizörler ile katalizör kayıplarından dolayı düşük verim elde edilmiştir ve bundan dolayı katkılandırmadın etkisi incelenememiştir.

Kabarcıklı ve kesikli reaktörler benzer performans gösterirken, mini kanal reaktör ile daha hızlı ve etkin bir dönüşümden söz edilebilir. Mini kanal reaktör uzun süre çalışmak için daha uygundur.

Mini kanal reaktörde katalizörün birikmesi ve gaz faza geçmesi gibi problemler meydana gelmektedir. Büyük boyutlu katalizörler bu reaktörde çalışmak için daha uygundur. Çamur fazda meydana gelen stabilizasyon sorunu katalizörün kanal duvarına kaplanmasıyla önlenabilir. Buna ek olarak yüzey gerilimini azaltacak bir inört maddenin kullanılması katalizörün daha uzun süre sıvı içerisinde kalmasını sağlayabilir.

Taylor akışı, film akışından daha verimli olmakla birlikte her iki akış türü diğer reaktörlere göre çok daha verimlidir.

Oksijenin direk etkin bir parametre olduğundan söz edilemez. Hava ile oksijen arasında belirgin bir fark olmamakla birlikte oksijenin daha etkili olduğu belirtilebilir.

Ayrıca mini kanal reaktörde çizgisel hızlar ile GA ve FA üretim hızları arasında bir ilişkidenden saptanmamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., Lindner, F. (2008). Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol, *Green Chemistry*, 10(1), 13-30.
- [2] Chornaja, S., Sile, E., Drunka, R., Grabis, J., Jankovica, D., Kunakovs, J., ... Serga, V. (2016). Pt supported TiO₂-nanofibers and TiO₂-nanopowder as catalysts for glycerol oxidation, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 119(2), 569-584.
- [3] Tan, H. W., Aziz, A. A., Aroua, M. K. (2013). Glycerol production and its applications as a raw material: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 118-127.
- [4] Nanda, M. R., Yuan, Z., Qin, W., Poirier, M. A., Chunbao, X. (2014). Purification of crude glycerol using acidification: effects of acid types and product characterization, *Austin Journal of Chemical Engineering*, 1(1), 1-7.
- [5] Wang, Z., Zhuge, J., Fang, H., Prior, B. A. (2001). Glycerol production by microbial fermentation: a review, *Biotechnology advances*, 19(3), 201-223.
- [6] Yazdani, S. S., Gonzalez, R. (2007). Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry, *Current opinion in biotechnology*, 18(3), 213-219.
- [7] Radiant Insights Inc. (2015). Price trend, glycerol market size, price trend [Research Report], Erişim adresi <https://www.radiantinsights.com/research/glycerol-market>, 18.05.2018
- [8] Nanda, M. R., Zhang, Y., Yuan, Z., Qin, W., Ghaziaskar, H. S., Xu, C. C. (2016). Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 56, 1022-103.
- [9] Kumar, G. S., Wee, Y., Lee, I., Sun, H. J., Zhao, X., Xia, S., ... Kim, J. (2015). Stabilized glycerol dehydrogenase for the conversion of glycerol to dihydroxyacetone, *Chemical Engineering Journal*, 276, 283-288.
- [10] Demirel-Gülen, S., Lucas, M., Claus, P. (2005). Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts, *Catalysis Today*, 102, 166-172.
- [11] Heck, K. N., Janesko, B. G., Scuseria, G. E., Halas, N. J., Wong, M. S. (2013). Using catalytic and surface-enhanced Raman spectroscopy-active gold nanoshells to understand the role of basicity in glycerol oxidation, *ACS Catalysis*, 3(11), 2430-2435.
- [12] Zope, B. N., Hibbitts, D. D., Neurock, M., Davis, R. J. (2010). Reactivity of the gold/water interface during selective oxidation catalysis, *Science*, 330(6000), 74-78.
- [13] Wu, G., Wang, X., Jiang, T., Lin, Q. (2015). Selective oxidation of glycerol with 3% H₂O₂ catalyzed by LDH-hosted Cr (III) complex, *Catalysts*, 5(4), 2039-2051.
- [14] Chornaja, S., Sile, E., Dubencovs, K., Bariss, H., Zhizhkuna, S., Serga, V., Kampars, V. (2017). NiO and CoOx promoted Pt catalysts for glycerol oxidation, *In Key Engineering Materials*, 721, 76-81.

- [15] Díaz, J. A., Skrzyńska, E., Girardon, J. S., Capron, M., Dumeignil, F., Fongarland, P. (2017). Glycerol oxidation in the liquid phase over a gold-supported catalyst: kinetic analysis and modelling, *ChemEngineering*, 1(1), 7.
- [16] Tao, M., Zhang, D., Deng, X., Li, X., Shi, J., Wang, X. (2016). Lewis-acid-promoted catalytic cascade conversion of glycerol to lactic acid by polyoxometalates, *Chemical Communications*, 52(16), 3332-3335.
- [17] Skrzyńska, E., Zaid, S., Addad, A., Girardon, J. S., Capron, M., Dumeignil, F. (2016). Performance of Ag/Al₂O₃ catalysts in the liquid phase oxidation of glycerol—effect of preparation method and reaction conditions, *Catalysis Science & Technology*, 6(9), 3182-3196.
- [18] Zaid, S., Skrzyńska, E., Addad, A., Nandi, S., Jalowiecki-Duhamel, L., Girardon, J. S., ... Dumeignil, F. (2017). Development of silver based catalysts promoted by noble metal M (M= Au, Pd or Pt) for glycerol oxidation in liquid phase, *Topics in Catalysis*, 60(15-16), 1072-1081.
- [19] Hu, W., Lowry, B., & Varma, A. (2011). Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt–Bi/C catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(1-2), 123-132.
- [20] Hirasawa, S., Watanabe, H., Kizuka, T., Nakagawa, Y., Tomishige, K. (2013). Performance, structure and mechanism of Pd–Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone, *Journal of catalysis*, 300, 205-216.
- [21] Worz, N., Brandner, A., Claus, P. (2009). Platinum– bismuth-catalyzed oxidation of glycerol: kinetics and the origin of selective deactivation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), 1164-1172.
- [22] Pollington, S. D., Enache, D. I., Landon, P., Meenakshisundaram, S., Dimitratos, N., Wagland, A., ... Stitt, E. H. (2009). Enhanced selective glycerol oxidation in multiphase structured reactors, *Catalysis Today*, 145(1-2), 169-175.
- [23] Zope, B. N., & Davis, R. J. (2009). Influence of reactor configuration on the selective oxidation of glycerol over Au/TiO₂, *Topics in Catalysis*, 52(3), 269-277.
- [24] Ketchie, W. C., Murayama, M., Davis, R. J. (2007). Promotional effect of hydroxyl on the aqueous phase oxidation of carbon monoxide and glycerol over supported Au catalysts, *Topics in Catalysis*, 44(1-2), 307-317.
- [25] Taarning, E., Madsen, A. T., Marchetti, J. M., Egeblad, K., Christensen, C. H. (2008). Oxidation of glycerol and propanediols in methanol over heterogeneous gold catalysts, *Green Chemistry*, 10(4), 408-414.
- [26] Crotti, C., & Farnetti, E. (2015). Selective oxidation of glycerol catalyzed by iron complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 396, 353-359.
- [27] Wu, G., Wang, X., Huang, Y. A., Liu, X., Zhang, F., Ding, K., Yang, X. (2013). Selective oxidation of glycerol with O₂ catalyzed by low-cost CuNiAl hydrotalcites, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 379, 185-191.
- [28] Mimura, N., Hiyoshi, N., Daté, M., Fujitani, T., Dumeignil, F. (2014). Microscope Analysis of Au–Pd/TiO₂ glycerol oxidation catalysts prepared by deposition–precipitation method, *Catalysis letters*, 144(12), 2167-2175.
- [29] Musialka, K., Finocchio, E., Sobczak, I., Wojcieszak, R., Gaigneaux, E., Ziolk, M. (2010). Characterization of alumina-and niobia-supported gold catalysts used for oxidation of glycerol, *Applied Catalysis A: General*, 384(1-2), 70-77.
- [30] Liu, S. S., Sun, K. Q., Xu, B. Q. (2014). Specific selectivity of Au-catalyzed oxidation of glycerol and other C3-polyols in water without the presence of a base, *ACS Catalysis*, 4(7), 2226-2230.
- [31] Schünemann, S., Dodekatos, G., Tüysüz, H. (2015). Mesoporous silica supported Au and AuCu nanoparticles for surface plasmon driven glycerol oxidation,

Chemistry of Materials, 27(22), 7743-7750.

[32] Sankar, M., Dimitratos, N., Knight, D. W., Carley, A. F., Tiruvalam, R., Kiely, C. J., Hutchings, G. J. (2009). Oxidation of glycerol to glycolate by using supported gold and palladium nanoparticles, *ChemSusChem*, 2(12), 1145-1151.

[33] Dimitratos, N., Lopez-Sanchez, J. A., Anthonykutty, J. M., Brett, G., Carley, A. F., Tiruvalam, R. C., ... Hutchings, G. J. (2009). Oxidation of glycerol using gold-palladium alloy-supported nanocrystals, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(25), 4952-4961.

[34] Gross, M. S., Sánchez, B. S., Querini, C. A. (2015). Glycerol oxidation in liquid phase: Highly stable Pt catalysts supported on ion exchange resins, *Applied Catalysis A: General*, 501, 1-9.

[35] Chinchilla, L. E., Olmos, C. M., Villa, A., Carlsson, A., Prati, L., Chen, X., ... Hungría, A. B. (2015). Ru-modified Au catalysts supported on ceria-zirconia for the selective oxidation of glycerol, *Catalysis Today*, 253, 178-189.

[36] Rodrigues, E. G., Pereira, M. F., Delgado, J. J., Chen, X., Órfão, J. J. (2011). Enhancement of the selectivity to dihydroxyacetone in glycerol oxidation using gold nanoparticles supported on carbon nanotubes, *Catalysis Communications*, 16(1), 64-69.

[37] Dimitratos, N., Porta, F., Prati, L. (2005). Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilisation method: synthesis and catalytic testing for liquid phase oxidation of glycerol, *Applied Catalysis A: General*, 291(1-2), 210-214.

[38] Zhao, Z., Arentz, J., Pretzer, L. A., Limpornpipat, P., Clomburg, J. M., Gonzalez, ... Wong, M. S. (2014). Volcano-shape glycerol oxidation activity of palladium-decorated gold nanoparticles, *Chemical Science*, 5(10), 3715-3728.

[39] Villa, A., Dimitratos, N., Chan-Thaw, C. E., Hammond, C., Prati, L., Hutchings, G. J. (2015). Glycerol oxidation using gold-containing catalysts, *Accounts of chemical research*, 48(5), 1403-1412.

[40] Kondrat, S. A., Miedziak, P. J., Douthwaite, M., Brett, G. L., Davies, T. E., Morgan, ... Hutchings, G. J. (2014). Base-free oxidation of glycerol using titania-supported trimetallic Au-Pd-Pt nanoparticles, *ChemSusChem*, 7(5), 1326-1334.

[41] Demirel, S., Lehnert, K., Lucas, M., Claus, P. (2007). Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70(1-4), 637-643.

[42] Villa, A., Gaiassi, A., Rossetti, I., Bianchi, C. L., van Benthem, K., Veith, G. M., Prati, L. (2010). Au on MgAl₂O₄ spinels: the effect of support surface properties in glycerol oxidation, *Journal of Catalysis*, 275(1), 108-116.

[43] Skrzyńska, E., Ftouni, J., Mamede, A. S., Addad, A., Trentesaux, M., Girardon, J. S., ... Dumeignil, F. (2014). Glycerol oxidation over gold supported catalysts—"Two faces" of sulphur based anchoring agent, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 382, 71-78.

[44] Bianchi, C. L., Canton, P., Dimitratos, N., Porta, F., Prati, L. (2005). Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals, *Catalysis today*, 102, 203-212.

[45] Villa, A., Wang, D., Su, D. S., Prati, L. (2009). Gold sols as catalysts for glycerol oxidation: the role of stabilizer, *ChemCatChem*, 1(4), 510-514.

[46] Takagaki, A., Tsuji, A., Nishimura, S., Ebitani, K. (2011). Genesis of catalytically active gold nanoparticles supported on hydrotalcite for base-free selective oxidation of glycerol in water with molecular oxygen, *Chemistry letters*, 40(2), 150-152.

- [47] Wang, D., Villa, A., Su, D., Prati, L., Schlögl, R. (2013). Carbon-Supported Gold Nanocatalysts: Shape Effect in the Selective Glycerol Oxidation, *ChemCatChem*, 5(9), 2717-2723.
- [48] Li, Y., & Zaera, F. (2015). Sensitivity of the glycerol oxidation reaction to the size and shape of the platinum nanoparticles in Pt/SiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis*, 326, 116-126.
- [49] Gil, S., Marchena, M., Fernández, C. M., Sánchez-Silva, L., Romero, A., Valverde, J. L. (2013). Catalytic oxidation of crude glycerol using catalysts based on Au supported on carbonaceous materials, *Applied Catalysis A: General*, 450, 189-203.
- [50] Dimitratos, N., Lopez-Sanchez, J. A., Lennon, D., Porta, F., Prati, L., Villa, A. (2006). Effect of particle size on monometallic and bimetallic (Au, Pd)/C on the liquid phase oxidation of glycerol, *Catalysis Letters*, 108(3-4), 147-153.
- [51] Liang, D., Gao, J., Wang, J., Chen, P., Hou, Z., Zheng, X. (2009). Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts, *Catalysis Communications*, 10(12), 1586-1590.
- [52] Gil, S., Muñoz, L., Sánchez-Silva, L., Romero, A., Valverde, J. L. (2011). Synthesis and characterization of Au supported on carbonaceous material-based catalysts for the selective oxidation of glycerol, *Chemical engineering journal*, 172(1), 418-429.
- [53] Chen, S., Qi, P., Chen, J., Yuan, Y. (2015). Platinum nanoparticles supported on N-doped carbon nanotubes for the selective oxidation of glycerol to glyceric acid in a base-free aqueous solution, *RSC Advances*, 5(40), 31566-31574.
- [54] Cai, J., Ma, H., Zhang, J., Du, Z., Huang, Y., Gao, J., Xu, J. (2014). Catalytic oxidation of glycerol to tartronic acid over Au/HY catalyst under mild conditions, *Chinese Journal of Catalysis*, 35(10), 1653-1660.
- [55] Ntho, T., Aluha, J., Gqogqa, P., Raphulu, M., Patrick, G. (2013). Au/ γ -Al₂O₃ catalysts for glycerol oxidation: the effect of support acidity and gold particle size, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 109(1), 133-148.
- [56] Rodrigues, E. G., Pereira, M. F., Órfão, J. J. (2012). Glycerol oxidation with gold supported on carbon xerogels: Tuning selectivities by varying mesopore sizes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 115, 1-6.
- [57] Villa, A., Campisi, S., Mohammed, K. M., Dimitratos, N., Vindigni, F., Manzoli, ... Prati, L. (2015). Tailoring the selectivity of glycerol oxidation by tuning the acid-base properties of Au catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 5(2), 1126-1132.
- [58] Xu, C., Du, Y., Li, C., Yang, J., Yang, G. (2015). Insight into effect of acid/base nature of supports on selectivity of glycerol oxidation over supported Au-Pt bimetallic catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 334-343.
- [59] Yuan, Z., Gao, Z., Xu, B. Q. (2015). Acid-base property of the supporting material controls the selectivity of Au catalyst for glycerol oxidation in base-free water, *Chinese Journal of Catalysis*, 36(9), 1543-1551.
- [60] Carrettin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffin, K., Hutchings, G. J. (2002). Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide, *Chemical Communications*, (7), 696-697.
- [61] Liang, D., Gao, J., Sun, H., Chen, P., Hou, Z., Zheng, X. (2011). Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(3-4), 423-432.
- [62] Dimitratos, N., Villa, A., Prati, L. (2009). Liquid phase oxidation of glycerol

using a single phase (Au–Pd) alloy supported on activated carbon: effect of reaction conditions, *Catalysis letters*, 133(3-4), 334.

[63] Ketchie, W. C., Fang, Y. L., Wong, M. S., Murayama, M., Davis, R. J. (2007). Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol, *Journal of Catalysis*, 250(1), 94-101.

[64] Ketchie, W. C., Murayama, M., Davis, R. J. (2007). Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts, *Journal of catalysis*, 250(2), 264-273.

[65] Villa, A., Veith, G. M., Prati, L. (2010). Selective oxidation of glycerol under acidic conditions using gold catalysts, *Angewandte Chemie*, 122(26), 4601-4604.

[66] Gil, S., Marchena, M., Sánchez-Silva, L., Romero, A., Sánchez, P., Valverde, J. L. (2011). Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials, *Chemical engineering journal*, 178, 423-435.

[67] Sobczak, I., Jagodzinska, K., Ziolk, M. (2010). Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides—A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts, *Catalysis Today*, 158(1-2), 121-129.

[68] Prati, L., Spontoni, P., Gaiassi, A. (2009). From renewable to fine chemicals through selective oxidation: the case of glycerol, *Topics in Catalysis*, 52(3), 288.

[69] Tsuji, A., Rao, K. T. V., Nishimura, S., Takagaki, A., Ebitani, K. (2011). Selective oxidation of glycerol by using a hydrotalcite-supported platinum catalyst under atmospheric oxygen pressure in water, *ChemSusChem*, 4(4), 542-548.

[70] Pelizzetti, E., Pramuro, E., Minero, C., (1990). Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems, *Waste management*, 10, 65-71.

[71] Augugliaro, V., El Nazer, H. H., Loddo, V., Mele, A., Palmisano, G., Palmisano, L., Yurdakal, S. (2010). Partial photocatalytic oxidation of glycerol in TiO₂ water suspensions, *Catalysis Today*, 151(1-2), 21-28.

[72] Zhang, Y., Zhang, N., Tang, Z. R., Xu, Y. J. (2013). Identification of Bi₂WO₆ as a highly selective visible-light photocatalyst toward oxidation of glycerol to dihydroxyacetone in water, *Chemical Science*, 4(4), 1820-1824.

[73] Maurino, V., Bedini, A., Minella, M., Rubertelli, F., Pelizzetti, E., Minero, C. (2008). Glycerol transformation through photocatalysis: A possible route to value added chemicals, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 11(2), 184-192.

[74] Minero, C., Bedini, A., Maurino, V. (2012). Glycerol as a probe molecule to uncover oxidation mechanism in photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 128, 135-143.

[75] Molinari, A., Maldotti, A., Bratovic, A., Magnacca, G. (2013). Photocatalytic properties of sodium decatungstate supported on sol-gel silica in the oxidation of glycerol, *Catalysis today*, 206, 46-52.

[76] Kondamudi, N., Misra, M., Banerjee, S., Mohapatra, S., Mohapatra, S. (2012). Simultaneous production of glyceric acid and hydrogen from the photooxidation of crude glycerol using TiSi₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 180-185.

[77] Panagiotopoulou, P., Karamerou, E. E., Kondarides, D. I. (2013). Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO₂ and Pt/TiO₂ suspensions, *Catalysis today*, 209, 91-98.

[78] Chong, R., Li, J., Zhou, X., Ma, Y., Yang, J., Huang, L., ... Li, C. (2014). Selective photocatalytic conversion of glycerol to hydroxyacetaldehyde in aqueous solution on facet tuned TiO₂-based catalysts, *Chemical Communications*, 50(2), 165-167.

- [79] Hermes, N. A., Corsetti, A., Lansarin, M. A. (2014). Comparative study on the photocatalytic oxidation of glycerol using ZnO and TiO₂, *Chemistry Letters*, 43(1), 143-145
- [80] Hermes, N. A., Corsetti, A. R., Pacheco, A. S., Lansarin, M. A. (2015). Photocatalytic oxidation of glycerol over ZnO: systematic evaluation of reaction parameters, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 18(2), 315-321.
- [81] Jedsukontorn, T., Meeyoo, V., Saito, N., Hunsom, M. (2015). Route of glycerol conversion and product generation via TiO₂-induced photocatalytic oxidation in the presence of H₂O₂, *Chemical Engineering Journal*, 281, 252-264.
- [82] Jedsukontorn, T., Meeyoo, V., Saito, N., Hunsom, M. (2016). Effect of electron acceptors H₂O₂ and O₂ on the generated reactive oxygen species ¹O₂ and OH in TiO₂-catalyzed photocatalytic oxidation of glycerol, *Chinese Journal of Catalysis*, 37(11), 1975-1981.
- [83] Dodekatos, G., & Tüysüz, H. (2016). Plasmonic Au/TiO₂ nanostructures for glycerol oxidation, *Catalysis Science & Technology*, 6(19), 7307-7315.
- [84] Kandlikar, S. G., Grande, W. J., 2003. Evolution of microchannel flow passages –thermohydraulic performance and fabrication technology, *Heat Transfer Eng.*, 24(1), 3 – 17.
- [85] Porta, F., & Prati, L. (2004). Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity, *Journal of Catalysis*, 224(2), 397-403.
- [86] Carrettin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffin, K., Kiely, C. J., Hutchings, G. J. (2003). Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(6), 1329-1336.
- [87] Carrettin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffin, K., Kiely, C. J., Hutchings, G. J. (2003). Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(6), 1329-1336.
- [88] Carrettin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffin, K., Kiely, C. J., Attard, G. A., Hutchings, G. J. (2004). Oxidation of glycerol using supported gold catalysts, *Topics in Catalysis*, 27(1-4), 131-136.
- [89] Hutchings, G. J. (2005). Catalysis by gold, *Catalysis today*, 100(1-2), 55-61.
- [90] Dimitratos, N., Messi, C., Porta, F., Prati, L., Villa, A. (2006). Investigation on the behaviour of Pt(0)/carbon and Pt(0), Au(0)/carbon catalysts employed in the oxidation of glycerol with molecular oxygen in water, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 256(1-2), 21-28.
- [91] Hutchings, G. J., Carrettin, S., Landon, P., Edwards, J. K., Enache, D., Knight, D. W., ... Carley, A. F. (2006). New approaches to designing selective oxidation catalysts: Au/C a versatile catalyst, *Topics in Catalysis*, 38(4), 223-230.
- [92] Demirel, S., Lucas, M., Wärnå, J., Salmi, T., Murzin, D., Claus, P. (2007). Reaction kinetics and modelling of the gold catalysed glycerol oxidation, *Topics in catalysis*, 44(1-2), 299-305.
- [93] Villa, A., Campione, C., Prati, L. (2007). Bimetallic gold/palladium catalysts for the selective liquid phase oxidation of glycerol, *Catalysis letters*, 115(3-4), 133-136.
- [94] Shen, Y., Zhang, S., Li, H., Ren, Y., Liu, H. (2010). Efficient synthesis of lactic acid by aerobic oxidation of glycerol on Au–Pt/TiO₂ catalysts, *Chemistry-a European Journal*, 16(25), 7368-7371.
- [95] Ahmad Nadzri A., Hamzah N., Nik Yusoff N. I., Yarmo M. A., (2011) Oxidation of glycerol using titania supported Au-Pd bimetallic catalysts: Effect of Au-Pd ratios on catalytic performance, *Functional Materials Letters*, 4(03), 309-313.

- [96] Zope, B. N., & Davis, R. J. (2011). Inhibition of gold and platinum catalysts by reactive intermediates produced in the selective oxidation of alcohols in liquid water, *Green Chemistry*, 13(12), 3484-3491.
- [97] Brett, G. L., He, Q., Hammond, C., Miedziak, P. J., Dimitratos, N., Sankar, M., ... Knight, D. W. (2011). Selective Oxidation of Glycerol by Highly Active Bimetallic Catalysts at Ambient Temperature under Base-Free Conditions, *Angewandte Chemie*, 123(43), 10318-10321.
- [98] Rodrigues, E. G., Carabineiro, S. A., Chen, X., Delgado, J. J., Figueiredo, J. L., Pereira, M. F., Órfão, J. J. (2011). Selective oxidation of glycerol catalyzed by Rh/activated carbon: Importance of support surface chemistry, *Catalysis letters*, 141(3), 420-431.
- [99] Rodrigues, E. G., Pereira, M. F., Chen, X., Delgado, J. J., Órfão, J. J. (2011). Influence of activated carbon surface chemistry on the activity of Au/AC catalysts in glycerol oxidation, *Journal of catalysis*, 281(1), 119-127.
- [100] Dhital, R. N., & Sakurai, H. (2011). Gold-and gold-palladium/poly (1-vinylpyrrolidin-2-one) nanoclusters as quasi-homogeneous catalyst for aerobic oxidation of glycerol, *Tetrahedron letters*, 52(21), 2633-2637.
- [101] Akita, S., Takamura, R., Taketoshi, A., Takei, T., Haruta, M. (2012, September). Selective Conversion of Glycerol in the Aqueous Solution over Gold Catalysts, *In The 6th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications (GOLD2012)*.
- [102] Rodrigues, E. G., Carabineiro, S. A., Delgado, J. J., Chen, X., Pereira, M. F., Órfão, J. J. (2012). Gold supported on carbon nanotubes for the selective oxidation of glycerol, *Journal of catalysis*, 285(1), 83-91.
- [103] Rodrigues, E. G., Delgado, J. J., Chen, X., Pereira, M. F., Órfão, J. J. (2012). Selective oxidation of glycerol catalyzed by gold supported on multiwalled carbon nanotubes with different surface chemistries, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(49), 15884-15894.
- [104] Zope, B. N., Davis, S. E., Davis, R. J. (2012). Influence of reaction conditions on diacid formation during Au-catalyzed oxidation of glycerol and hydroxymethylfurfural, *Topics in Catalysis*, 55(1-2), 24-32.
- [105] Wang, L., Zhang, W., Zeng, S., Su, D., Meng, X., Xiao, F. (2012). Mg-Al Mixed Oxides Supported Bimetallic Au-Pd Nanoparticles with Superior Catalytic Properties in Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol and Glycerol, *Chinese Journal of Chemistry*, 30(9), 2189-2197.
- [106] Xu, J., Zhang, H., Zhao, Y., Yu, B., Chen, S., Li, Y., ... Liu, Z. (2013). Selective oxidation of glycerol to lactic acid under acidic conditions using AuPd/TiO₂ catalyst, *Green Chemistry*, 15(6), 1520-1525.
- [107] Lakshmanan, P., Upare, P. P., Le, N. T., Hwang, Y. K., Hwang, D. W., Lee, U. H., ... Chang, J. S. (2013). Facile synthesis of CeO₂-supported gold nanoparticle catalysts for selective oxidation of glycerol into lactic acid, *Applied Catalysis A: General*, 468, 260-268.
- [108] Purushothaman, R. K. P., Van Haveren, J., Van Es, D. S., Melián-Cabrera, I., Meeldijk, J. D., Heeres, H. J. (2014). An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 92-100.
- [109] Gil, S., Cuenca, N., Romero, A., Valverde, J. L., Sánchez-Silva, L. (2014). Optimization of the synthesis procedure of microparticles containing gold for the selective oxidation of glycerol, *Applied Catalysis A: General*, 472, 11-20.
- [110] Sullivan, J. A., & Burnham, S. (2014). The selective oxidation of glycerol

over model Au/TiO₂ catalysts—The influence of glycerol purity on conversion and product selectivity, *Catalysis Communications*, 56, 72-75.

[111] Mimura, N., Hiyoshi, N., Fujitani, T., Dumeignil, F. (2014). Liquid phase oxidation of glycerol in batch and flow-type reactors with oxygen over Au–Pd nanoparticles stabilized in anion-exchange resin, *RSC Advances*, 4(63), 33416-33423.

[112] Kapkowski, M., Bartczak, P., Korzec, M., Sitko, R., Szade, J., Balin, K., ... Polanski, J. (2014). SiO₂-, Cu-, and Ni-supported Au nanoparticles for selective glycerol oxidation in the liquid phase, *Journal of Catalysis*, 319, 110-118.

[113] Díaz, J. A., Skrzyńska, E., Girardon, J. S., Ftouni, J., Capron, M., Dumeignil, F., Fongarland, P. (2016). Kinetic modeling of the quasi-homogeneous oxidation of glycerol over unsupported gold particles in the liquid phase, *European journal of lipid science and technology*, 118(1), 72-79.

[114] Sobczak, I., & Wolski, Ł. (2015). Au–Cu on Nb₂O₅ and Nb/MCF supports—Surface properties and catalytic activity in glycerol and methanol oxidation, *Catalysis Today*, 254, 72-82.

[115] Sullivan, J. A., & Burnham, S. (2015). The use of alkaline earth oxides as pH modifiers for selective glycerol oxidation over supported Au catalysts, *Renewable Energy*, 78, 89-92.

[116] Chan-Thaw, C. E., Campisi, S., Wang, D., Prati, L., Villa, A. (2015). Selective oxidation of raw glycerol using supported AuPd nanoparticles, *Catalysts*, 5(1), 131-144.

[117] Rogers, S. M., Catlow, C. R. A., Chan-Thaw, C. E., Gianolio, D., Gibson, E. K., Gould, A. L., ... Dimitratos, N. (2015). Tailoring gold nanoparticle characteristics and the impact on aqueous-phase oxidation of glycerol, *ACS Catalysis*, 5(7), 4377-4384.

[118] Olmos, C. M., Chinchilla, L. E., Rodrigues, E. G., Delgado, J. J., Hungría, A. B., Blanco, G., ... Chen, X. (2016). Synergistic effect of bimetallic Au-Pd supported on ceria-zirconia mixed oxide catalysts for selective oxidation of glycerol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 197, 222-235.

[119] Evans, C. D., Kondrat, S. A., Smith, P. J., Manning, T. D., Miedziak, P. J., Brett, G. L., ... Hutchings, G. J. (2016). The preparation of large surface area lanthanum based perovskite supports for AuPt nanoparticles: tuning the glycerol oxidation reaction pathway by switching the perovskite B site, *Faraday discussions*, 188, 427-450.

[120] Dimitratos, N., Villa, A., Prati, L., Hammond, C., Chan-Thaw, C. E., Cookson, J., Bishop, P. T. (2016). Effect of the preparation method of supported Au nanoparticles in the liquid phase oxidation of glycerol, *Applied Catalysis A: General*, 514, 267-275.

[121] Díaz, J. A., Skrzyńska, E., Zaid, S., Girardon, J. S., Capron, M., Dumeignil, F., Fongarland, P. (2017). Kinetic modelling of the glycerol oxidation in the liquid phase: comparison of Pt, Au and Ag AS active phases, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(9), 2267-2275.

[122] Sánchez, B. S., Gross, M. S., Querini, C. A. (2017). Pt catalysts supported on ion exchange resins for selective glycerol oxidation: Effect of Au incorporation, *Catalysis Today*, 296, 35-42.

[123] Kaskow, I., Decyk, P., Sobczak, I. (2018). The effect of copper and silver on the properties of Au-ZnO catalyst and its activity in glycerol oxidation, *Applied Surface Science*, 444, 197-207.

[124] Dodekatos, G., Abis, L., Freakley, S. J., Tüysüz, H., Hutchings, G. J.

(2018). Glycerol Oxidation Using MgO-and Al₂O₃-supported Gold and Gold–Palladium Nanoparticles Prepared in the Absence of Polymer Stabilizers, *ChemCatChem*, 10(6), 1351-1359.

[125] Fu, J., He, Q., Miedziak, P. J., Brett, G. L., Huang, X., Pattison, S., ... Hutchings, G. J. (2018). The Role of Mg(OH)₂ in the So-Called “Base-Free” Oxidation of Glycerol with AuPd Catalysts, *Chemistry–A European Journal*, 24(10), 2396-2402.

[126] Gao, J., Liang, D., Chen, P., Hou, Z., Zheng, X. (2009). Oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over Pt/AC and Pt/MWNTs catalysts, *Catalysis letters*, 130(1-2), 185-191.

[127] Hu, W., Knight, D., Lowry, B., Varma, A. (2010). Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pt– Bi/C catalyst: optimization of catalyst and reaction conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(21), 10876-10882.

[128] Liang, D., Gao, J., Wang, J., Chen, P., Wei, Y., Hou, Z. (2011). Bimetallic Pt–Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution, *Catalysis Communications*, 12(12), 1059-1062.

[129] Liang, D., Shiyu, C. U. I., Jing, G. A. O., Junhua, W. A. N. G., Ping, C. H. E. N., Zhaoyin, H. O. U. (2011). Glycerol oxidation with oxygen over bimetallic Pt–Bi catalysts under atmospheric pressure, *Chinese Journal of Catalysis*, 32(11-12), 1831-1837.

[130] Tongsakul, D., Nishimura, S., Thammacharoen, C., Ekgasit, S., Ebitani, K. (2012). Hydrotalcite-supported platinum nanoparticles prepared by a green synthesis method for selective oxidation of glycerol in water using molecular oxygen, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(50), 16182-16187.

[131] Nie, R., Liang, D., Shen, L., Gao, J., Chen, P., Hou, Z. (2012). Selective oxidation of glycerol with oxygen in base-free solution over MWCNTs supported PtSb alloy nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 212-220.

[132] Zhang, M., Liang, D., Renfeng, N. I. E., Xiuyang, L. U., Ping, C. H. E. N., Zhaoyin, H. O. U. (2012). Oxidation of biodiesel glycerol over Pt supported on different sized carbon supports in base-free solution, *Chinese Journal of Catalysis*, 33(7-8), 1340- 1346.

[133] Rodrigues, E. G., Pereira, M. F., Chen, X., Delgado, J. J., Órfão, J. J. (2013). Selective oxidation of glycerol over platinum-based catalysts supported on carbon nanotubes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(49), 17390-17398.

[134] Sproge, E., Chornaja, S., Dubencovs, K., Zhizhkun, S., Kampars, V., Serga, V., ... Palcevskis, E. (2013). Selective liquid phase oxidation of glycerol to glyceric acid over novel supported Pt catalysts, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 78(9), 1359.

[135] Lei, J., Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Chen, D. (2014). Size effects of pt nanoparticles supported on carbon nanotubes for selective oxidation of glycerol in a base-free condition, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(42), 16309-16315.

[136] Li, Y., Chen, S., Xu, J., Zhang, H., Zhao, Y., Wang, Y., Liu, Z. (2014). Ni promoted Pt and Pd catalysts for glycerol oxidation to lactic acid, *CLEAN–Soil, Air, Water*, 42(8), 1140-1144.

[137] Skrzyńska, E., Wondolowska-Grabowska, A., Capron, M., Dumeignil, F. (2014). Crude glycerol as a raw material for the liquid phase oxidation reaction, *Applied Catalysis A: General*, 482, 245-257.

- [138] **Cho, H. J., Chang, C. C., Fan, W.** (2014). Base free, one-pot synthesis of lactic acid from glycerol using a bifunctional Pt/Sn-MFI catalyst, *Green Chemistry*, 16(7), 3428-3433.
- [139] **Zhang, M., Nie, R., Wang, L., Shi, J., Du, W., Hou, Z.** (2015). Selective oxidation of glycerol over carbon nanofibers supported Pt catalysts in a base-free aqueous solution, *Catalysis Communications*, 59, 5-9.
- [140] **Zhang, M., Shi, J., Sun, Y., Ning, W., Hou, Z.** (2015). Selective oxidation of glycerol over nitrogen-doped carbon nanotubes supported platinum catalyst in base-free solution, *Catalysis Communications*, 70, 72-76.
- [141] **Shen, Y., Li, Y., Liu, H.** (2015). Base-free aerobic oxidation of glycerol on TiO₂-supported bimetallic Au–Pt catalysts, *Journal of Energy Chemistry*, 24(5), 669-673.
- [142] **Skrzyńska, E., Zaid, S., Girardon, J. S., Capron, M., Dumeignil, F.** (2015). Catalytic behaviour of four different supported noble metals in the crude glycerol oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 499, 89-100.
- [143] **Long, Y., Liang, K., Niu, J., Yuan, B., Ma, J.** (2015). Pt NPs immobilized on core–shell magnetite microparticles: novel and highly efficient catalysts for the selective aerobic oxidation of ethanol and glycerol in water, *Dalton Transactions*, 44(18), 8660-8668.
- [144] **Yang, G. Y., Shao, S., Ke, Y. H., Liu, C. L., Ren, H. F., Dong, W. S.** (2015). PtAu alloy nanoparticles supported on thermally expanded graphene oxide as a catalyst for the selective oxidation of glycerol, *RSC Advances*, 5(47), 37112-37118.
- [145] **Wang, F. F., Shao, S., Liu, C. L., Xu, C. L., Yang, R. Z., Dong, W. S.** (2015). Selective oxidation of glycerol over Pt supported on mesoporous carbon nitride in base-free aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 264, 336-343.
- [146] **Ning, X., Li, Y., Yu, H., Peng, F., Wang, H., Yang, Y.** (2016). Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone, *Journal of Catalysis*, 335, 95-104.
- [147] **Zhang, C., Wang, T., Liu, X., Ding, Y.** (2016). Selective oxidation of glycerol to lactic acid over activated carbon supported Pt catalyst in alkaline solution, *Chinese Journal of Catalysis*, 37(4), 502-509.
- [148] **Zhang, C., Wang, T., Ding, Y.** (2017). Influence of Pt Particle Size on the Activity of Pt/AC Catalyst in Selective Oxidation of Glycerol to Lactic Acid, *Catalysis Letters*, 147(5), 1197-1203.
- [149] **Arcanjo, M. R. A., Silva Jr, I. J., Rodríguez-Castellón, E., Infantes-Molina, A., Vieira, R. S.** (2017). Conversion of glycerol into lactic acid using Pd or Pt supported on carbon as catalyst, *Catalysis today*, 279, 317-326.
- [150] **Xiao, Y., Greeley, J., Varma, A., Zhao, Z. J., Xiao, G.** (2017). An experimental and theoretical study of glycerol oxidation to 1, 3-dihydroxyacetone over bimetallic Pt-Bi catalysts, *AIChE Journal*, 63(2), 705-715.
- [151] **Xue, W., Wang, Z., Liang, Y., Xu, H., Liu, L., Dong, J.** (2018). Promoting Role of Bismuth on Hydrotalcite-Supported Platinum Catalysts in Aqueous Phase Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone, *Catalysts*, 8(1), 20.
- [152] **Prati, L., Villa, A., Porta, F., Wang, D., Su, D.** (2007). Single-phase gold/palladium catalyst: The nature of synergistic effect, *Catalysis today*, 122(3-4), 386-390.
- [153] **Farnetti, E., Kašpar, J., Crotti, C.** (2009). A novel glycerol valorization route: chemoselective dehydrogenation catalyzed by iridium derivatives, *Green Chemistry*, 11(5), 704-709.
- [154] **Painter, R. M., Pearson, D. M., Waymouth, R. M.** (2010). Selective

catalytic oxidation of glycerol to dihydroxyacetone, *Angewandte Chemie International Edition*, 49(49), 9456-9459.

[155] Zhou, C. H., Beltramini, J. N., Lin, C. X., Xu, Z. P., Lu, G. M., Tanksale, A. (2011). Selective oxidation of biorenewable glycerol with molecular oxygen over Cu-containing layered double hydroxide-based catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 1(1), 111-122.

[156] Suramane, P., Poompradub, S., Rojanathanes, R., Thamyongkit, P. (2011). Effects of reaction parameters in catalysis of glycerol oxidation by citrate-stabilized gold nanoparticles, *Catalysis letters*, 141(11), 1677.

[157] Wang, X., Wu, G., Wang, F., Ding, K., Zhang, F., Liu, X., Xue, Y. (2012). Base-free selective oxidation of glycerol with 3% H₂O₂ catalyzed by sulphonato-salen-chromium (III) intercalated LDH, *Catalysis Communications*, 28, 73-76.

[158] Liu, X., Zhang, F., Wang, X., Ding, K., Wang, F., Liu, J., Wu, G. (2013). Highly selective catalytic oxidation of glycerol by Cu-containing hydrotalcites, *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 3, 003.

[159] Xu, J., Zhao, Y., Xu, H., Zhang, H., Yu, B., Hao, L., Liu, Z. (2014). Selective oxidation of glycerol to formic acid catalyzed by Ru (OH) 4/r-GO in the presence of FeCl₃, *Applied Catalysis B: Environmental*, 154, 267-273.

[160] Deng, X., Dodekatos, G., Pupovac, K., Weidenthaler, C., Schmidt, W. N., Schüth, F., Tüysüz, H. (2015). Pseudomorphic Generation of Supported Catalysts for Glycerol Oxidation, *ChemCatChem*, 7(23), 3832-3837.

[161] Tao, M., Yi, X., Delidovich, I., Palkovits, R., Shi, J., Wang, X. (2015). Heteropolyacid-Catalyzed Oxidation of Glycerol into Lactic Acid under Mild Base-Free Conditions, *ChemSusChem*, 8(24), 4195-4201.

[162] Chan-Thaw, C. E., Villa, A., Wang, D., Santo, V. D., Orbelli Biroli, A., Veith, G. M., ... Prati, L. (2015). PdHx Entrapped in a Covalent Triazine Framework Modulates Selectivity in Glycerol Oxidation, *ChemCatChem*, 7(14), 2149-2154.

[163] Thanasilp, S., Schwank, J. W., Meeyoo, V., Pengpanich, S., Hunsom, M. (2015). One-pot oxydehydration of glycerol to value-added compounds over metal-doped SiW/HZSM-5 catalysts: Effect of metal type and loading, *Chemical Engineering Journal*, 275, 113-124.

[164] Farnetti, E., & Crotti, C. (2016). Selective oxidation of glycerol to formic acid catalyzed by iron salts, *Catalysis Communications*, 84, 1-4.

[165] Faroppa, M. L., Musci, J. J., Chiosso, M. E., Caggiano, C. G., Bideberripe, H. P., Fierro, J. L. G., ... Casella, M. L. (2016). Oxidation of glycerol with H₂O₂ on Pb-promoted Pd/γ-Al₂O₃ catalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, 37(11), 1982-1990.

[166] Hamid, S. B. A., Basiron, N., Yehye, W. A., Sudarsanam, P., Bhargava, S. K. (2016). Nanoscale Pd-based catalysts for selective oxidation of glycerol with molecular oxygen: structure–activity correlations, *Polyhedron*, 120, 124-133.

[167] Jin, X., Zhao, M., Zeng, C., Yan, W., Song, Z., Thapa, P. S., ... Chaudhari, R. V. (2016). Oxidation of glycerol to dicarboxylic acids using cobalt catalysts, *ACS Catalysis*, 6(7), 4576-4583

[168] Vajíček, S., Štolcová, M., Kaszonyi, A., Mičušík, M., Alexy, P., Canton, P., ... Valyon, J. (2016). Gel-type ion exchange resin stabilized Pd-Bi nanoparticles for the glycerol oxidation in liquid phase, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 39, 77-86.

[169] Wang, X., Wu, G., Liu, X., Zhang, C., Lin, Q. (2016). Selective Oxidation of Glycerol with O₂ Catalyzed by LDH Hosted Transition Metal Complexes, *Catalysis*

Letters, 146(3), 620-628.

[170] Namdeo, A., Mahajani, S. M., Suresh, A. K. (2016). Palladium catalysed oxidation of glycerol—Effect of catalyst support, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 421, 45-56.

[171] Yang, G. Y., Ke, Y. H., Ren, H. F., Liu, C. L., Yang, R. Z., Dong, W. S. (2016). The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by ZrO₂-supported CuO catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 283, 759-767.

[172] Yin, H., Zhang, C., Yin, H., Gao, D., Shen, L., Wang, A. (2016). Hydrothermal conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by Cu/hydroxyapatite, Cu/MgO, and Cu/ZrO₂ and reaction kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 288, 332-343.

[173] Zhang, C., Wang, T., Liu, X., Ding, Y. (2016). Cu-promoted Pt/activated carbon catalyst for glycerol oxidation to lactic acid, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424, 91-97.

[174] Dodekatos, G., & Tüysüz, H. (2017). Effect of Post-Treatment on Structure and Catalytic Activity of CuCo-based Materials for Glycerol Oxidation, *ChemCatChem*, 9(4), 610-619

[175] Gupta, N., Khavryuchenko, O., Villa, A., Su, D. (2017). Metal-Free Oxidation of Glycerol over Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes, *ChemSusChem*, 10(15), 3030-3034.

[176] Kaminski, P., Ziolek, M., van Bokhoven, J. A. (2017). Mesoporous cerium–zirconium oxides modified with gold and copper—synthesis, characterization and performance in selective oxidation of glycerol, *Rsc Advances*, 7(13), 7801-7819.

[177] Palacio, R., Torres, S., Lopez, D., Hernandez, D. (2018). Selective glycerol conversion to lactic acid on Co₃O₄/CeO₂ catalysts, *Catalysis Today*, 302, 196-202.

[178] Yin, H., Yin, H., Wang, A., Shen, L. (2018). Catalytic conversion of glycerol to lactic acid over graphite-supported nickel nanoparticles and reaction kinetics, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57, 226-235.

[179] Palacio, R., Torres, S., Royer, S., Mamede, A. S., López, D., Hernández, D. (2018). CuO/CeO₂ catalysts for glycerol selective conversion to lactic acid, *Dalton Transactions*, 47(13), 4572-4582.

[180] Chornaja, S., Dubencov, K., Kampars, V., Stepanova, O., Zhizhkun, S., Serga, V., Kulikova, L. (2013). Oxidation of glycerol with oxygen in alkaline aqueous solutions in the presence of supported palladium catalysts prepared by the extractive-pyrolytic method, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 108(2), 341-357.

[181] Gil, S., Jiménez-Borja, C., Martín-Campo, J., Romero, A., Valverde, J. L., Sánchez-Silva, L. (2014). Stabilizer effects on the synthesis of gold-containing microparticles. Application to the liquid phase oxidation of glycerol, *Journal of colloid and interface science*, 431, 105-111.

[182] Brainer, J. E. N., Sales, D. C. S., Medeiros, E. B. M., Lima Filho, N. M., Abreu, C. A. M. (2014). Wet oxidation of glycerol into fine organic acids: catalyst selection and kinetic evaluation, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(4), 913-923.

[183] Chornaja, S., Sproge, E., Dubencovs, K., Kulikova, L., Serga, V., Cvetkovs, A., Kampars, V. (2014). Selective oxidation of glycerol to glyceraldehyde over novel monometallic platinum catalysts, *In Key Engineering Materials* (Vol. 604, pp. 138-141). Trans Tech Publications.

[184] Lari, G. M., Mondelli, C., Pérez-Ramírez, J. (2015). Gas-phase oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over tailored iron zeolites, *ACS Catalysis*, 5(3), 1453-

1461.

[185] Lari, G. M., Mondelli, C., Papadokonstantakis, S., Morales, M., Hungerbühler, K., Pérez-Ramírez, J. (2016). Environmental and economic assessment of glycerol oxidation to dihydroxyacetone over technical iron zeolite catalysts, *Reaction Chemistry & Engineering*, 1(1), 106-118.

[186] Moreira, A. B., Bruno, A. M., Souza, M. M., Manfro, R. L. (2016). Continuous production of lactic acid from glycerol in alkaline medium using supported copper catalysts, *Fuel Processing Technology*, 144, 170-180.

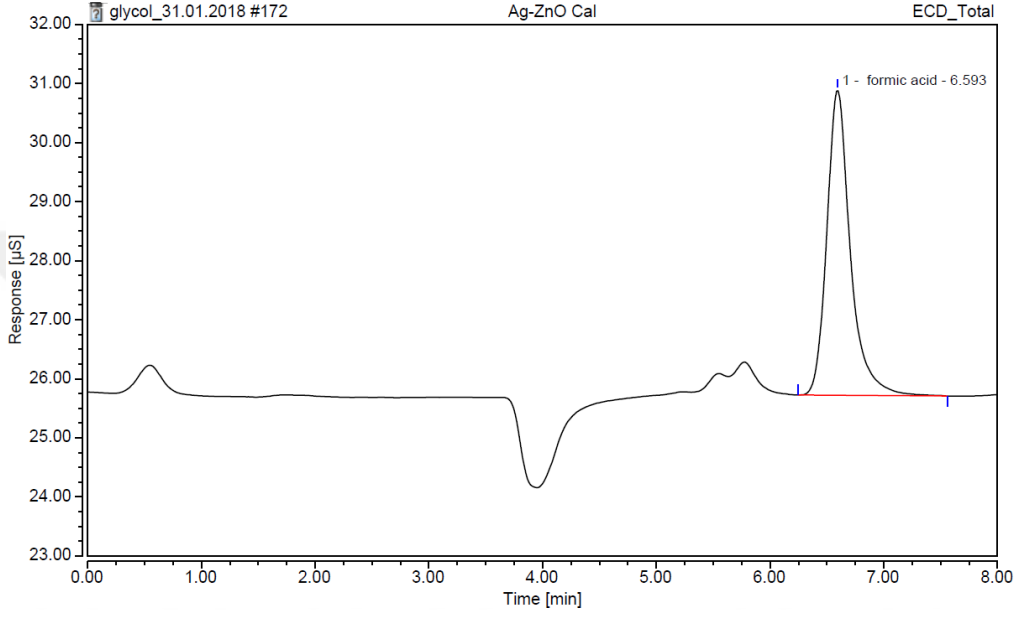
[187] Chornaja, S., Drunka, R., Dubencovs, K., Zhizhkuna, S., Jankovica, D., Kunakovs, J., ... Sile, E. (2018). Au Supported TiO₂-Nanofibers as Novel Catalysts for Glycerol Oxidation. In *Key Engineering Materials* (Vol. 762, pp. 294-299). Trans Tech Publications.

[188] Bruno, A. M., Chagas, C. A., Souza, M. M., Manfro, R. L. (2018). Lactic acid production from glycerol in alkaline medium using Pt-based catalysts in continuous flow reaction system, *Renewable Energy*, 118, 160-171.

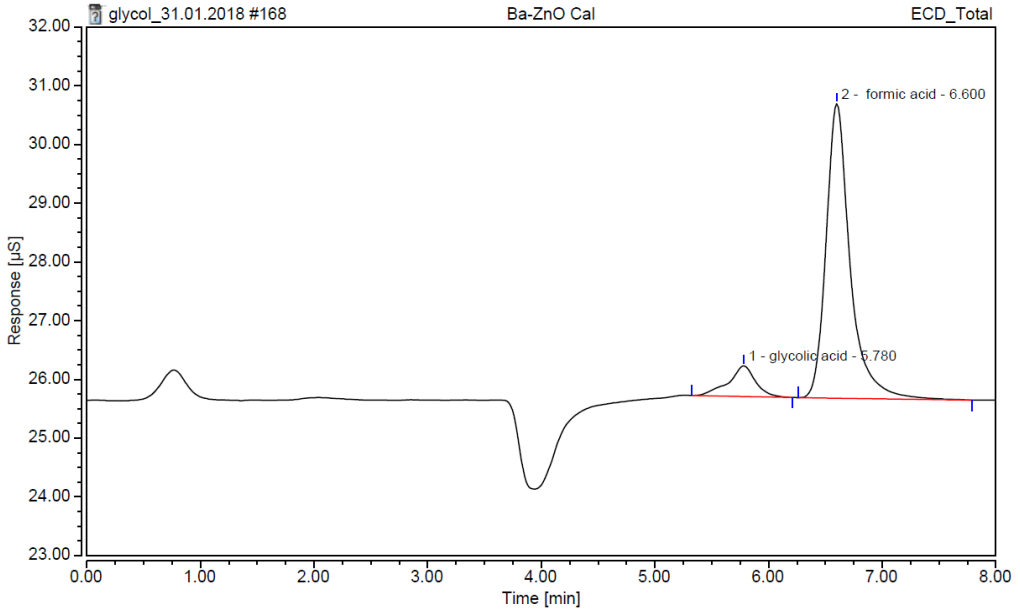


EKLER

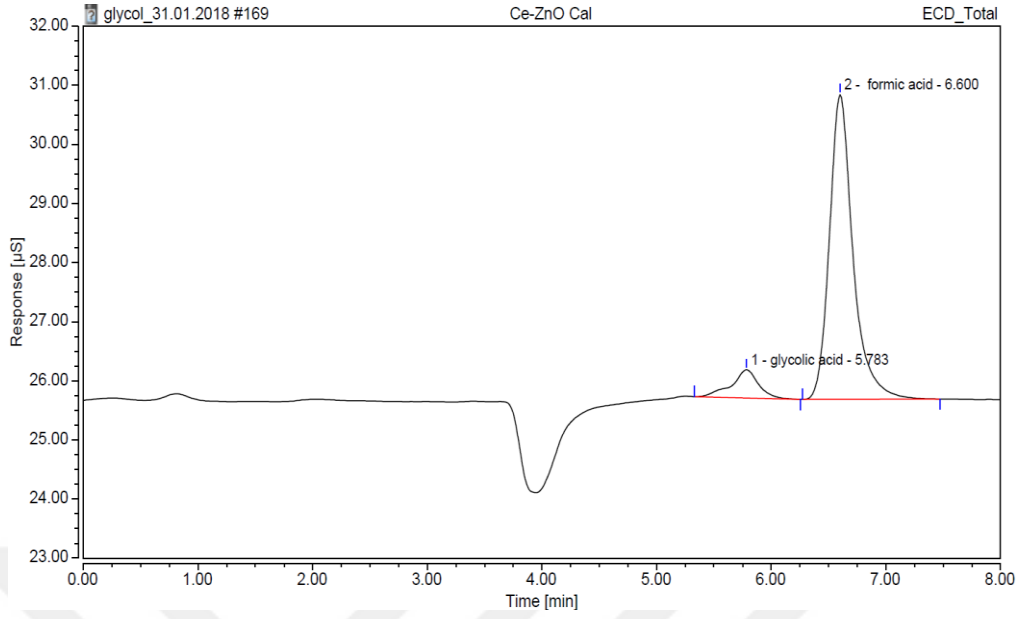
EK A: İyon Kromatografi Kromatografaları



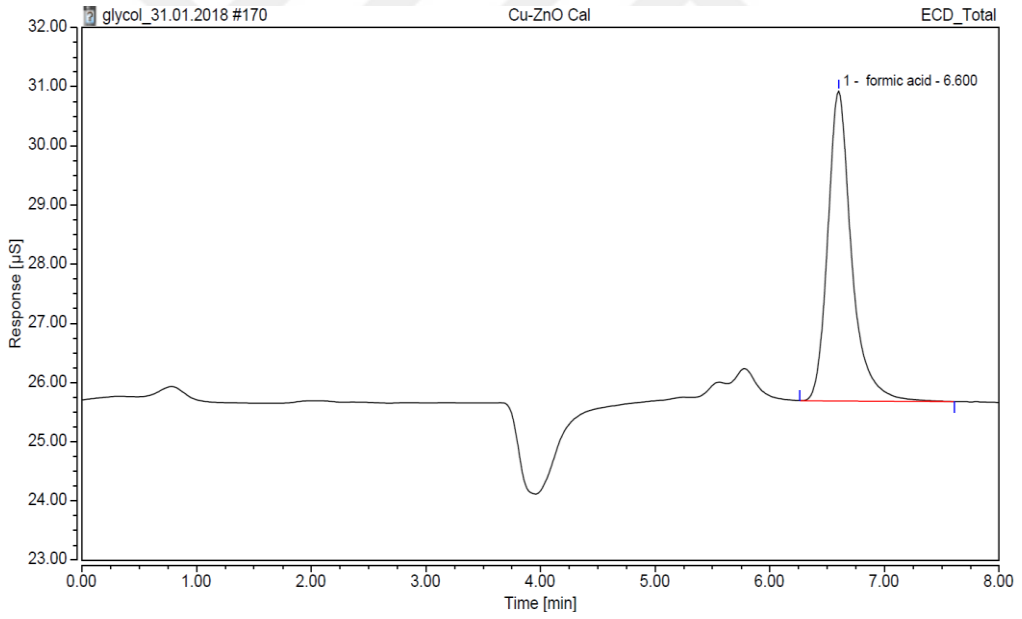
Şekil A.1 : Mini kanal reaktör, Ag-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L, $\dot{v}=0,09$



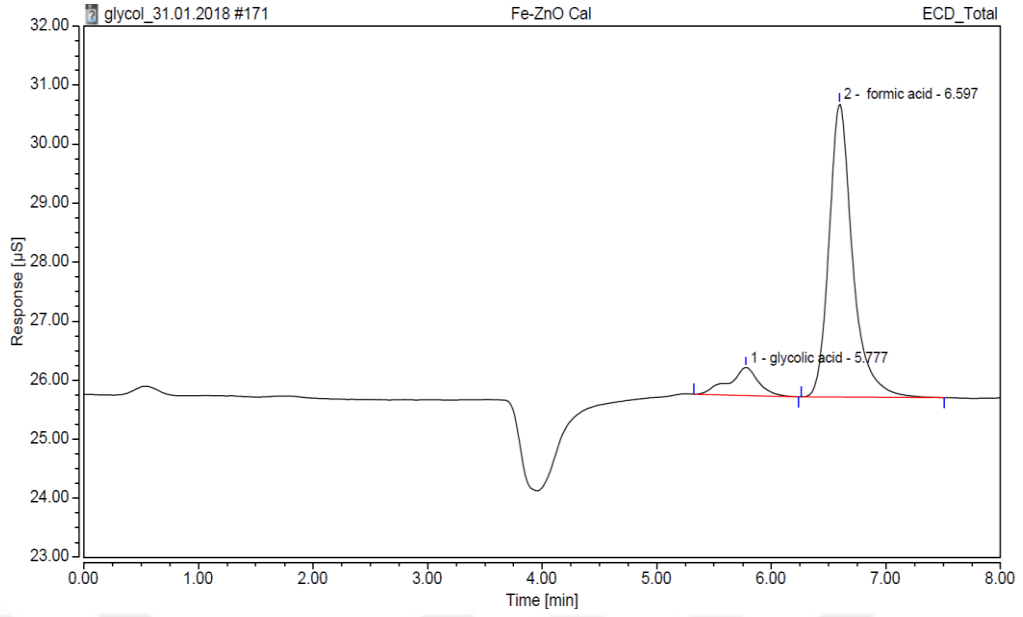
Şekil A.2 : Mini kanal reaktör, Ba-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L, $\dot{v}=0,09$



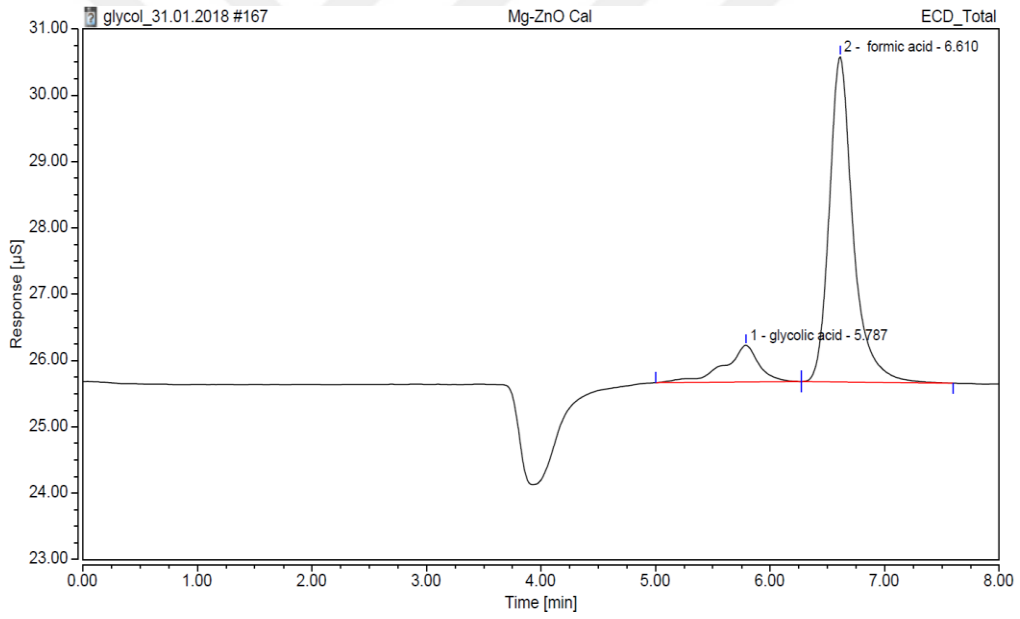
Şekil A.3 : Mini kanal reaktör, Ce-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L, $\dot{v}=0,09$



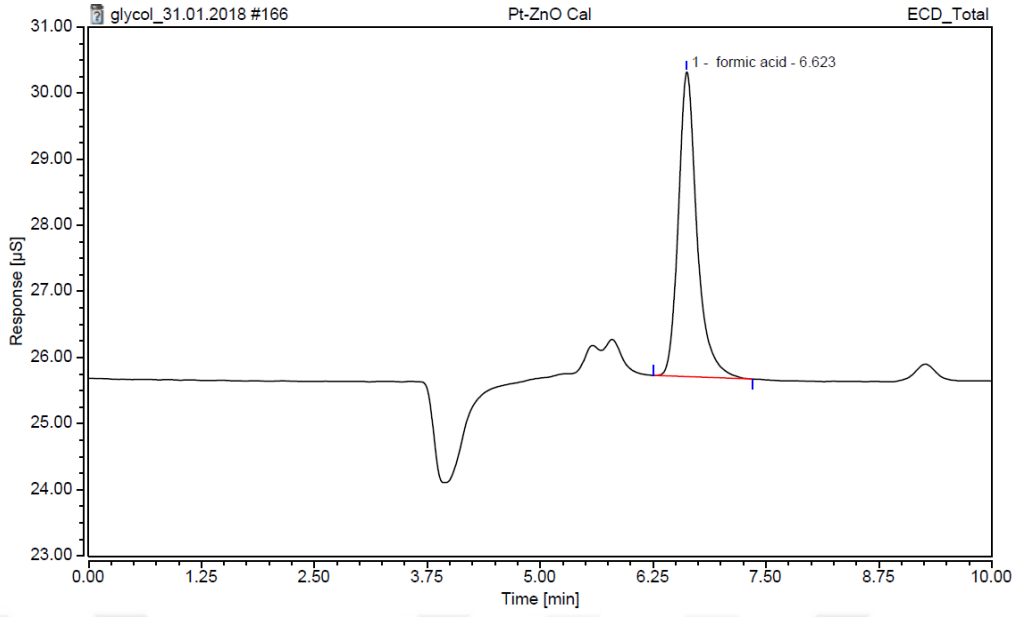
Şekil A.4 : Mini kanal reaktör, Cu-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L, $\dot{v}=0,09$



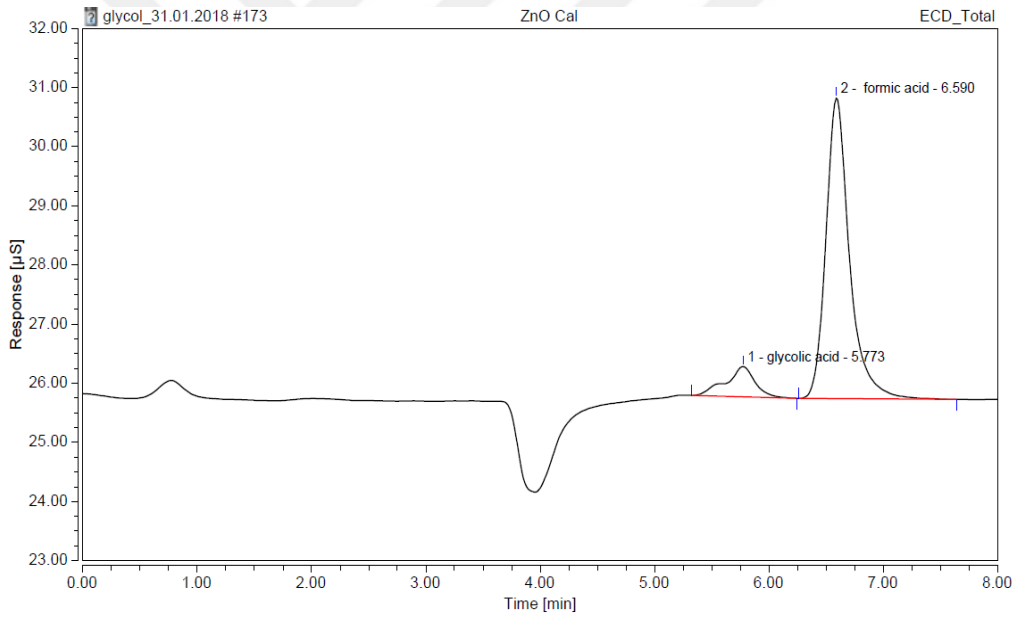
Şekil A.5 : Mini kanal reaktör, Fe-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L, $\dot{\nu}=0,09$



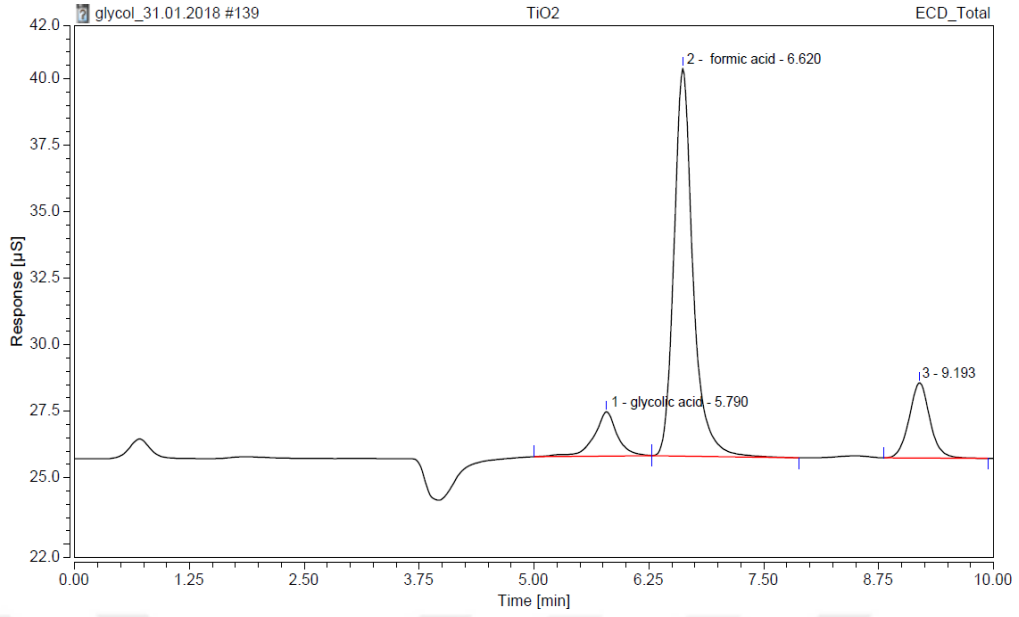
Şekil A.6 : Mini kanal reaktör, Mg-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L, $\dot{\nu}=0,09$



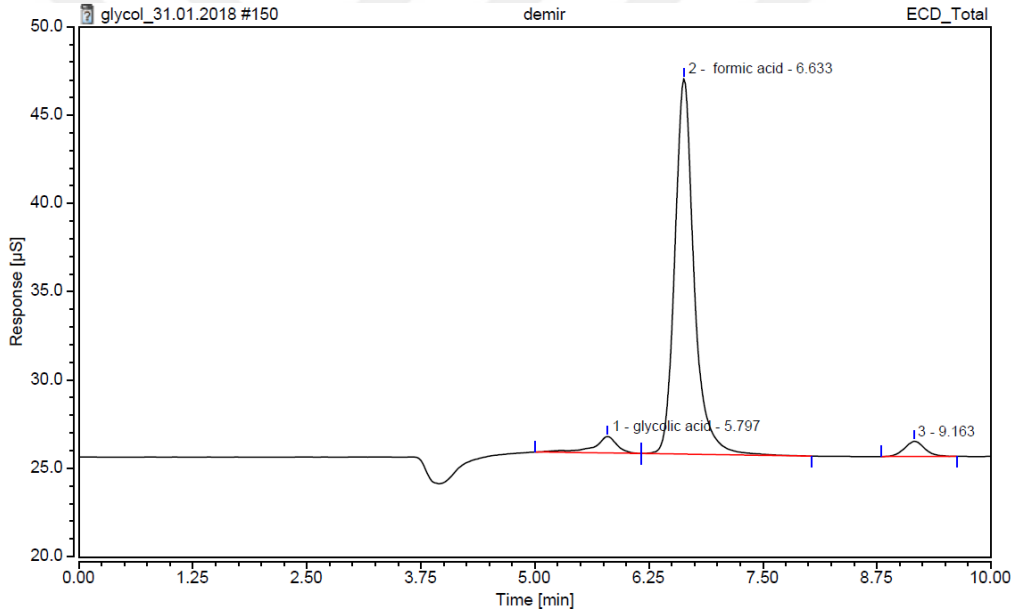
Şekil A.7 : Mini kanal reaktör, Pt-ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L, $\dot{v}=0,09$



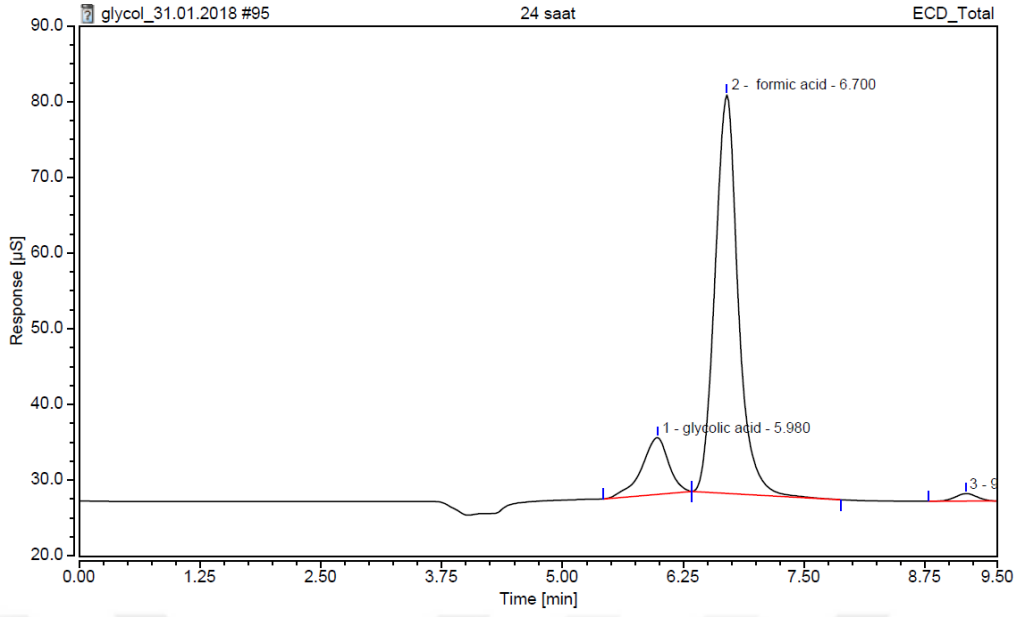
Şekil A.8 : Mini kanal reaktör, ZnO, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L, $\dot{v}=0,09$



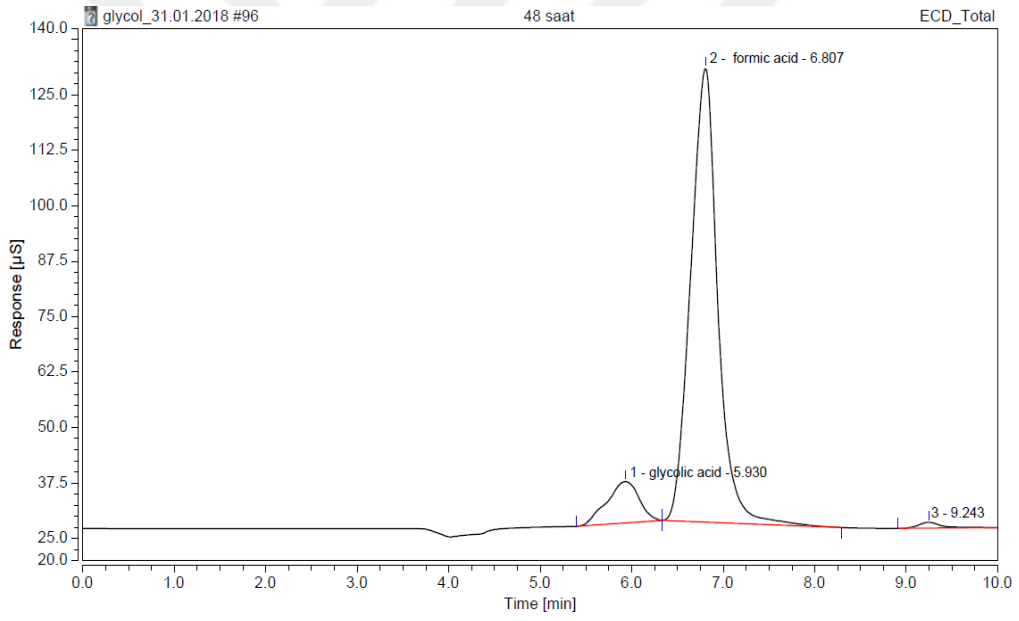
Şekil A.9 : Mini kanal reaktör, P25, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L, $\dot{v}=0,09$



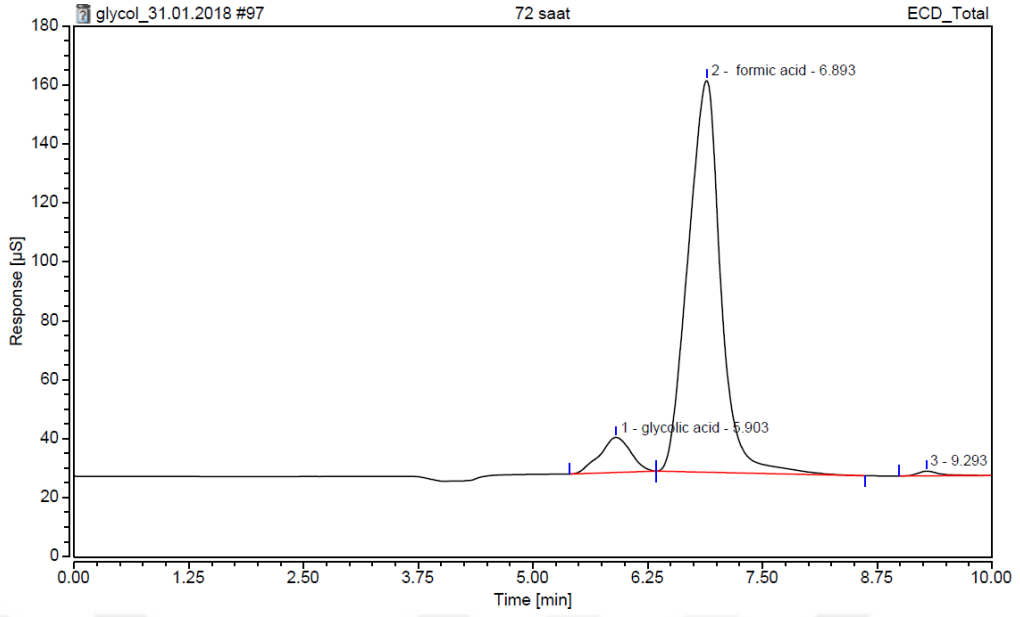
Şekil A.10 : Mini kanal reaktör, Fe, oksijen, %5 gliserol, Taylor akışı, 2g/L, $\dot{v}=0,09$



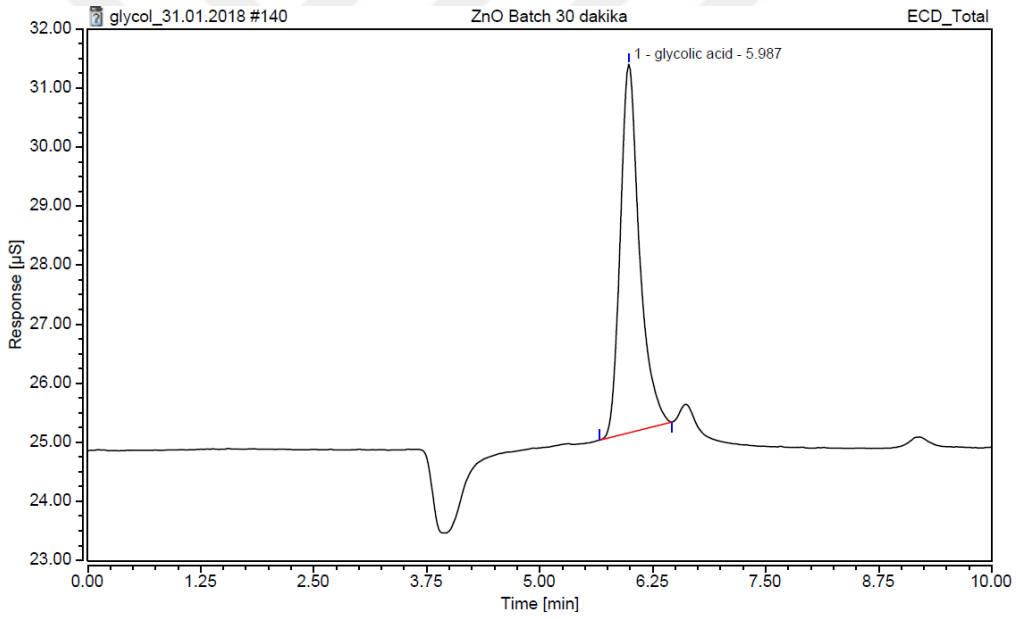
Şekil A.11 : Dönüşümlü mini kanal reaktör, %20 gliserol, oksijen, $\dot{v}=0,09$, 2 g/L ZnO - 24 saat



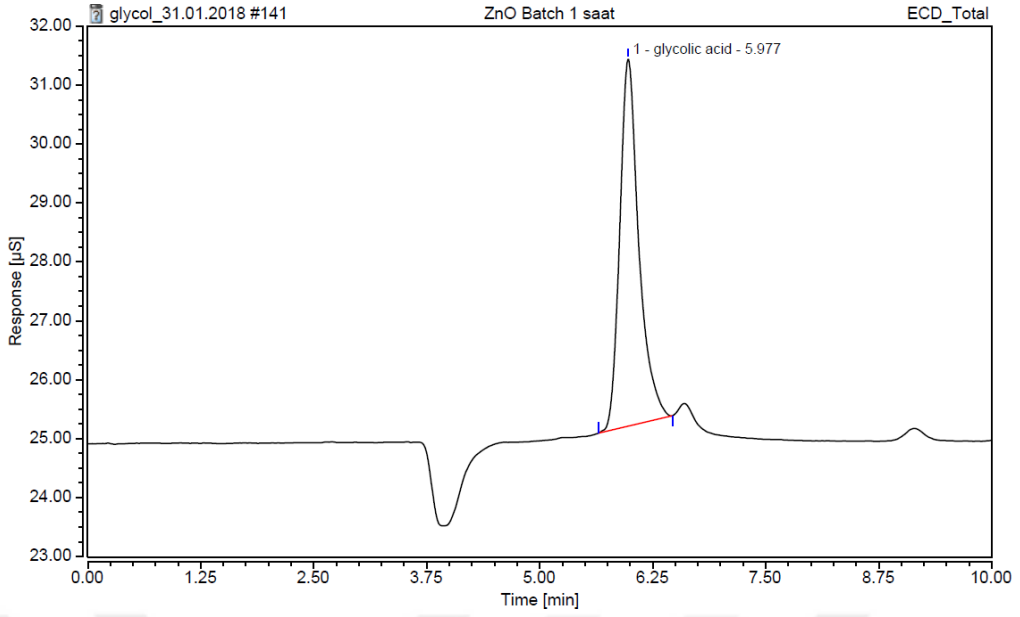
Şekil A.12 : Dönüşümlü mini kanal reaktör, %20 gliserol, oksijen, $\dot{v}=0,09$, 2 g/L ZnO - 48 saat



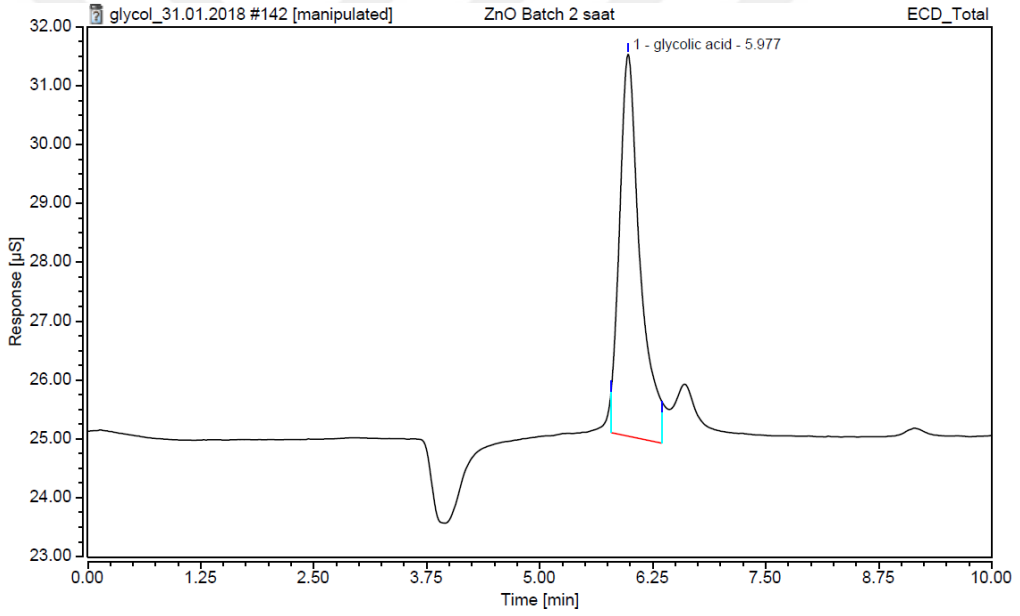
Şekil A.13 : Dönüşümlü mini kanal reaktör, %20 gliserol, oksijen, $\dot{v}=0,09$, 2 g/L ZnO - 72 saat



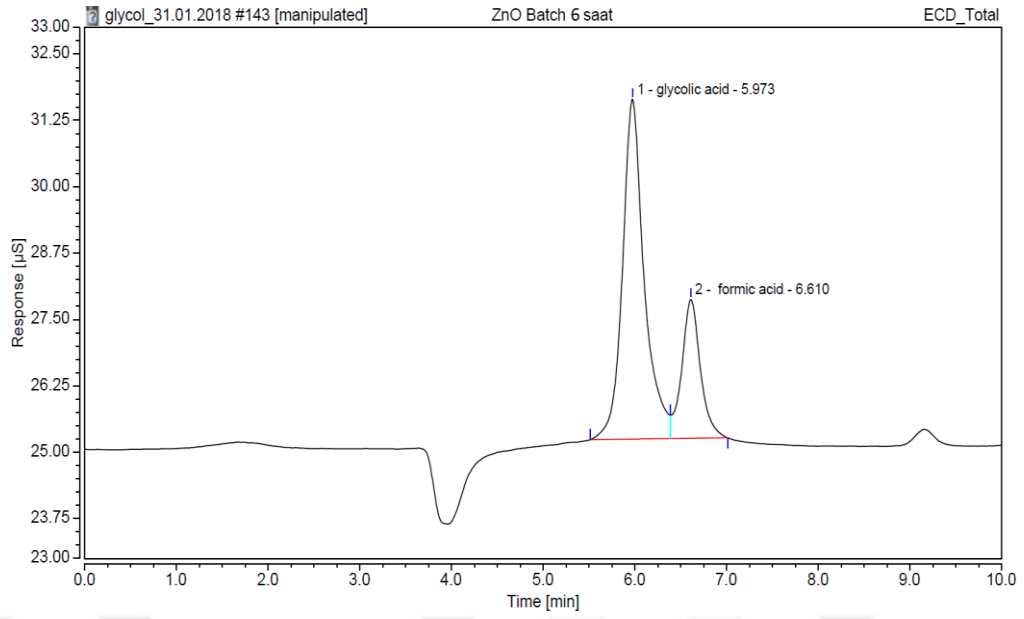
Şekil A.14 : Kesikli reaktör, %5 gliserol, 2 g/L ZnO - 30 dakika



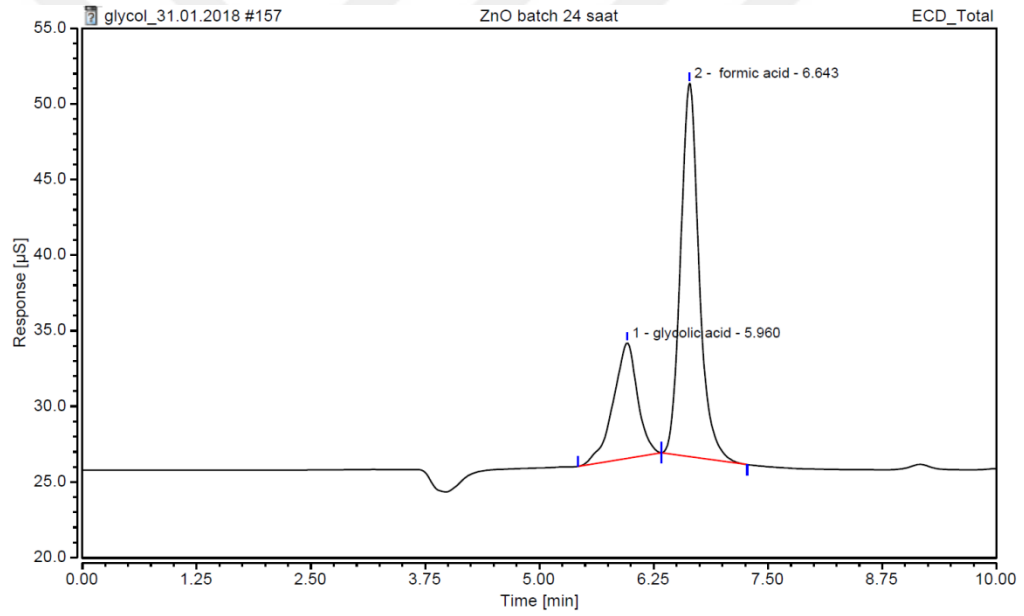
Şekil A.15 : Kesikli reaktör, %5 gliserol, 2 g/L ZnO - 1 saat



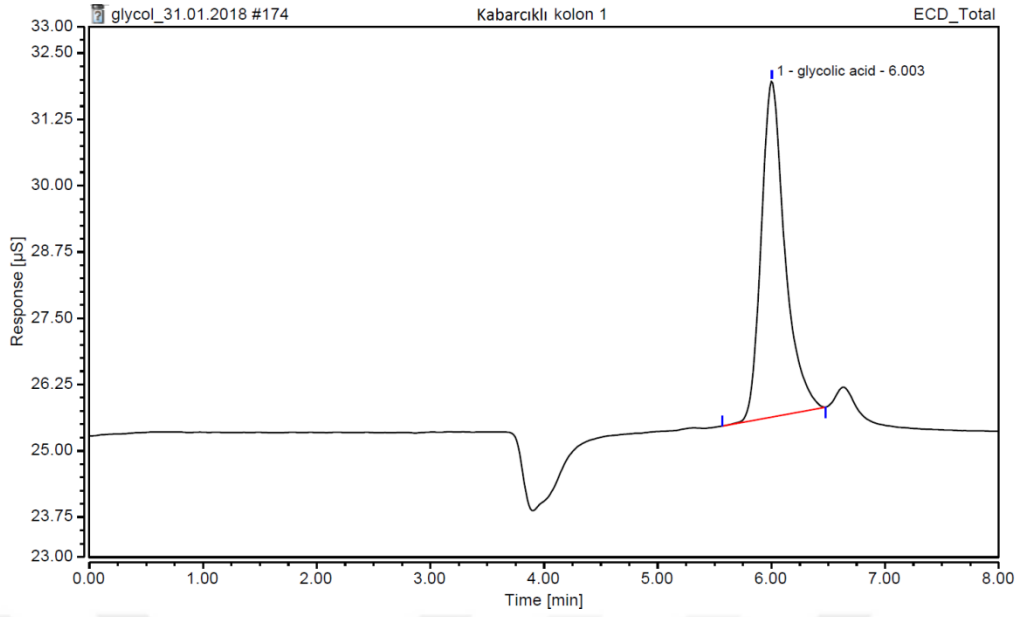
Şekil A.16 : Kesikli reaktör, %5 gliserol, 2 g/L ZnO - 2 saat



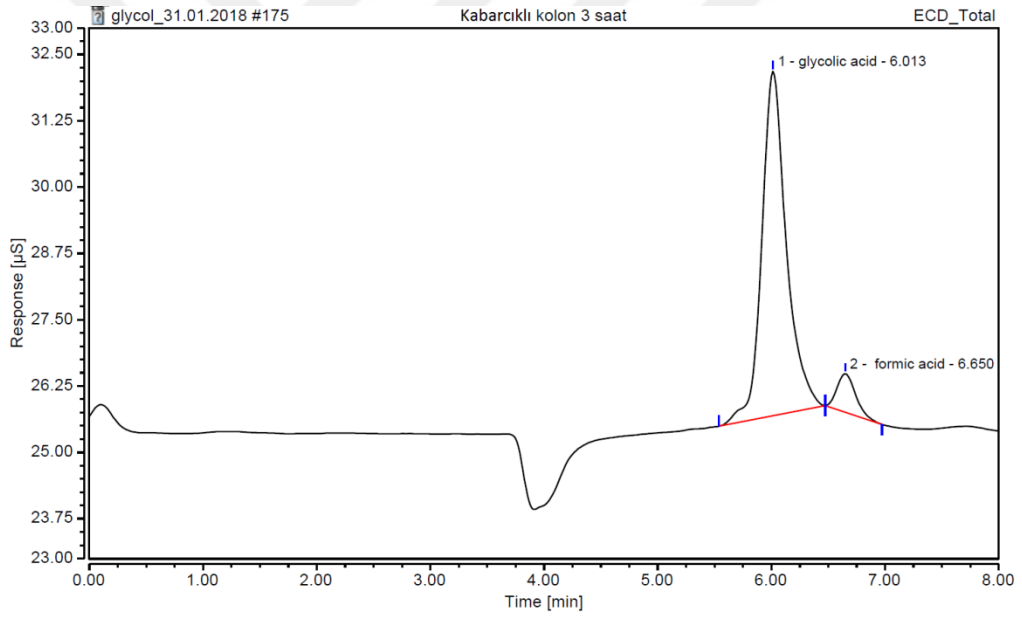
Şekil A.17 : Kesikli reaktör, %5 gliserol, 2 g/L ZnO - 6 saat



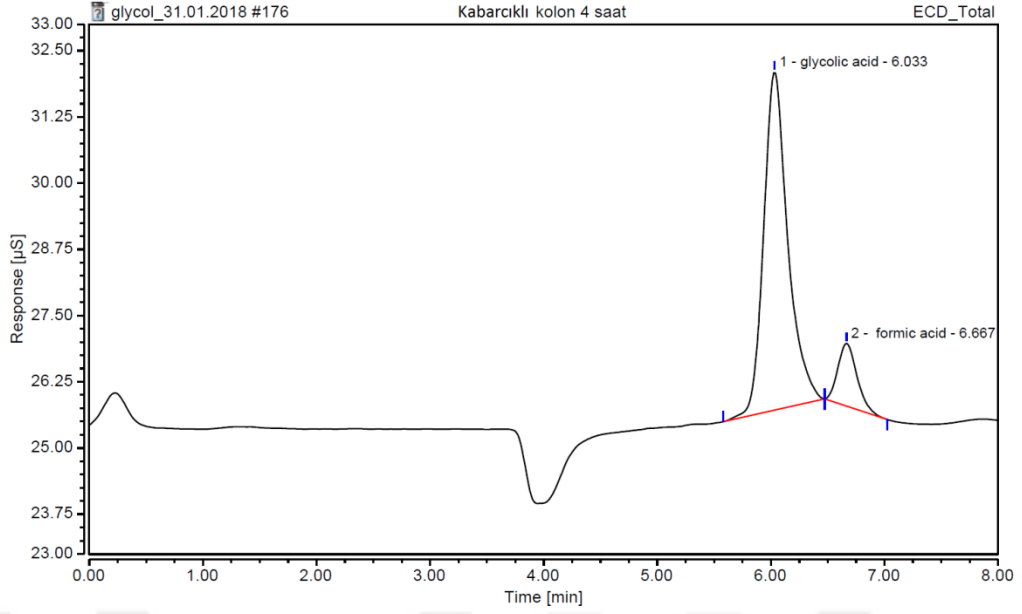
Şekil A.18 : Kesikli reaktör, %5 gliserol, 2 g/L ZnO - 24 saat



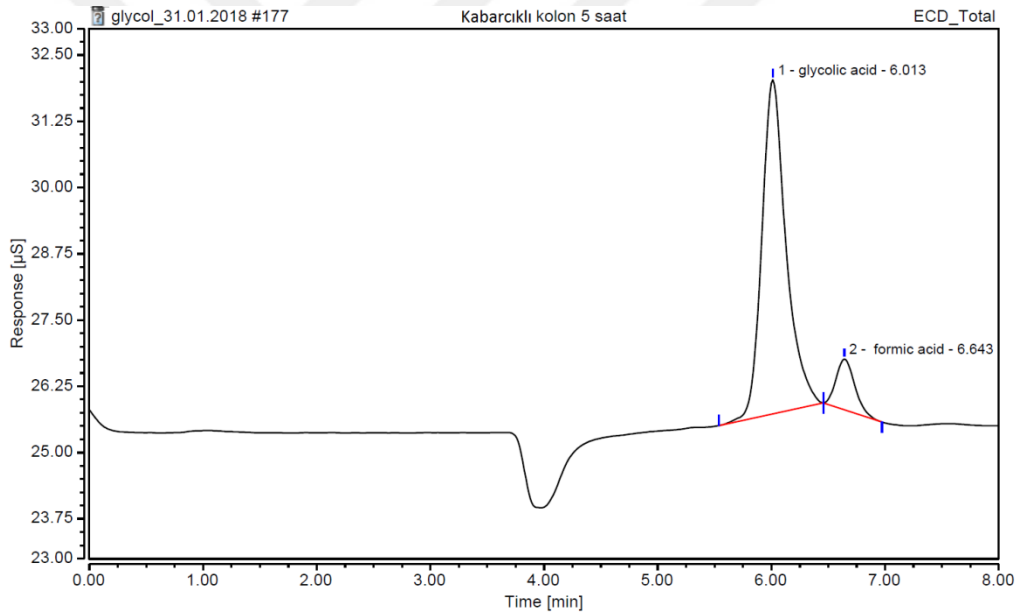
Şekil A.19 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L ZnO $v_{hava}=1.5$ ml/min – 1 saat



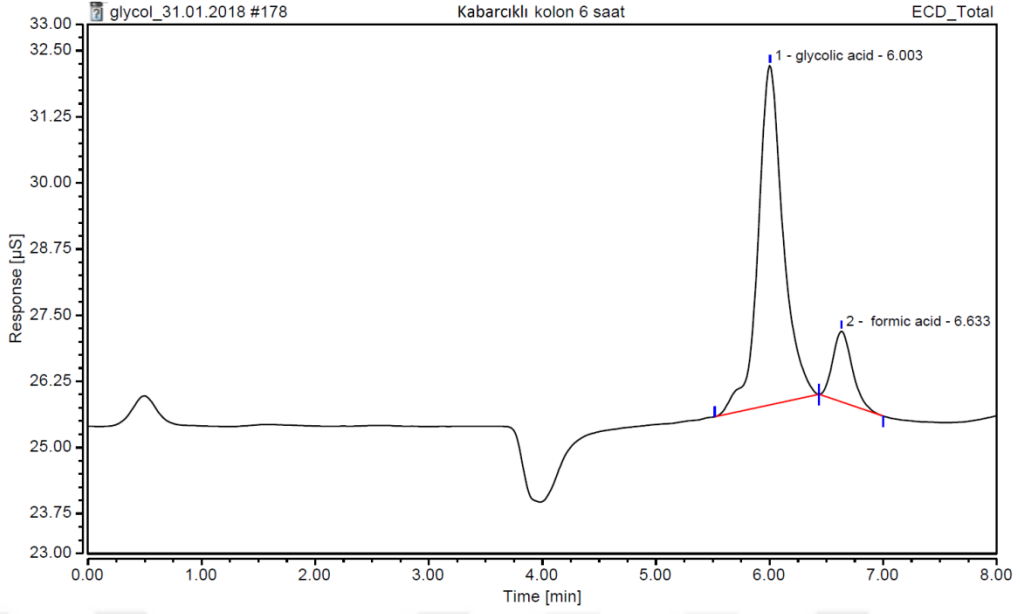
Şekil A.20 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L ZnO $v_{hava}=1.5$ ml/min – 3 saat



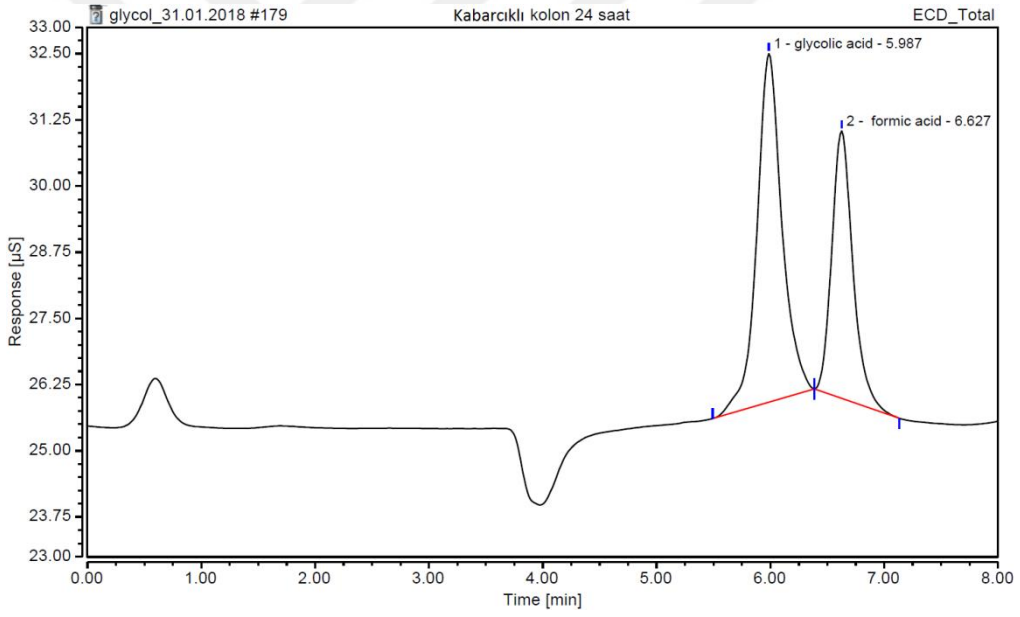
Şekil A.21 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L ZnO $v_{hava}=1.5$ ml/min – 4 saat



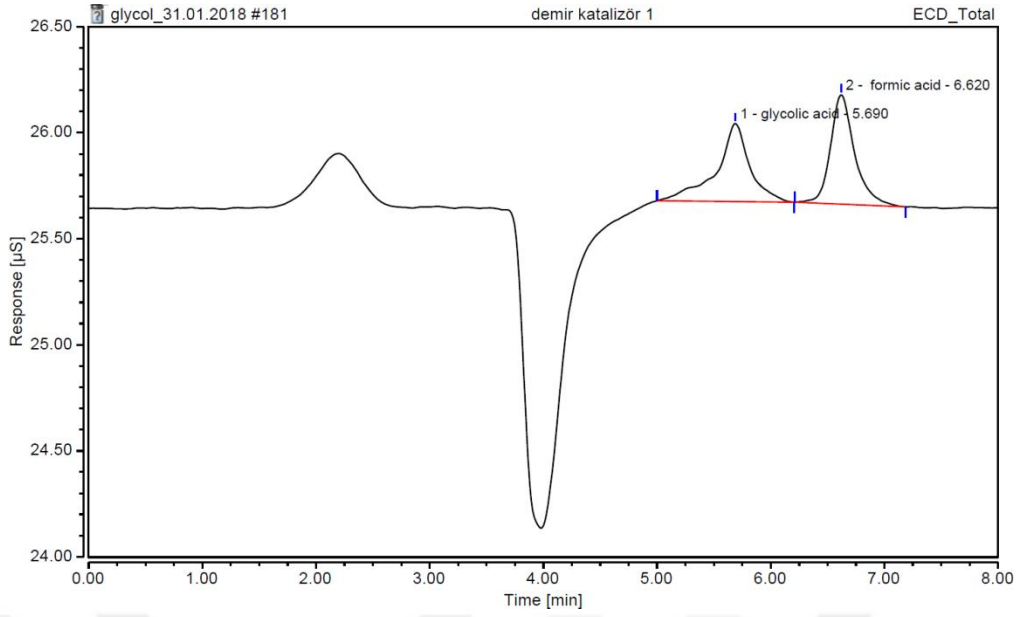
Şekil A.22 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L ZnO $v_{hava}=1.5$ ml/min – 5 saat



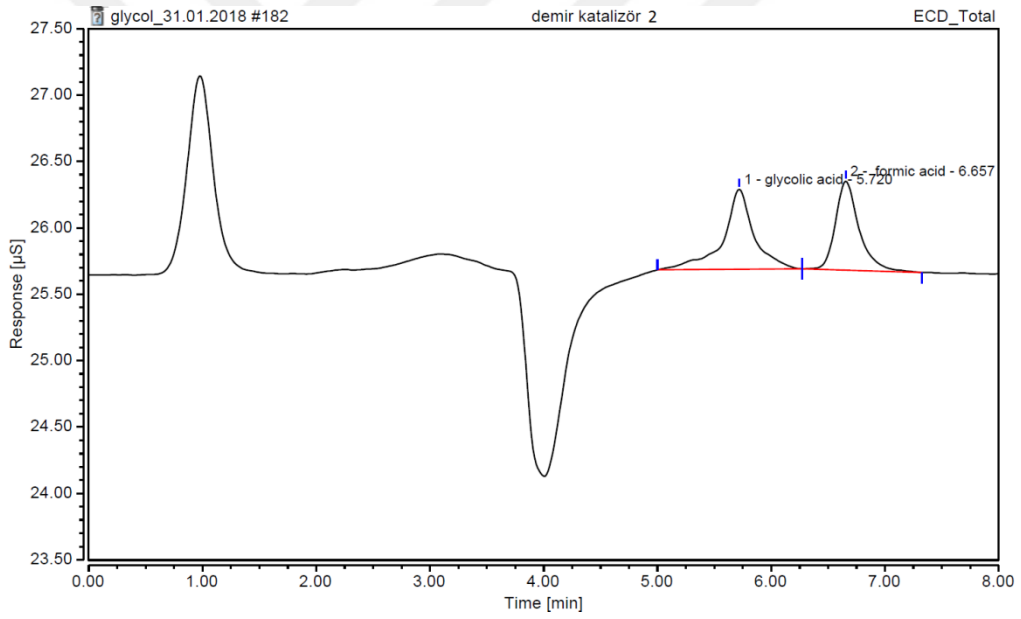
Şekil A.23 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L ZnO $v_{\text{hava}}=1.5$ ml/min – 6 saat



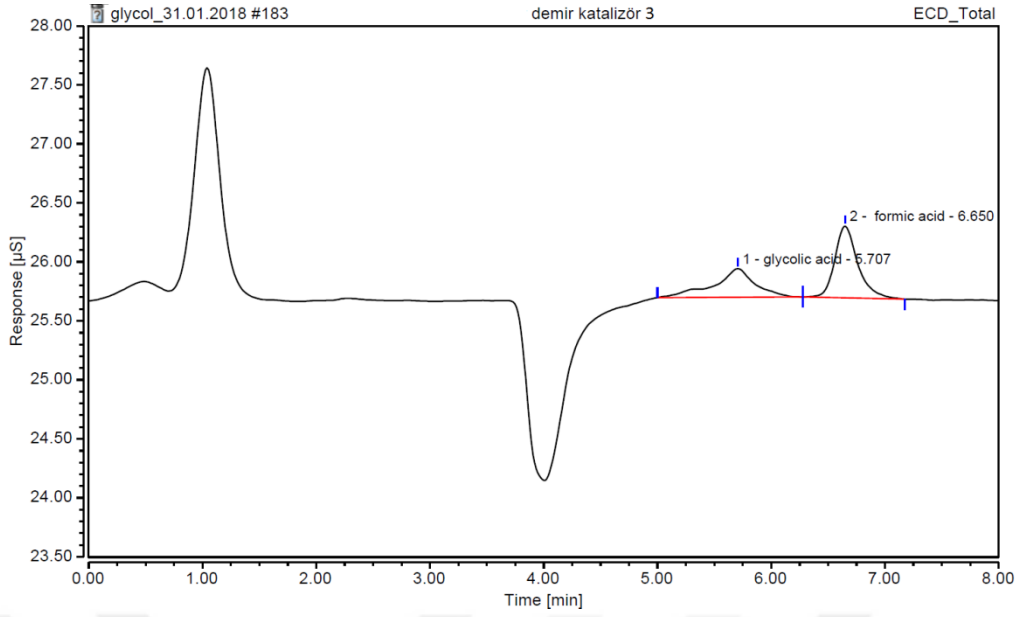
Şekil A.24 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L ZnO $v_{\text{hava}}=1.5$ ml/min – 24 saat



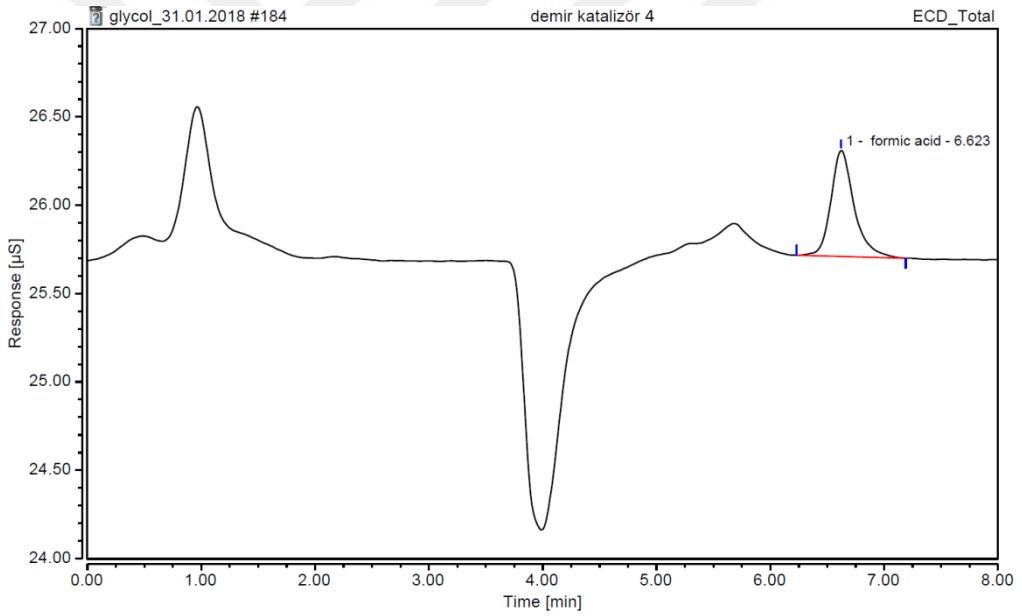
Şekil A.25 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{\text{hava}}=1.5$ ml/min – 5 dakika



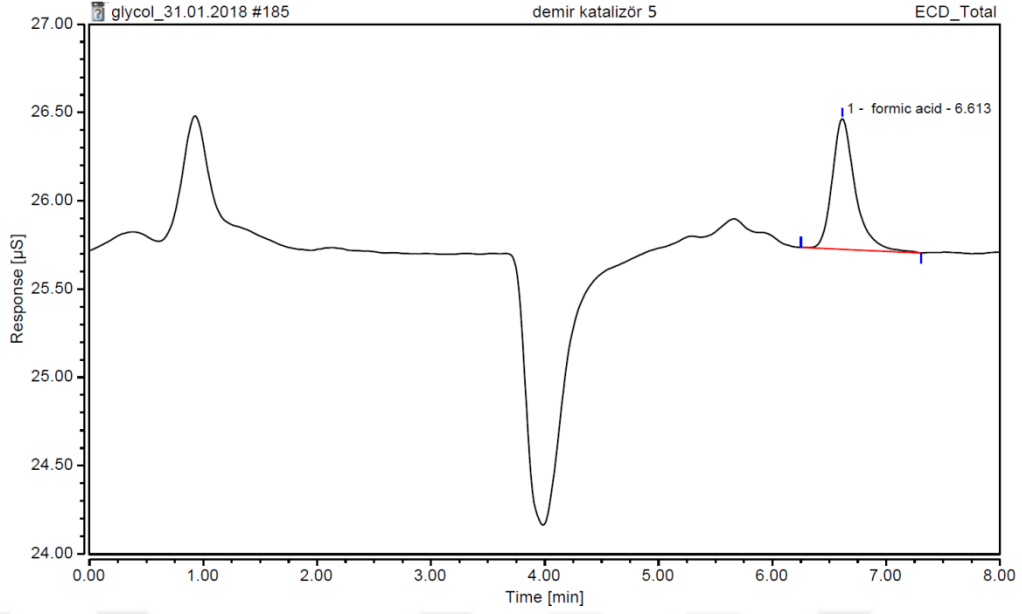
Şekil A.26 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{\text{hava}}=1.5$ ml/min –10 dakika



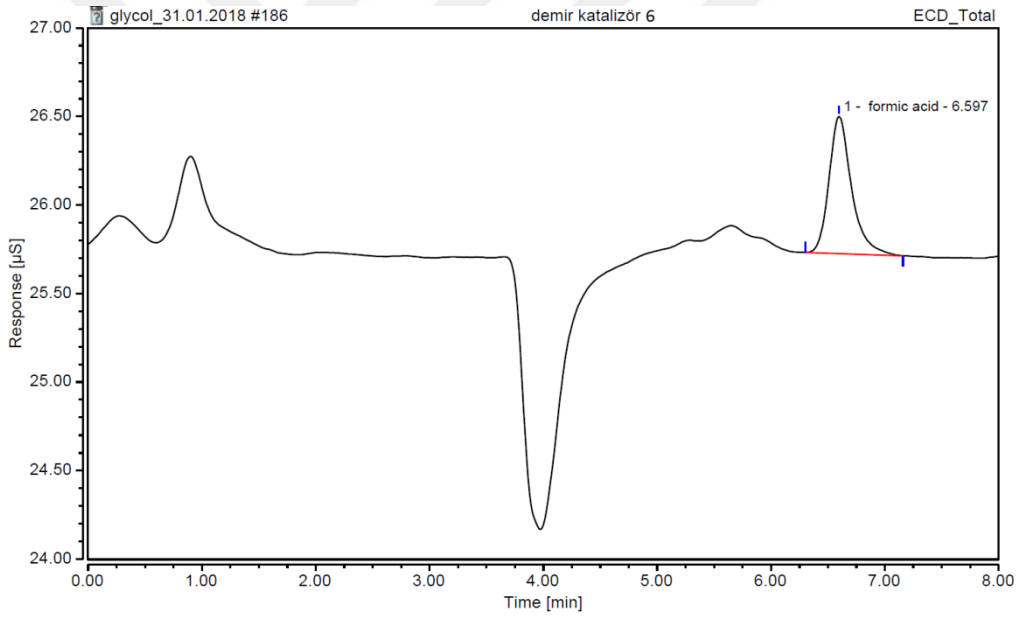
Şekil A.27 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, Hava, 2 g/L Fe $v_{\text{hava}}=1.5$ ml/min – 15 dakika



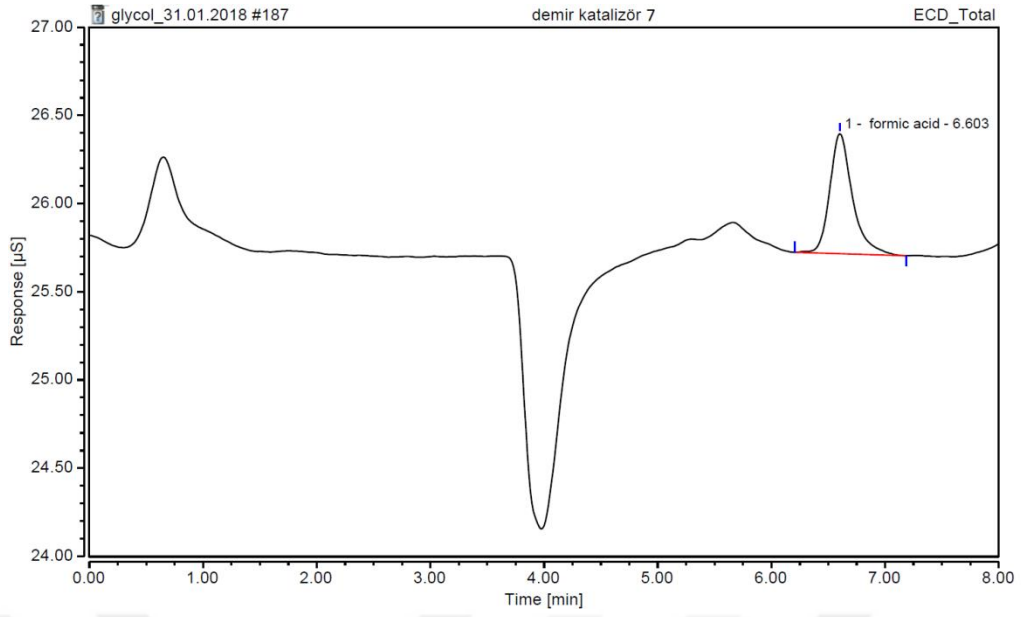
Şekil A.28 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{\text{hava}}=1.5$ ml/min – 20 dakika



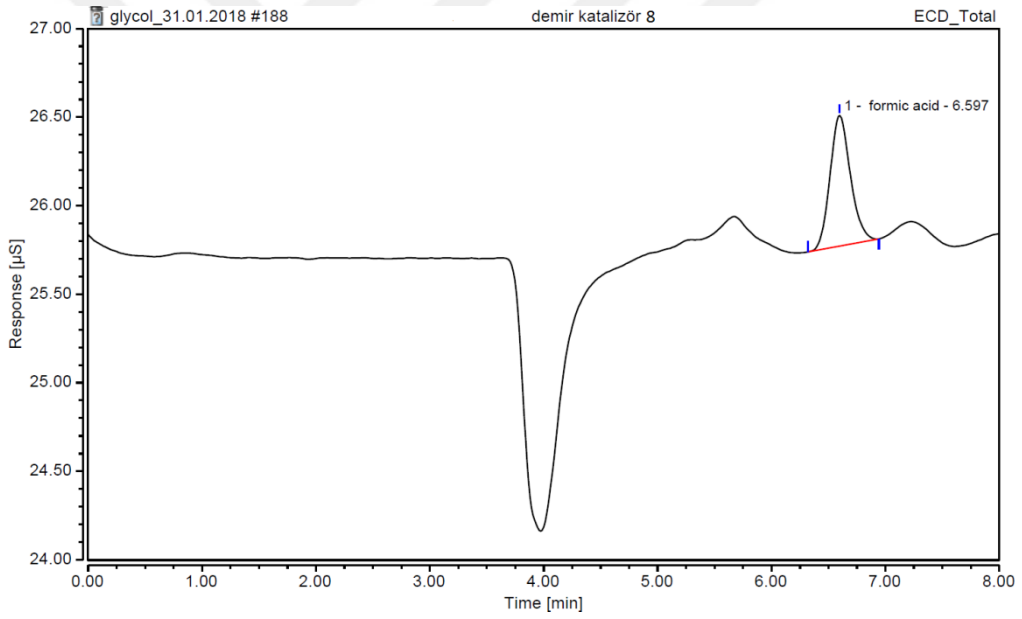
Şekil A.29 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{\text{hava}}=1.5$ ml/min – 25 dakika



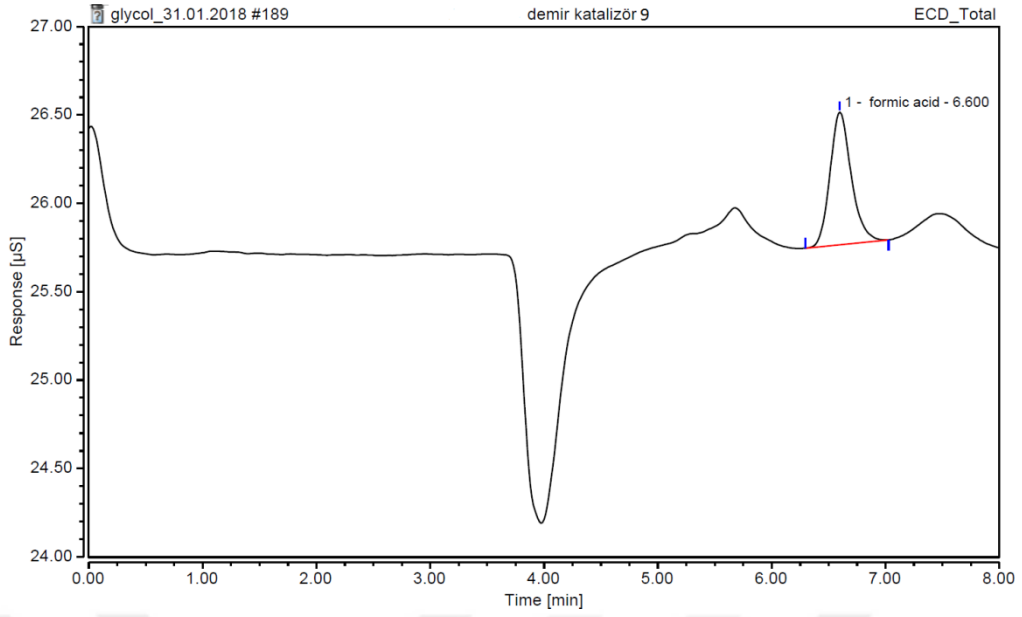
Şekil A.30 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{\text{hava}}=1.5$ ml/min – 30 dakika



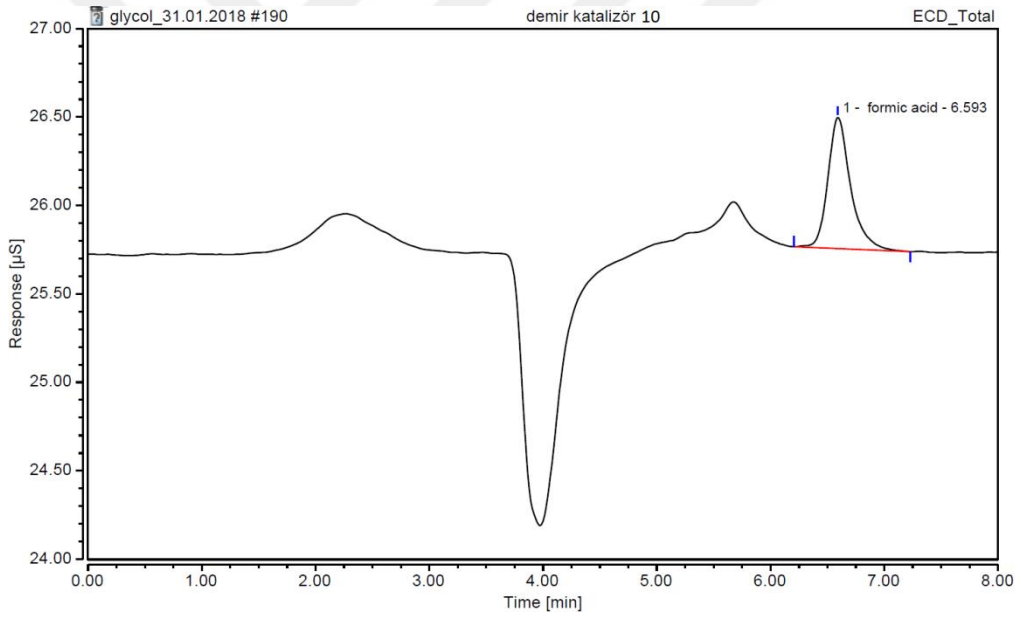
Şekil A.31 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{\text{hava}}=1.5$ ml/min – 35 dakika



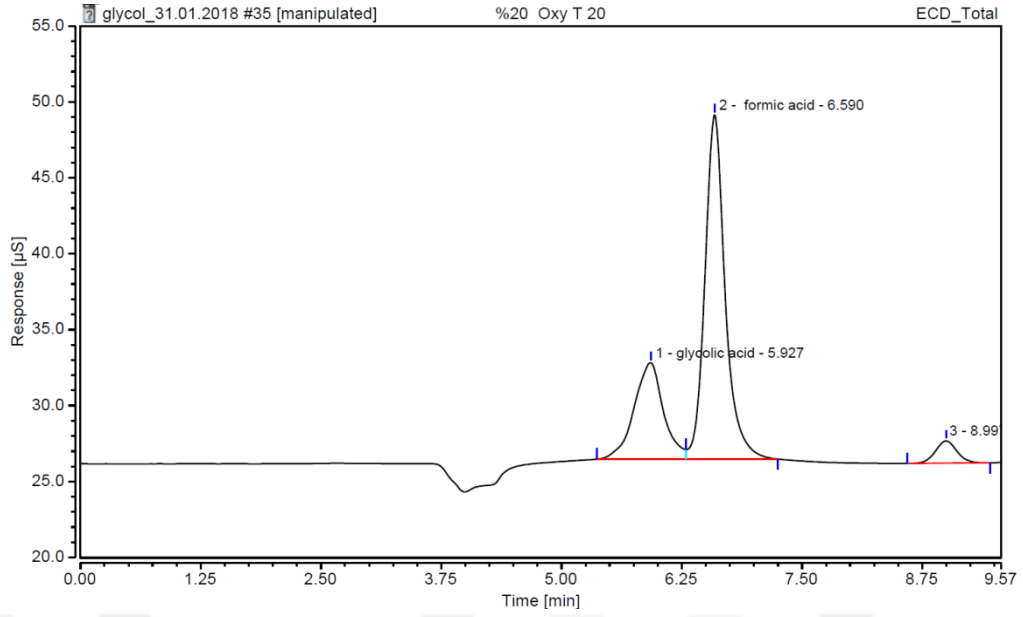
Şekil A.32 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{\text{hava}}=1.5$ ml/min – 40 dakika



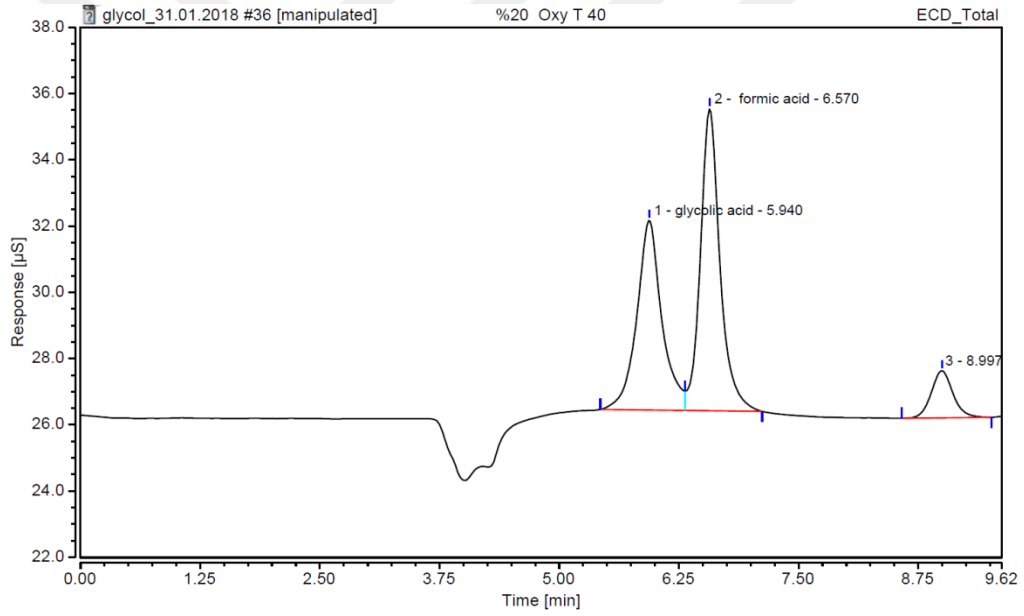
Şekil A.33 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{\text{hava}}=1.5$ ml/min – 45 dakika



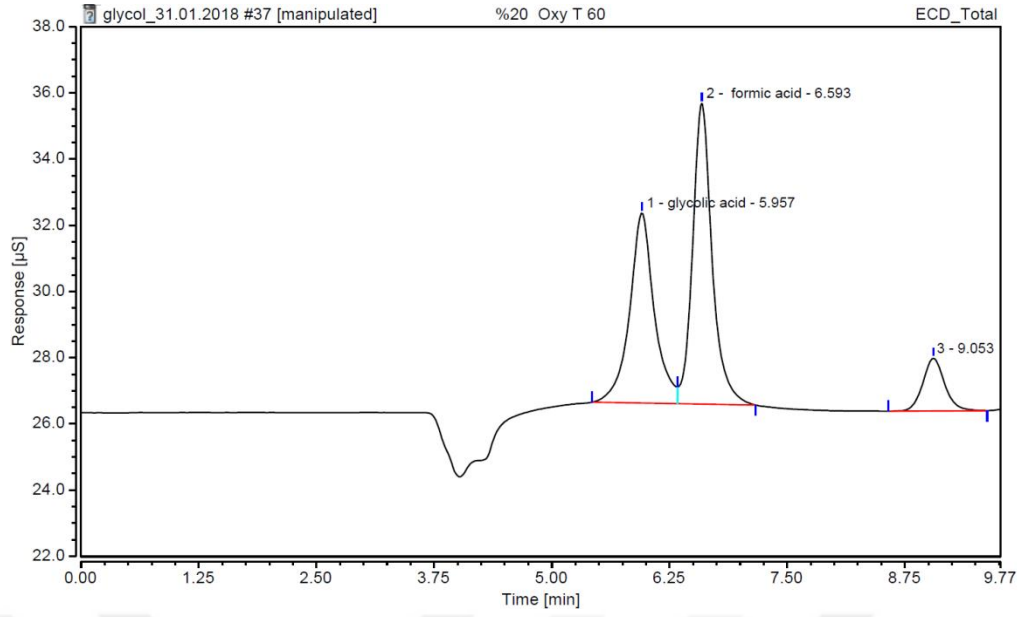
Şekil A.34 : Kabarcıklı kolon reaktör, %5 gliserol, hava, 2 g/L Fe $v_{\text{hava}}=1.5$ ml/min – 50 dakika



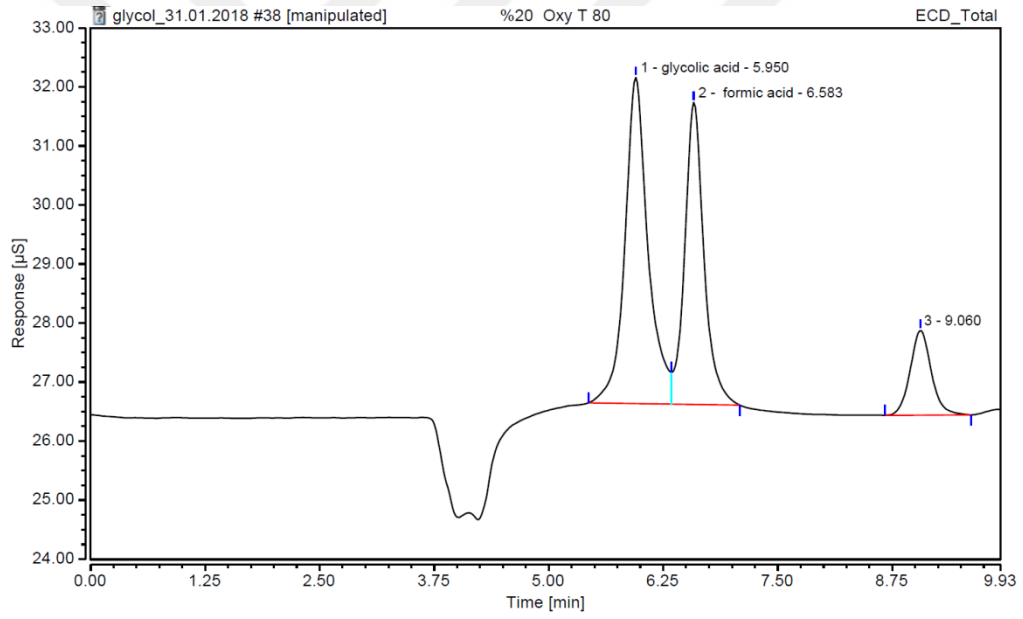
Şekil A.35 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{\nu}=0,01$



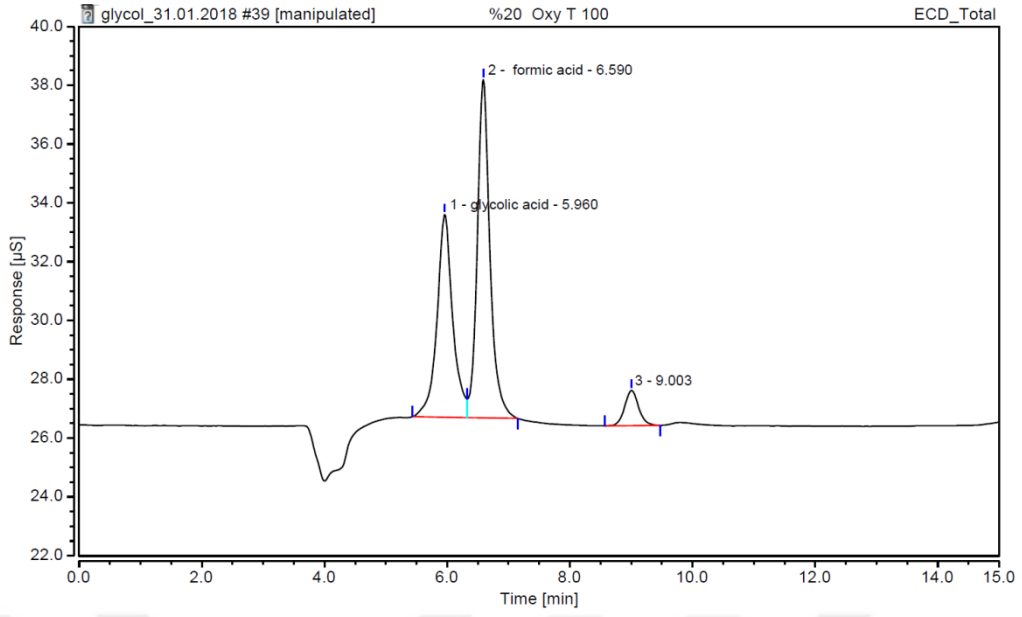
Şekil A.36 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{\nu}=0,03$



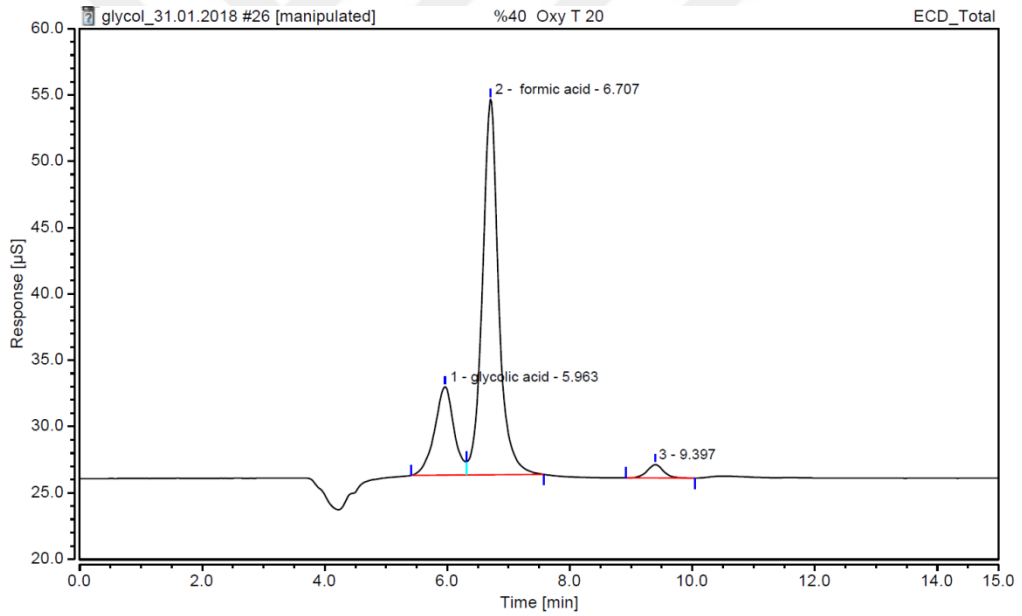
Şekil A.37 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{\nu}=0,05$



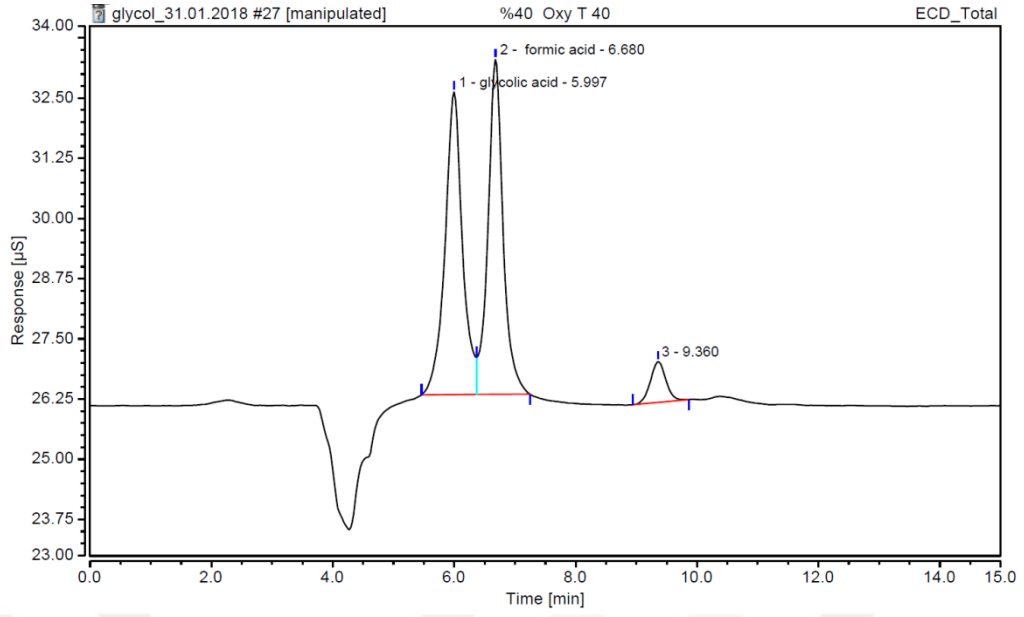
Şekil A.38 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{\nu}=0,07$



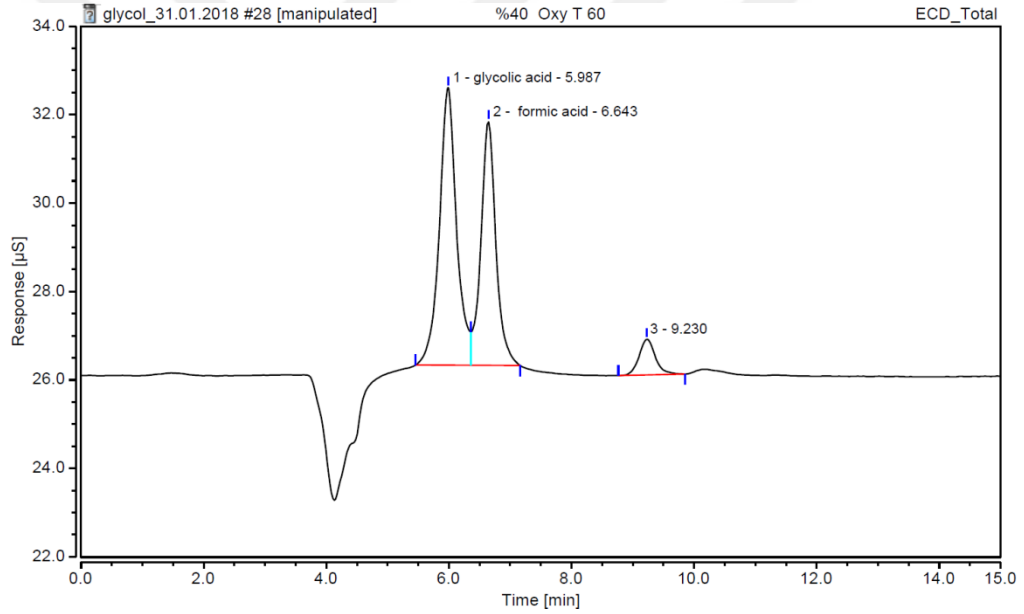
Şekil A.39 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO- $\dot{\nu}=0,9$



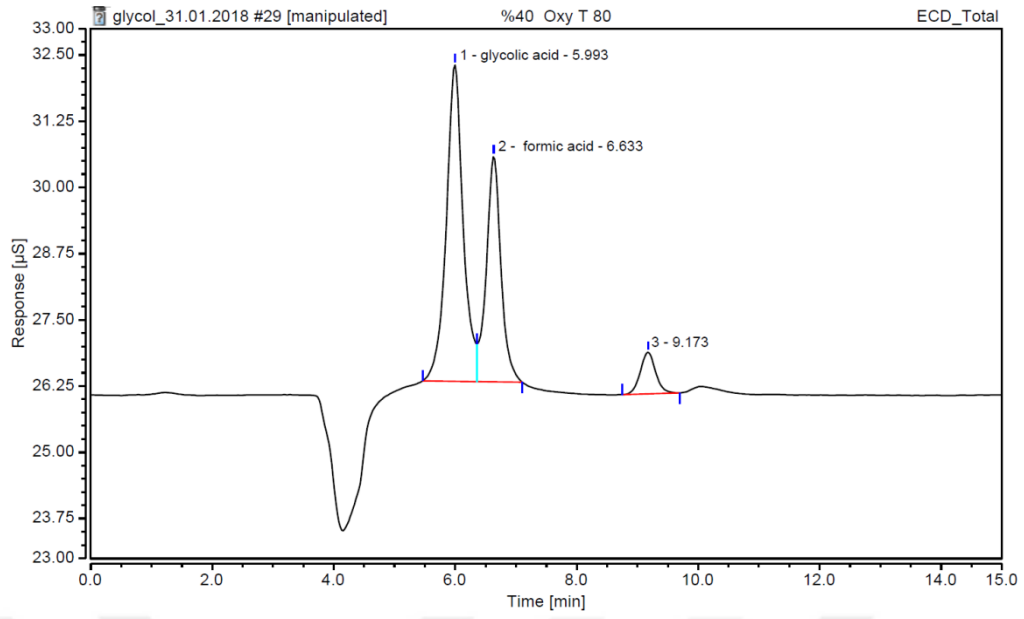
Şekil A.40 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{\nu}=0,01$



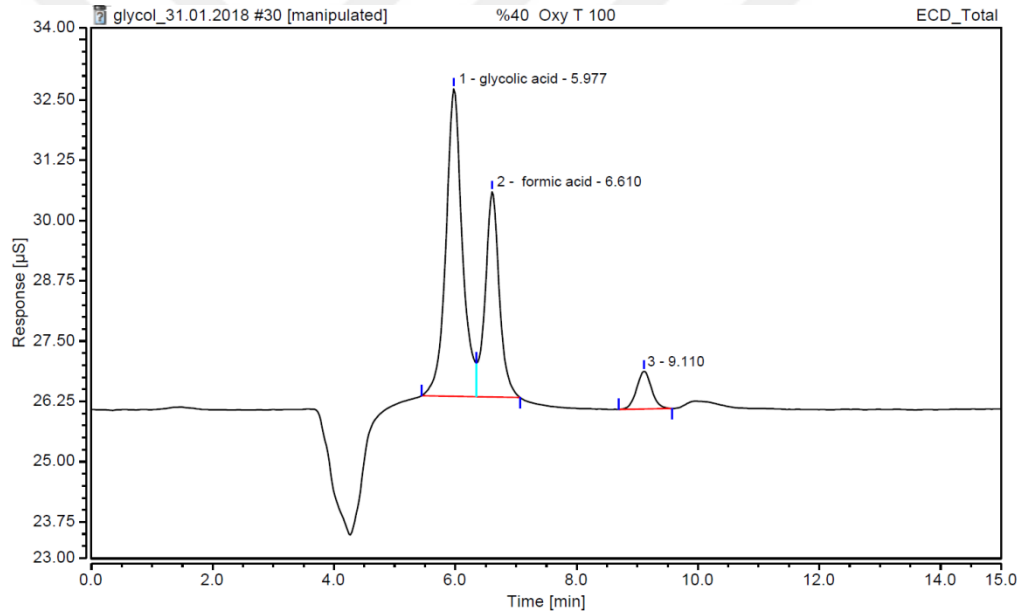
Şekil A.41 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{\nu}=0,03$



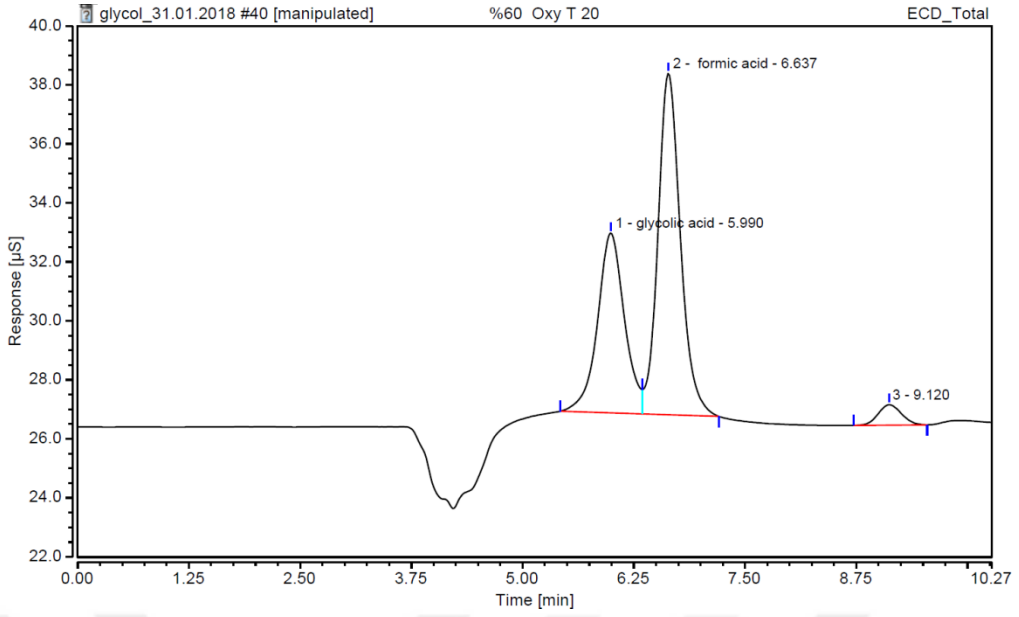
Şekil A.42 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO- $\dot{\nu}=0,05$



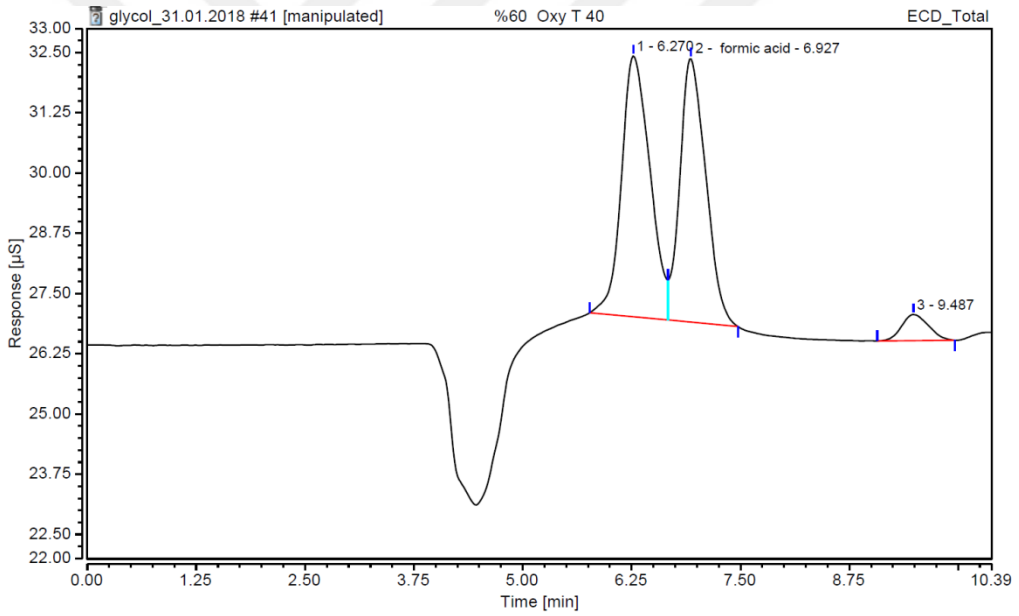
Şekil A.43 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,07$



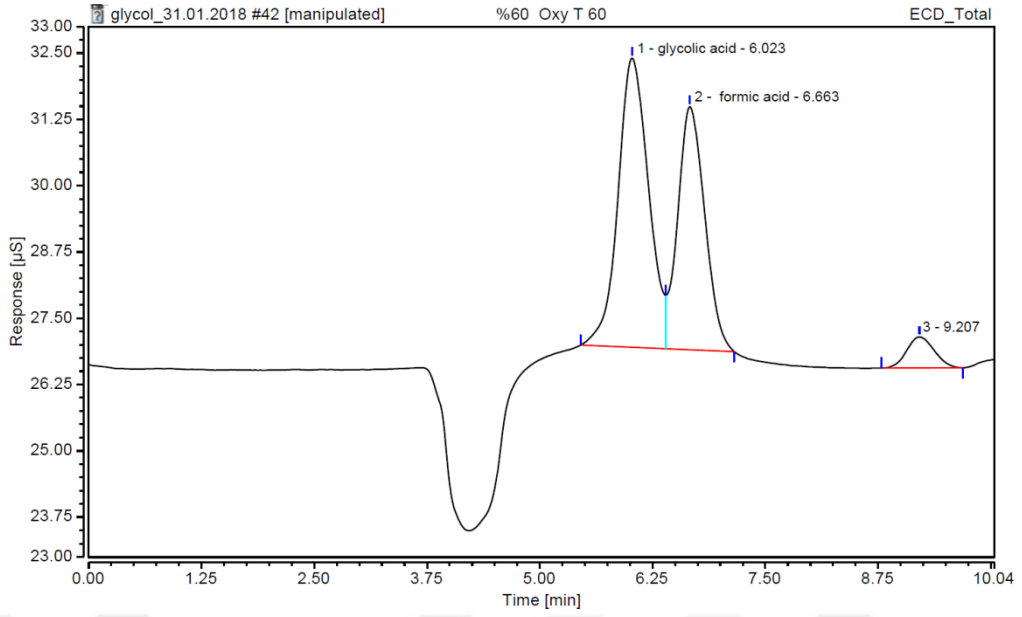
Şekil A.44 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,09$



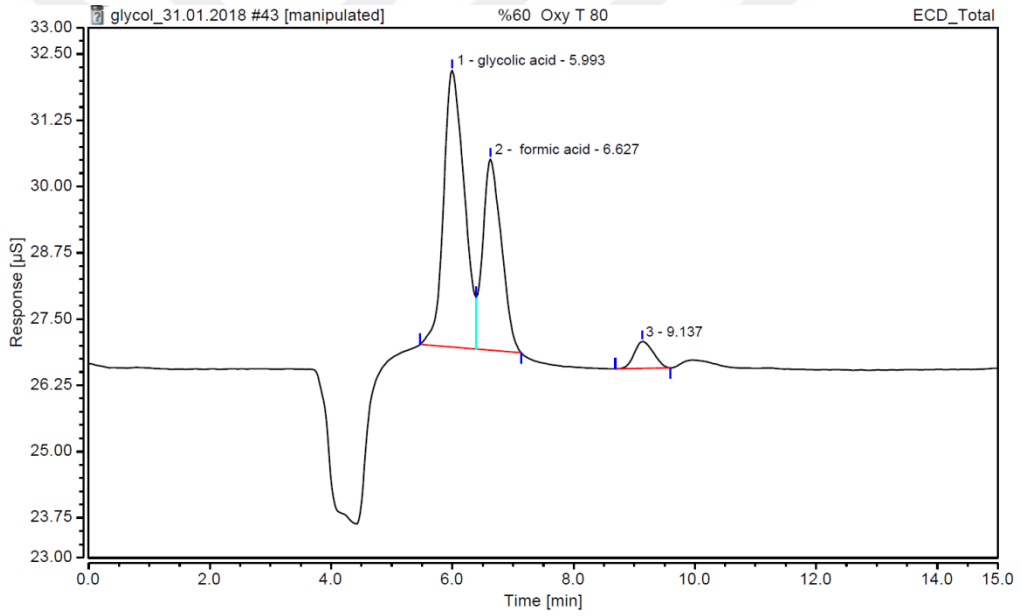
Şekil A.45 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO, $\dot{\nu}=0,1$



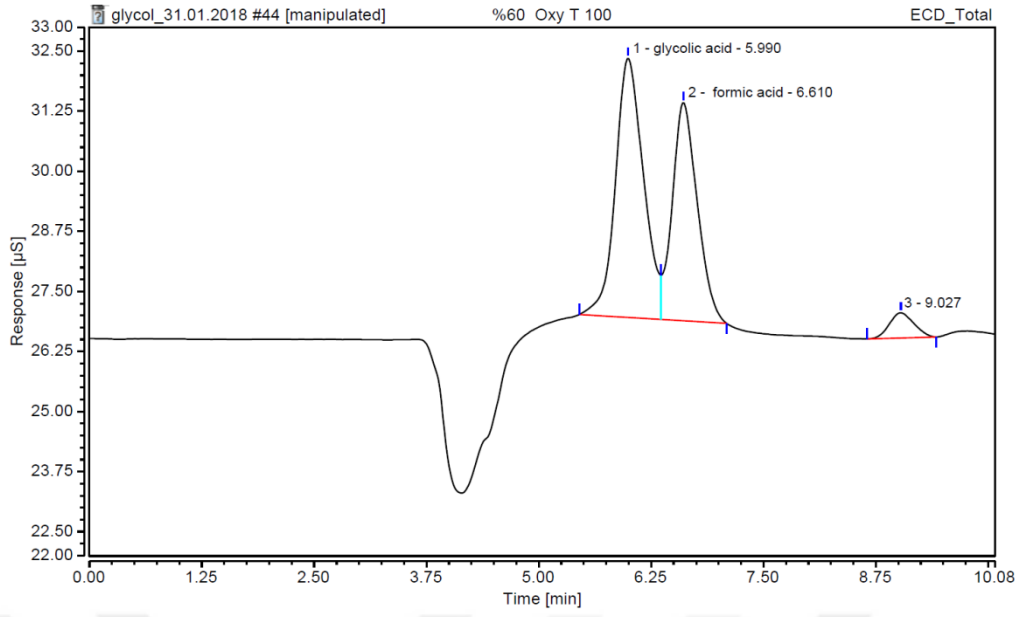
Şekil A.46 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{\nu}=0,03$



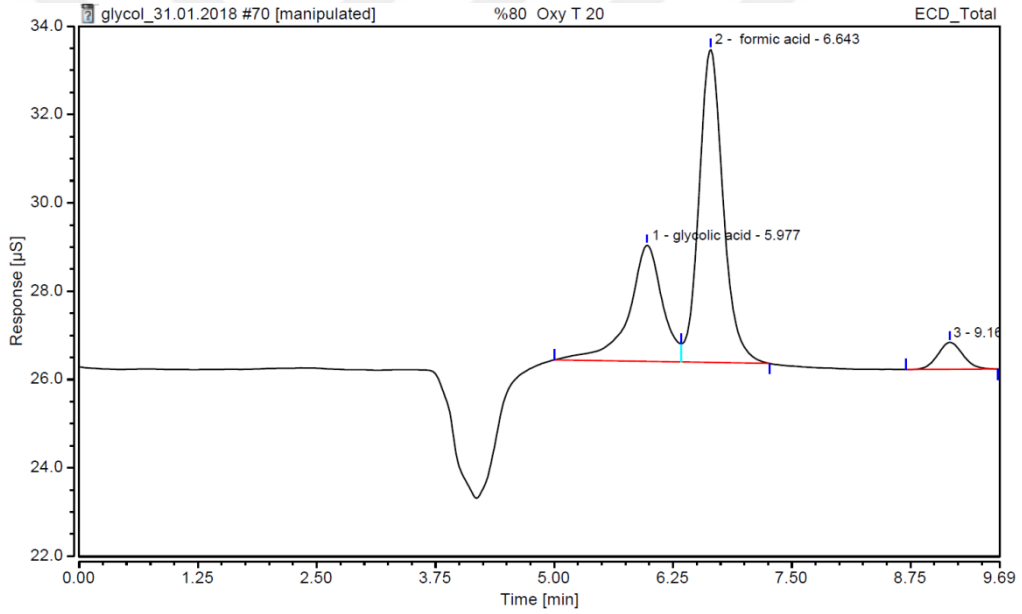
Şekil A.47 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{\nu}=0,05$



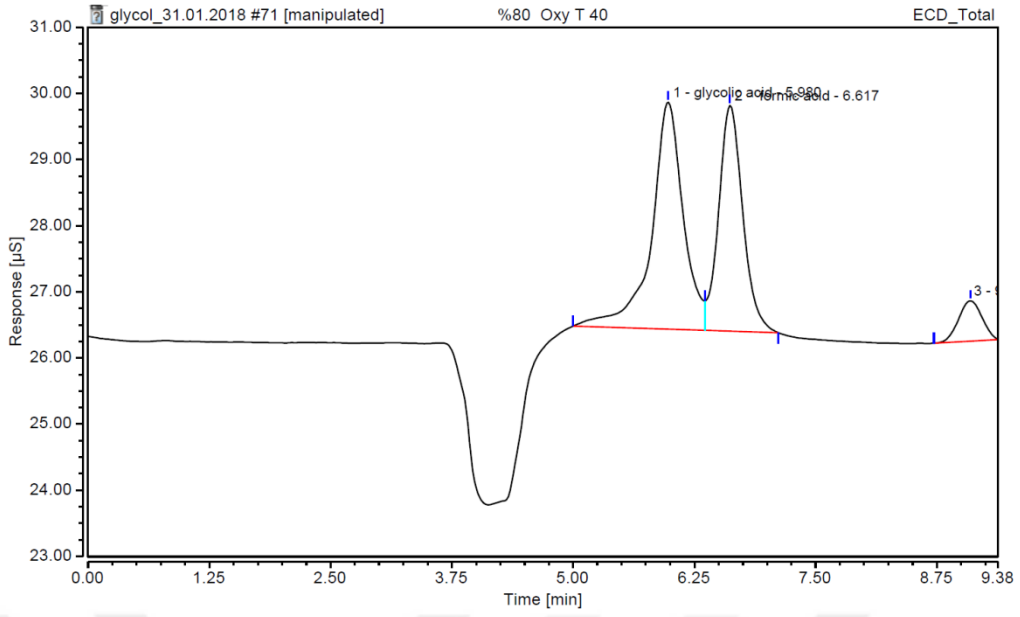
Şekil A.48 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{\nu}=0,07$



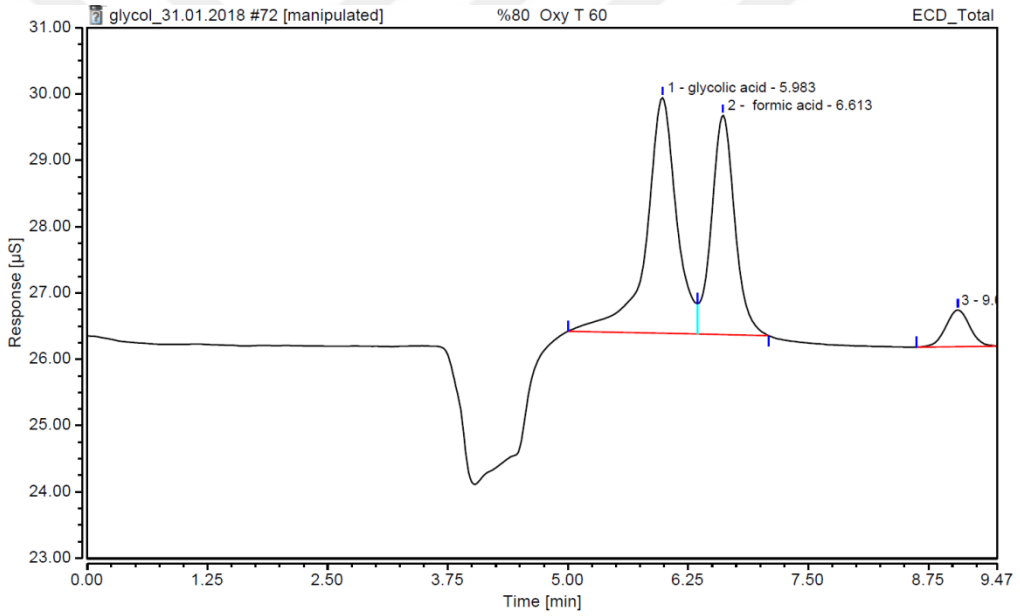
Şekil A.49 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,09$



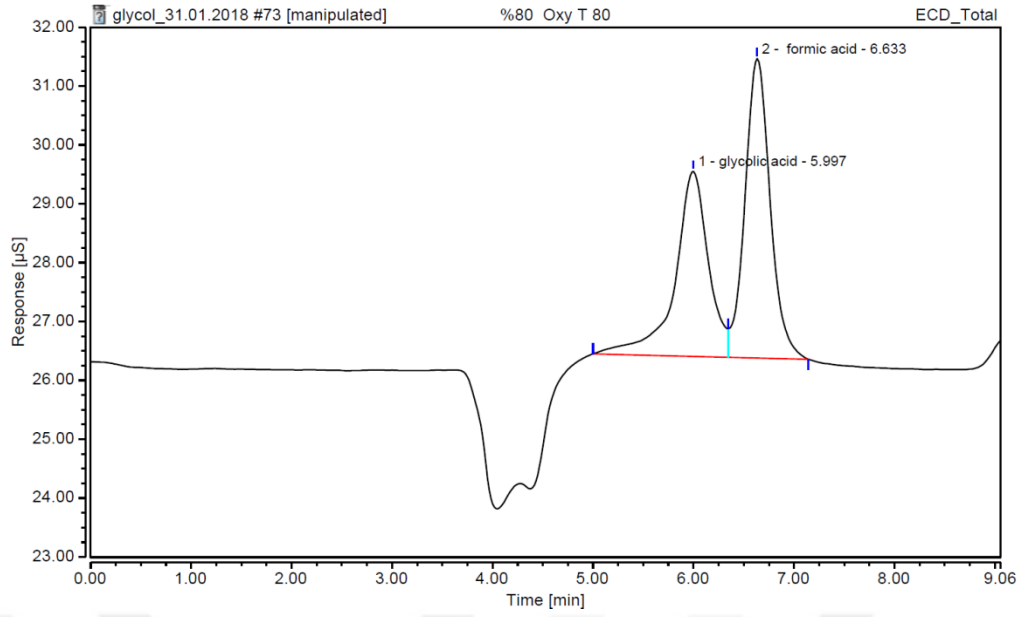
Şekil A.50 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,01$



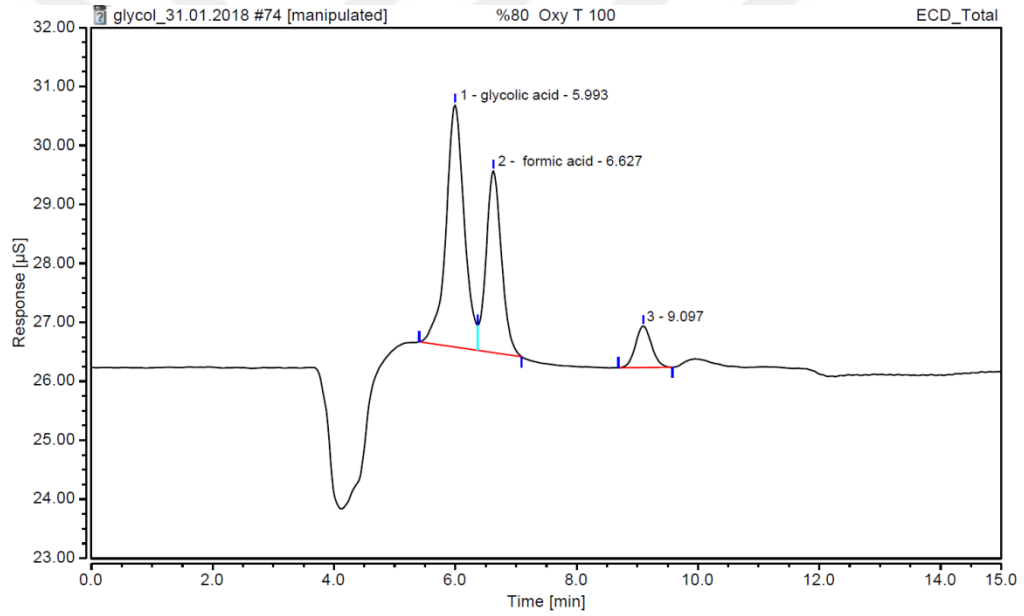
Şekil A.51 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,03$



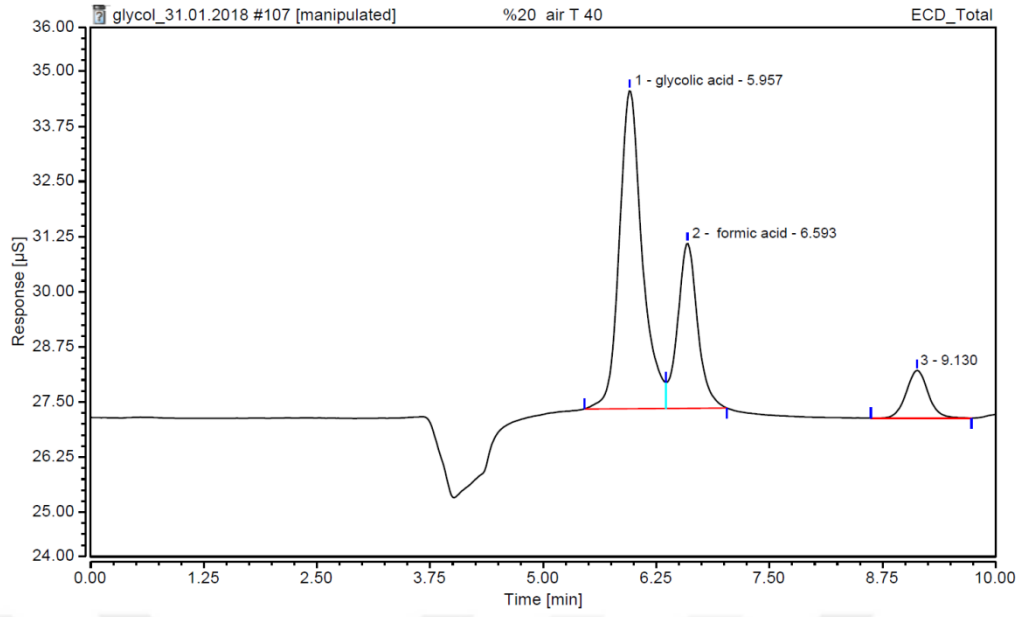
Şekil A.52 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,5$



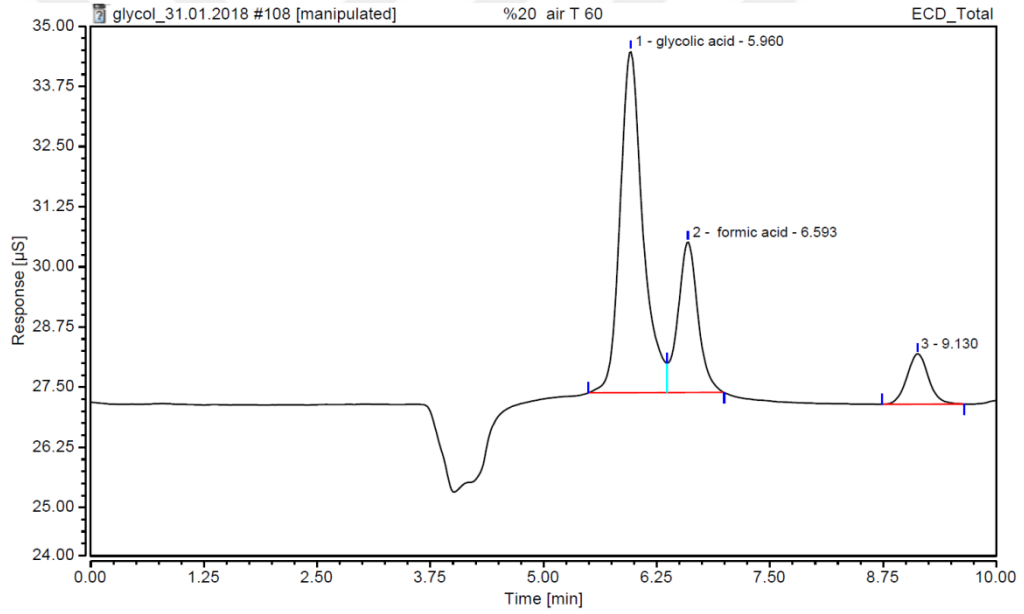
Şekil A.53 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{\nu}=0,07$



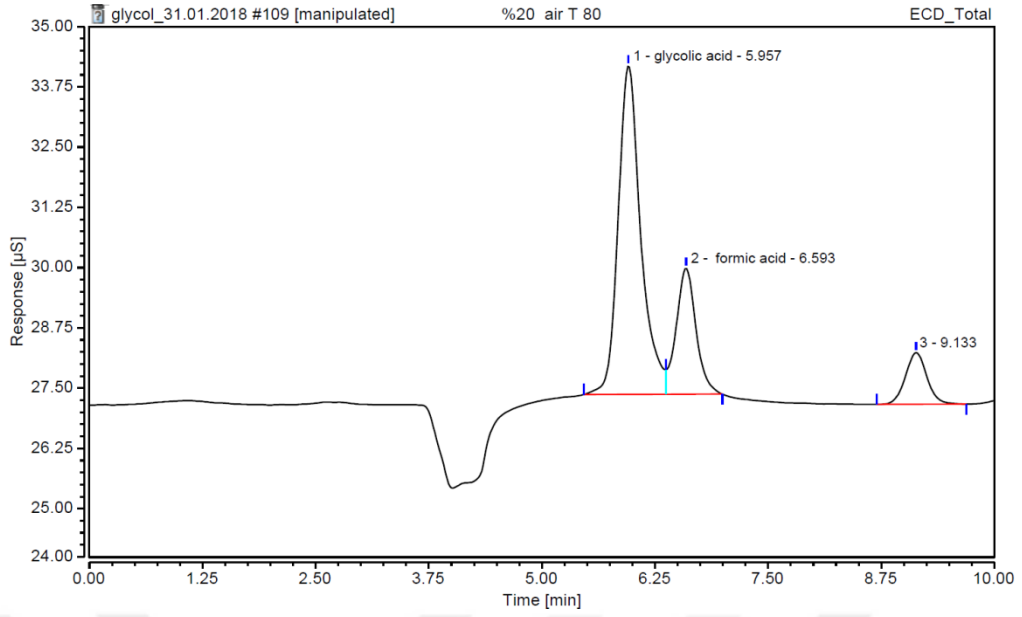
Şekil A.54 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{\nu}=0,09$



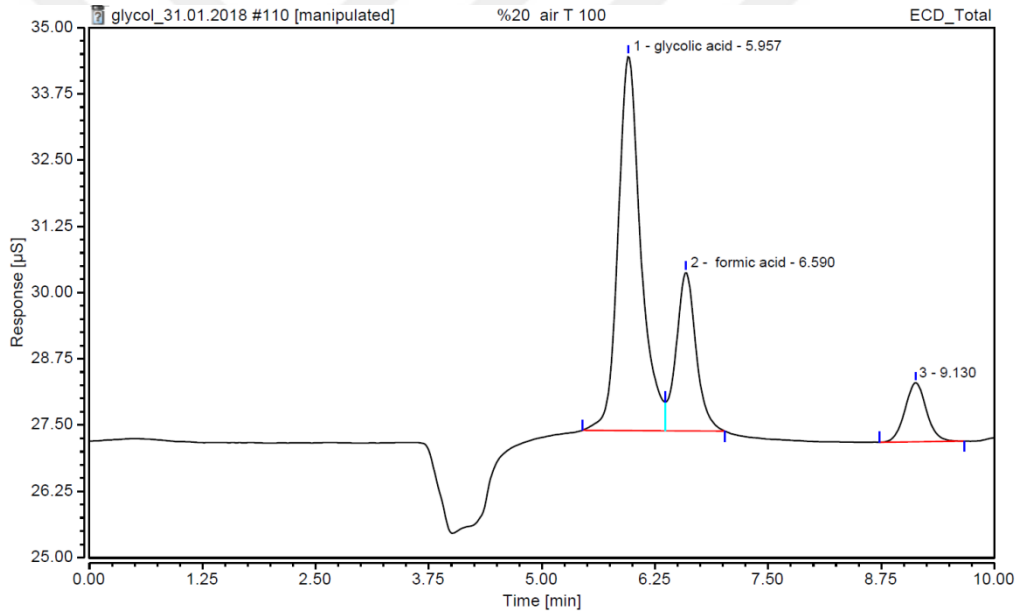
Şekil A.55 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,03$



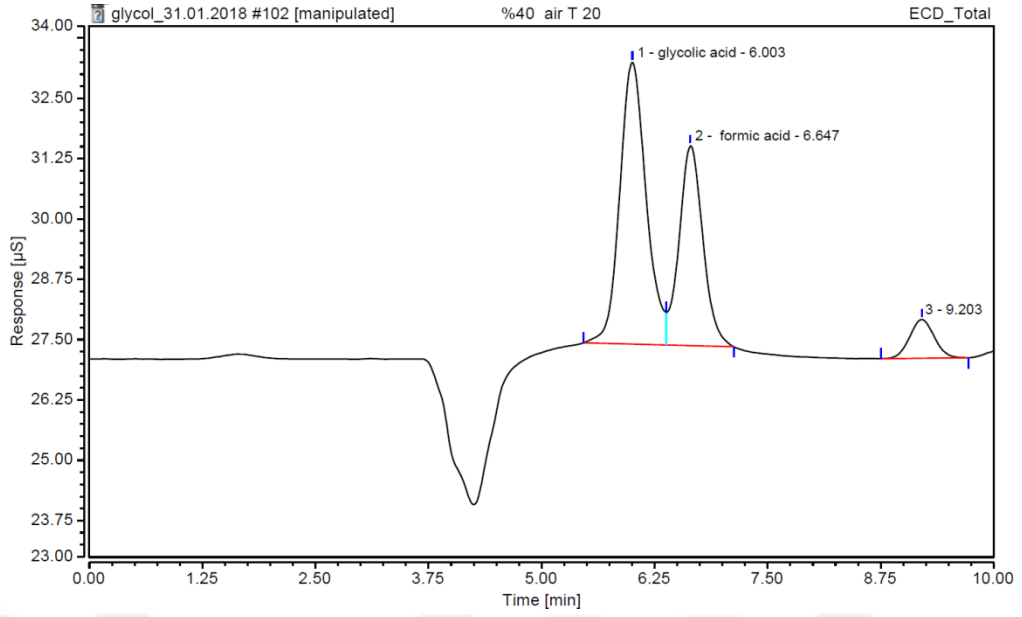
Şekil A.56 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,05$



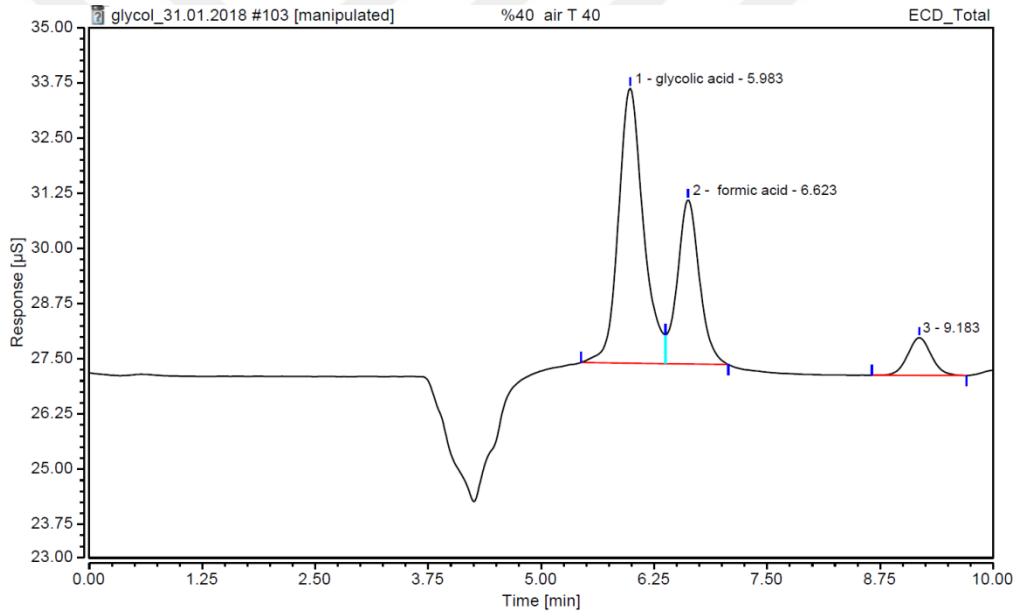
Şekil A.57 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,07$



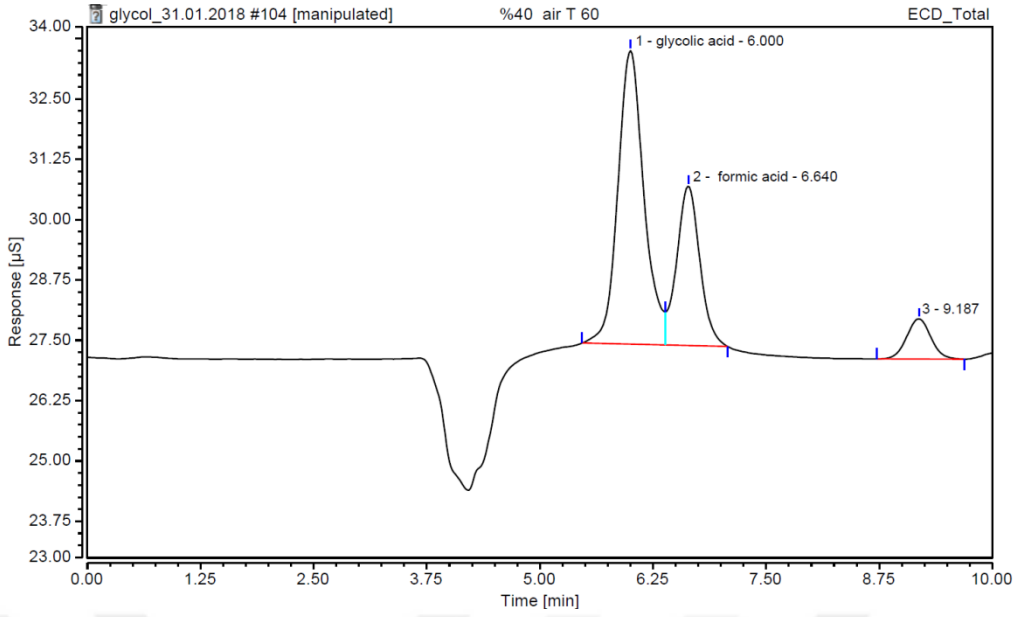
Şekil A.58 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,09$



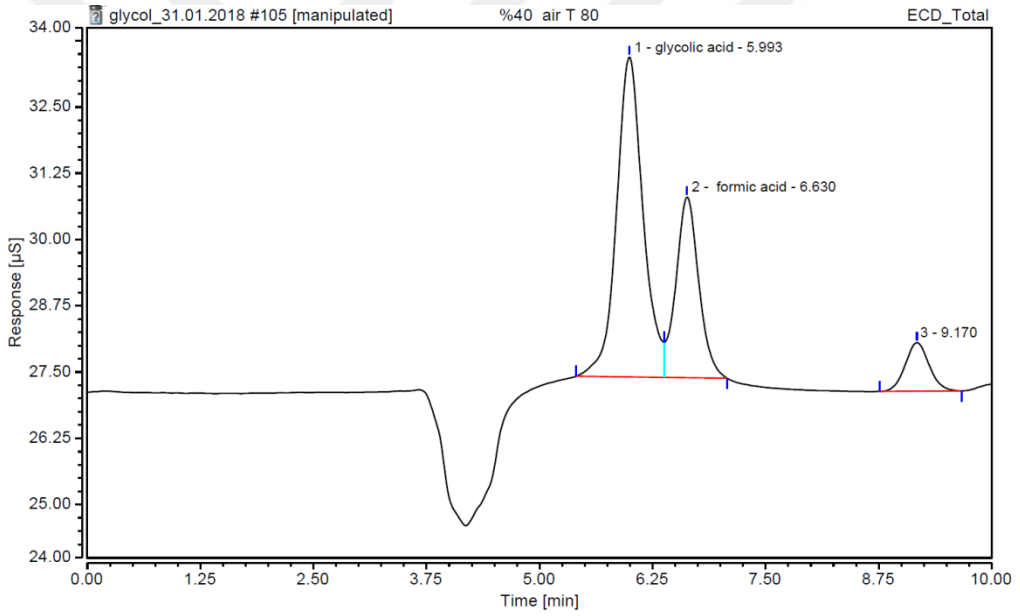
Şekil A.59 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,01$



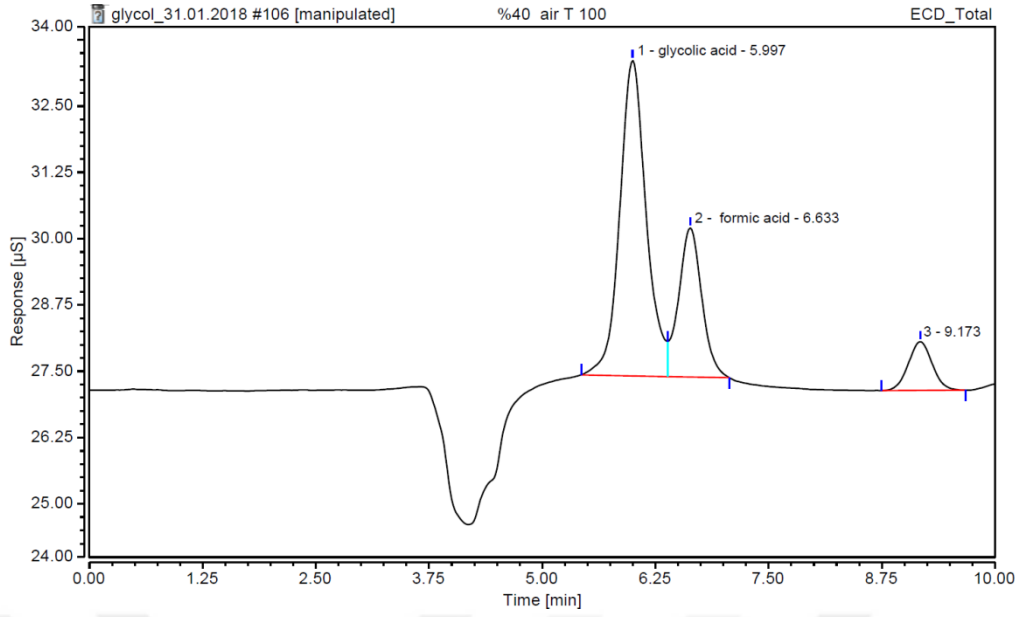
Şekil A.60 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,03$



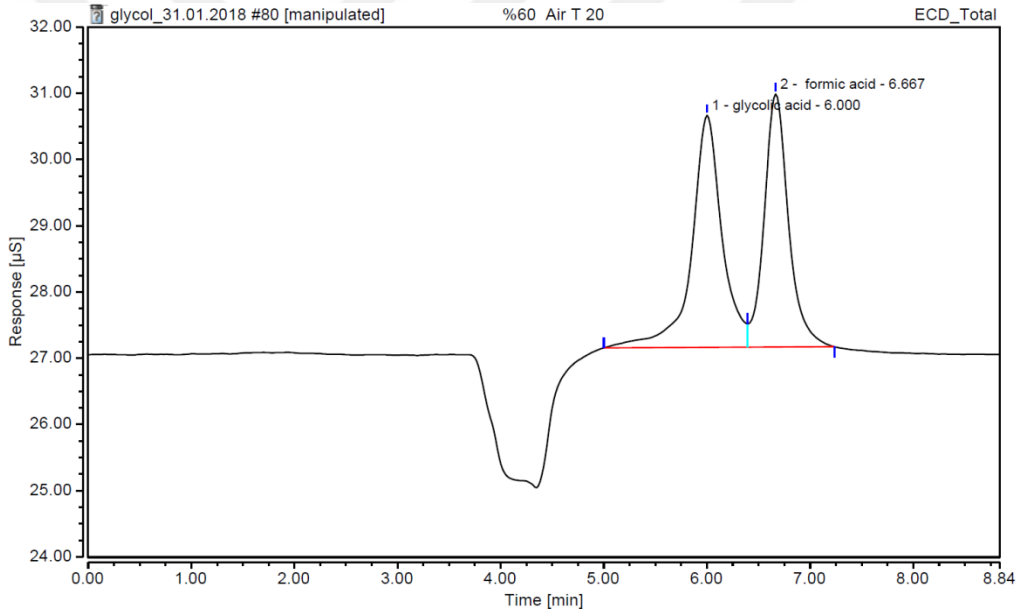
Şekil A.61 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,05$



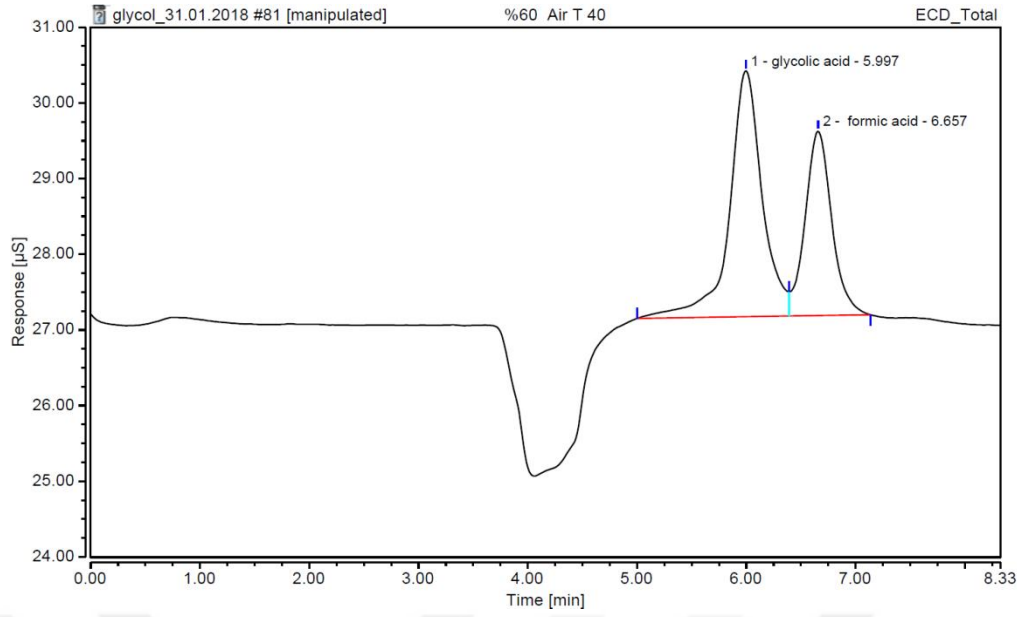
Şekil A.62 : Mini kanal reaktör, 40 % gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,07$



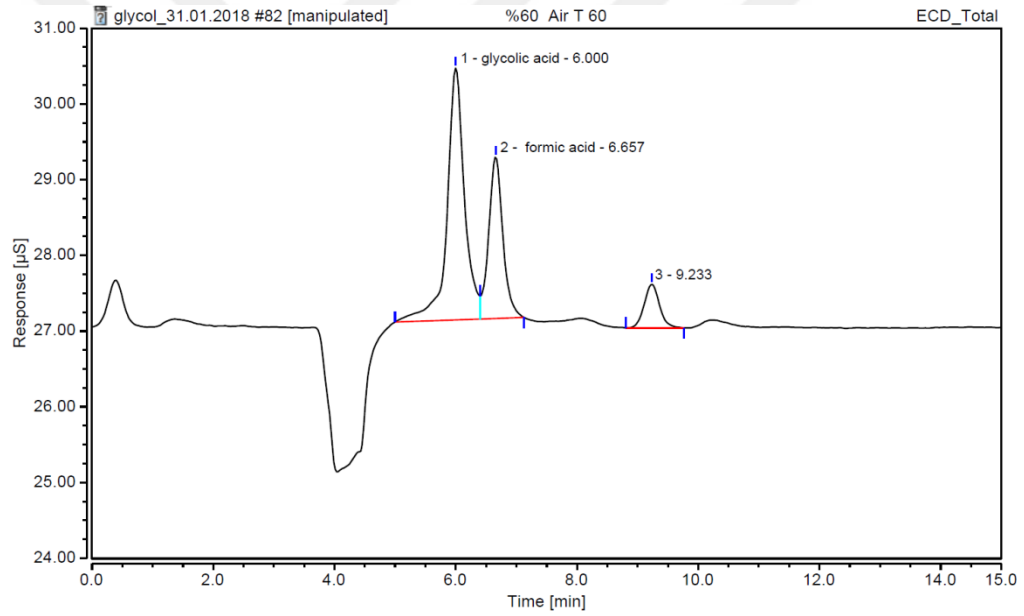
Şekil A.63 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,09$



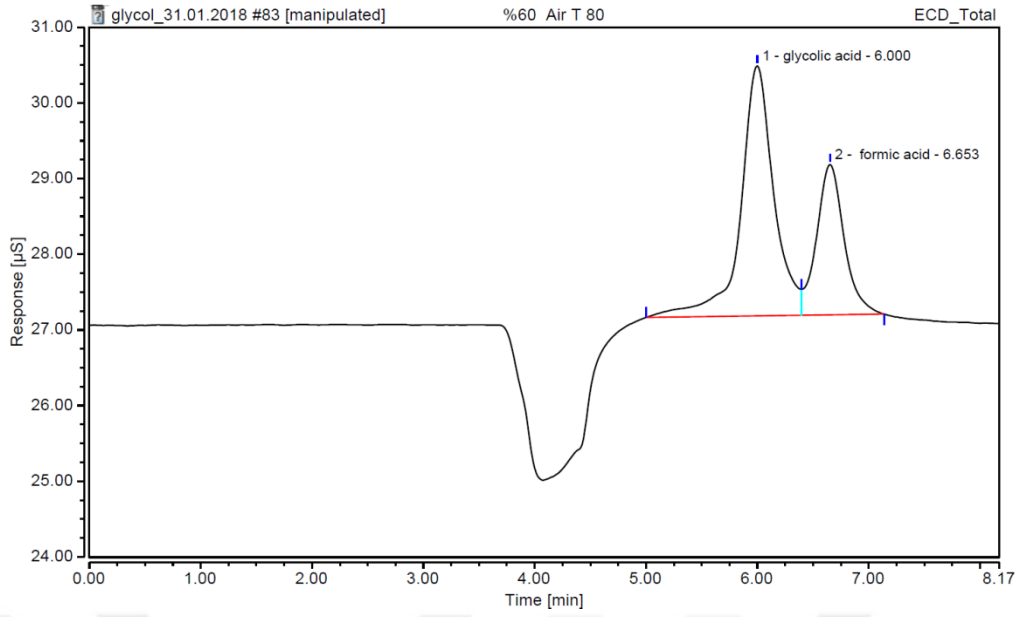
Şekil A.64 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,01$



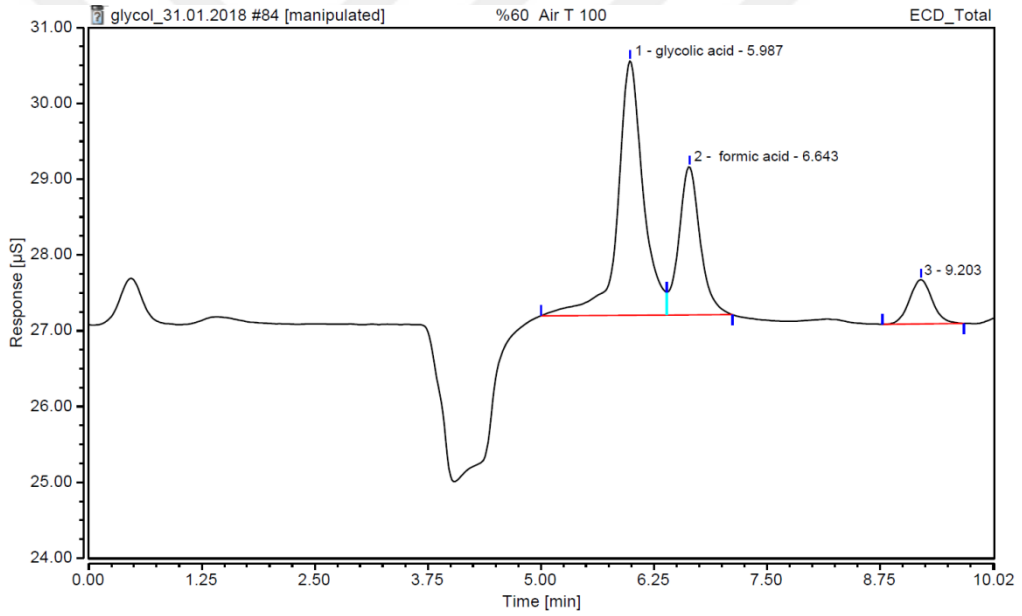
Şekil A.65 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,03$



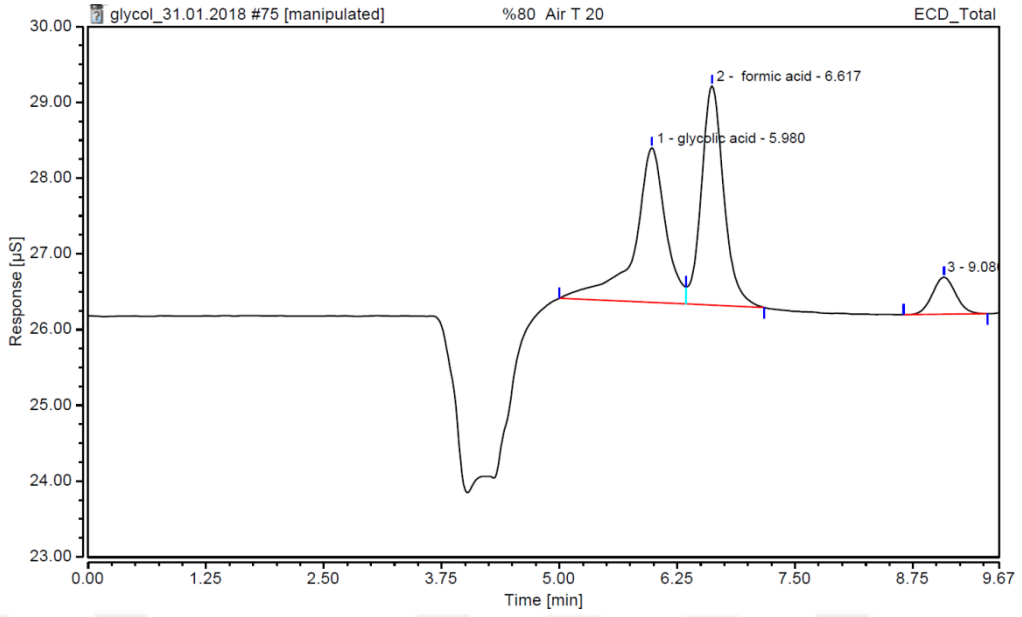
Şekil A.66 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,05$



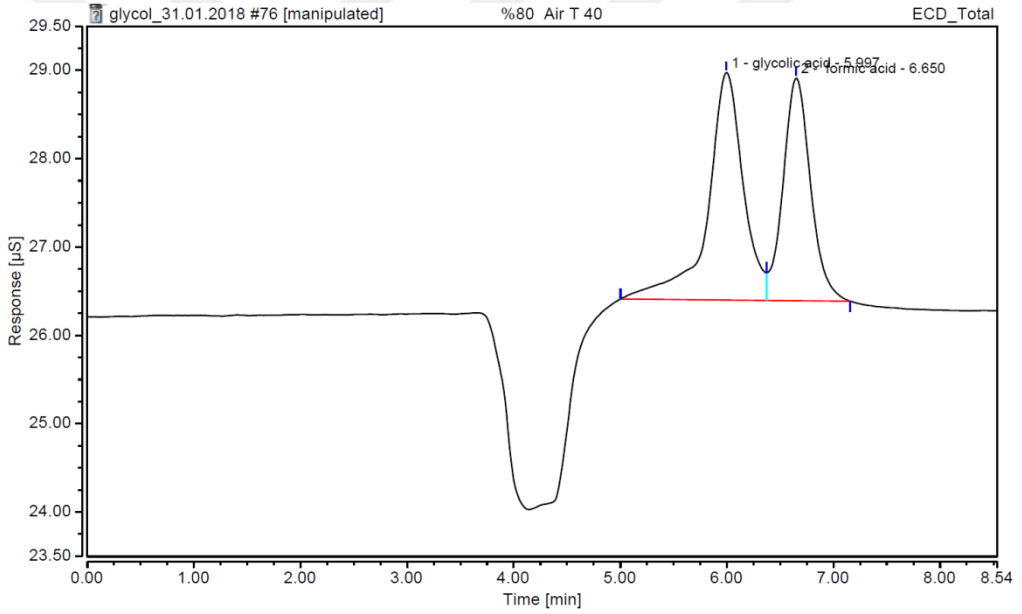
Şekil A.67 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,07$



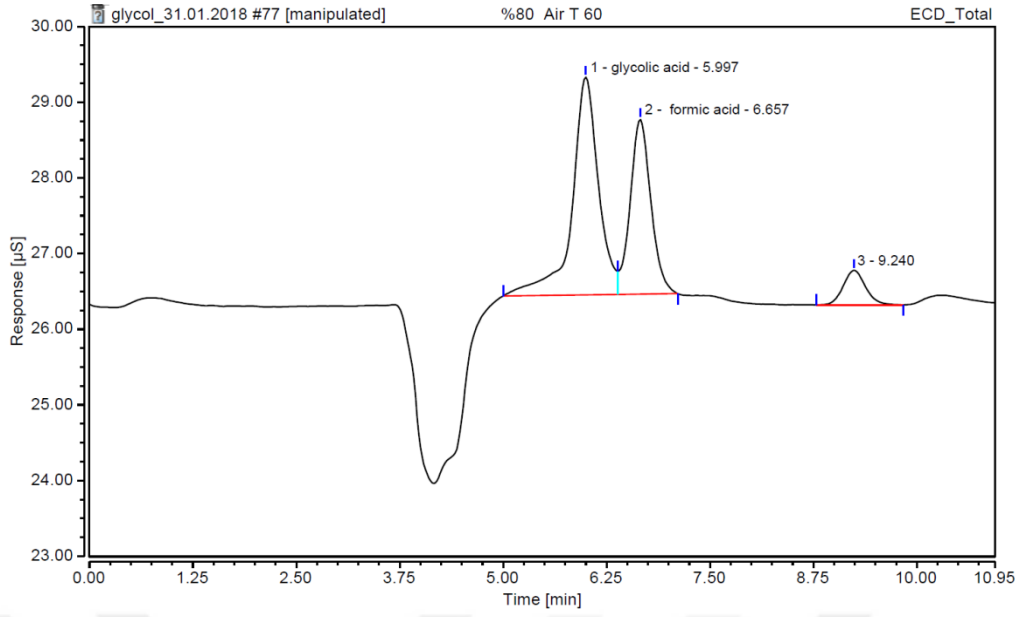
Şekil A.68 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,09$



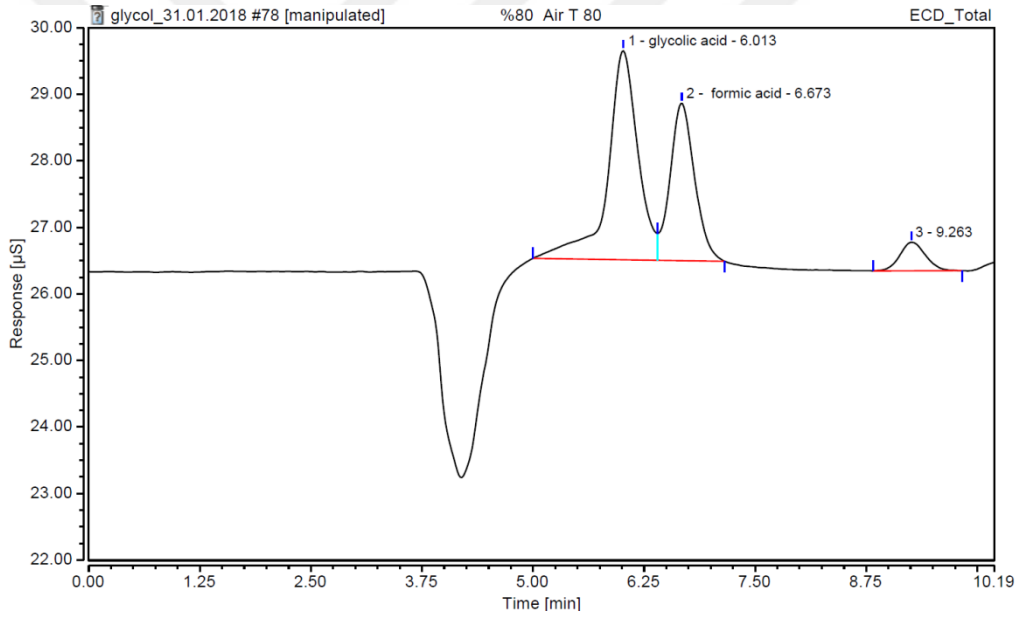
Şekil A.69 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,01$



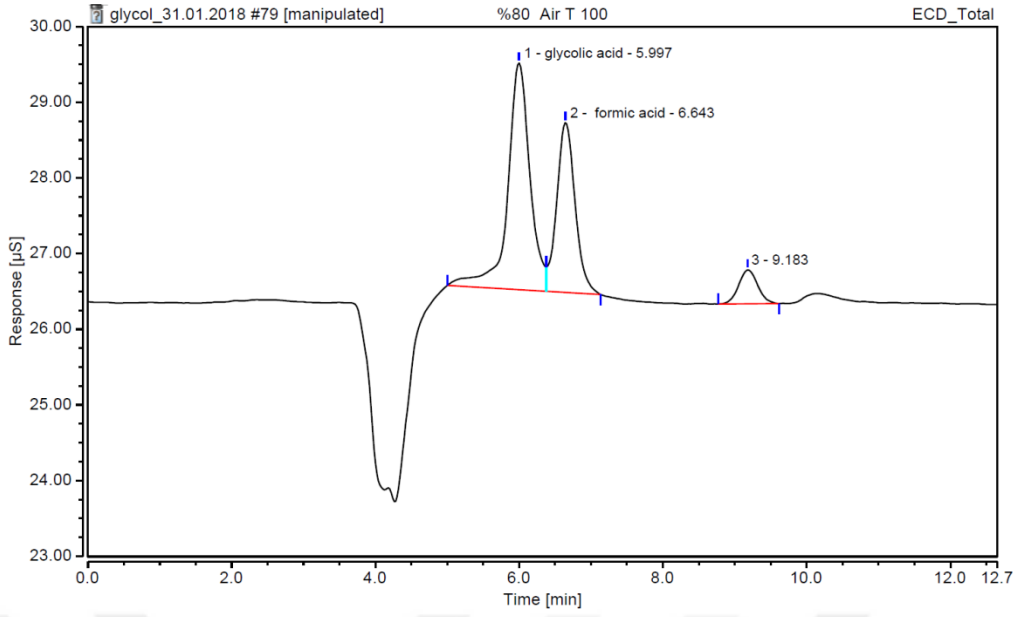
Şekil A.70 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,03$



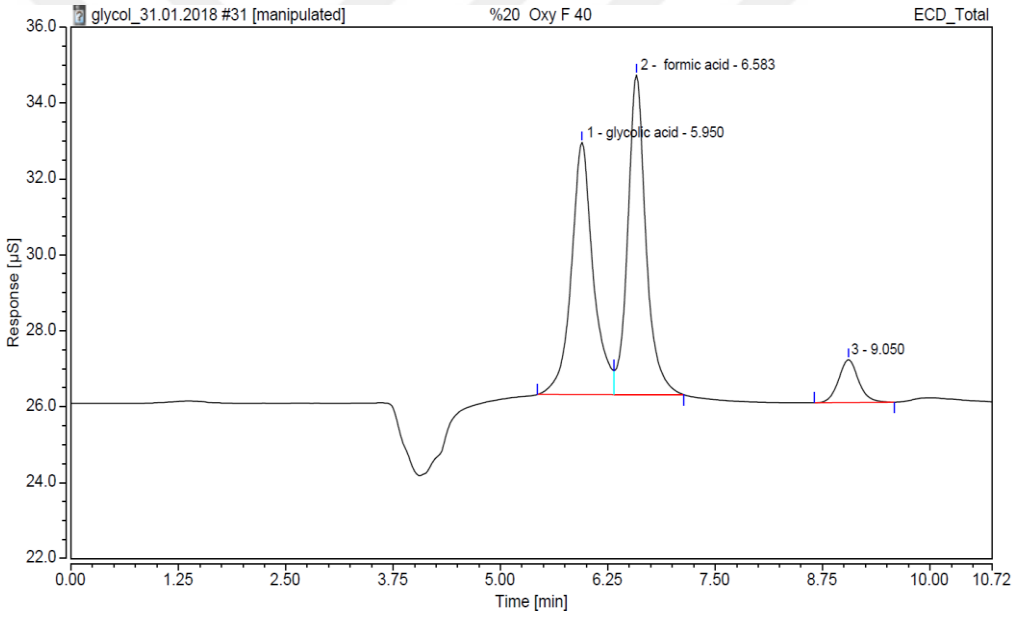
Şekil A.71 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,05$



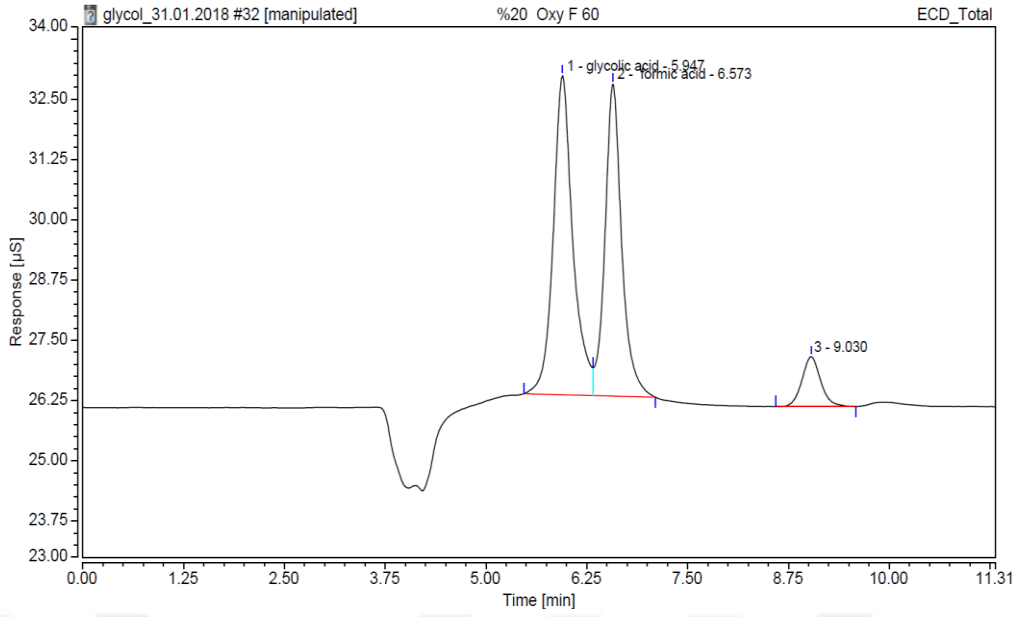
Şekil A.72 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,07$



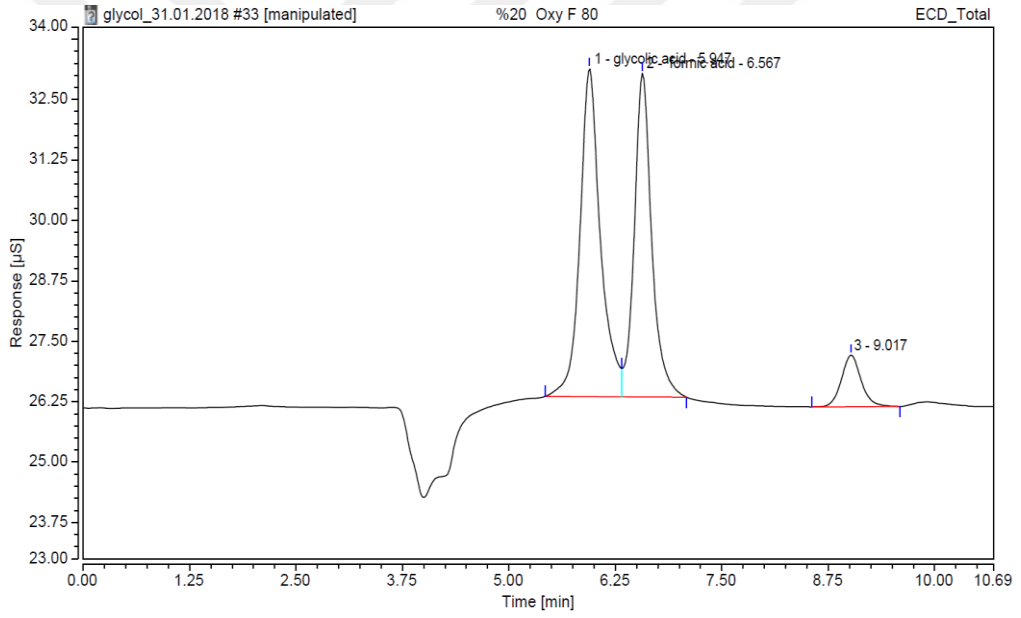
Şekil A.73 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, Taylor akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,09$



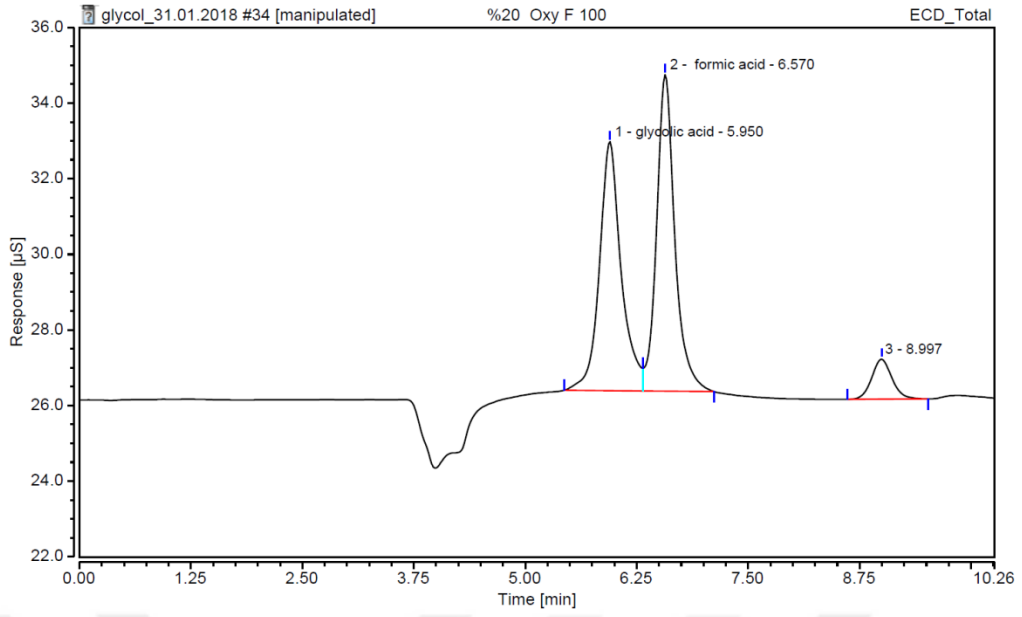
Şekil A.74 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,03$



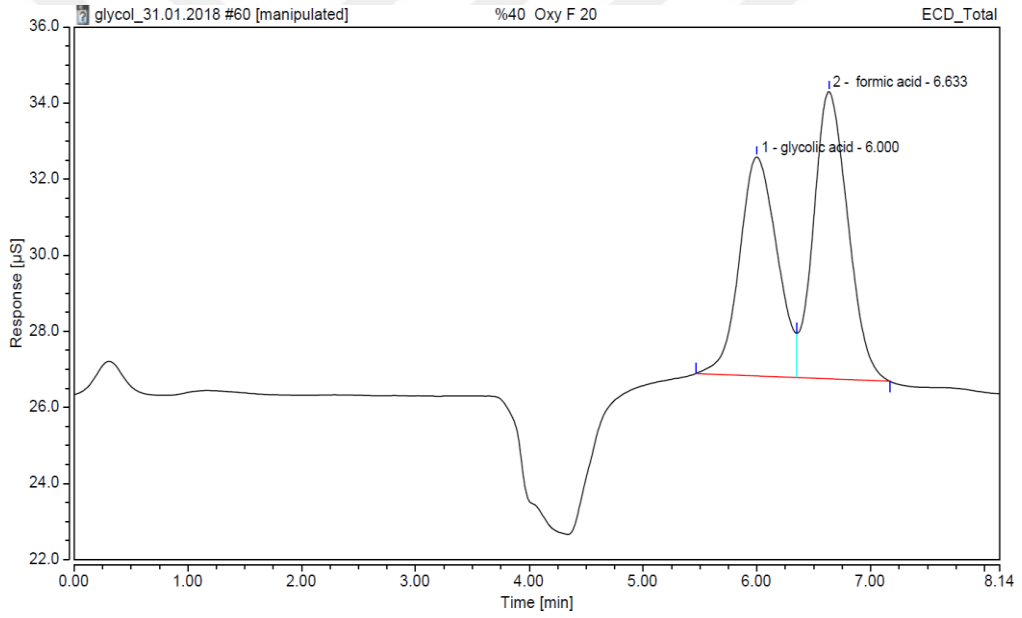
Şekil A.75 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,05$



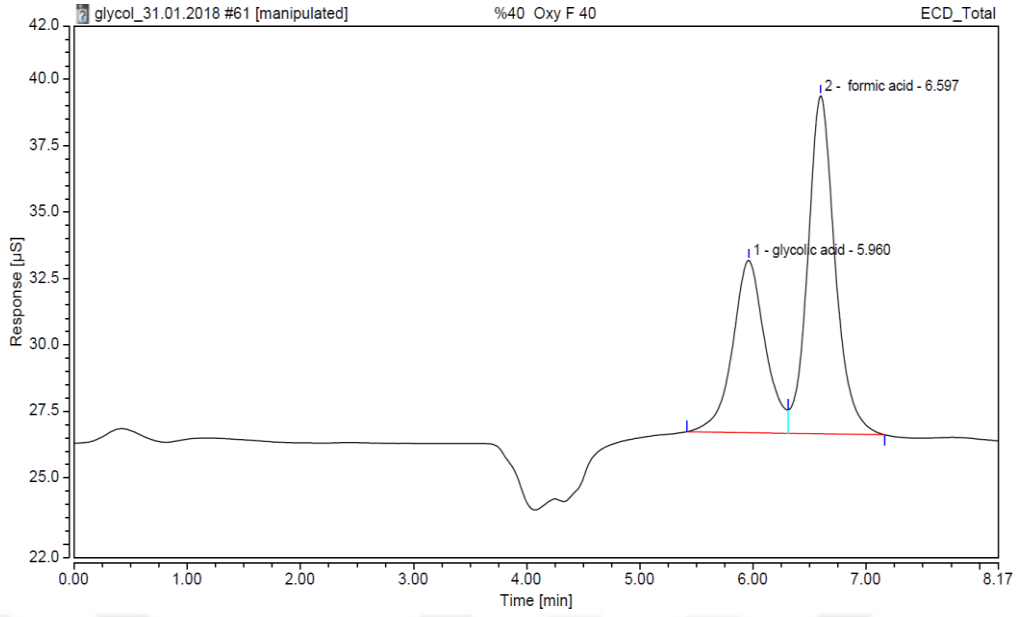
Şekil A.76 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,07$



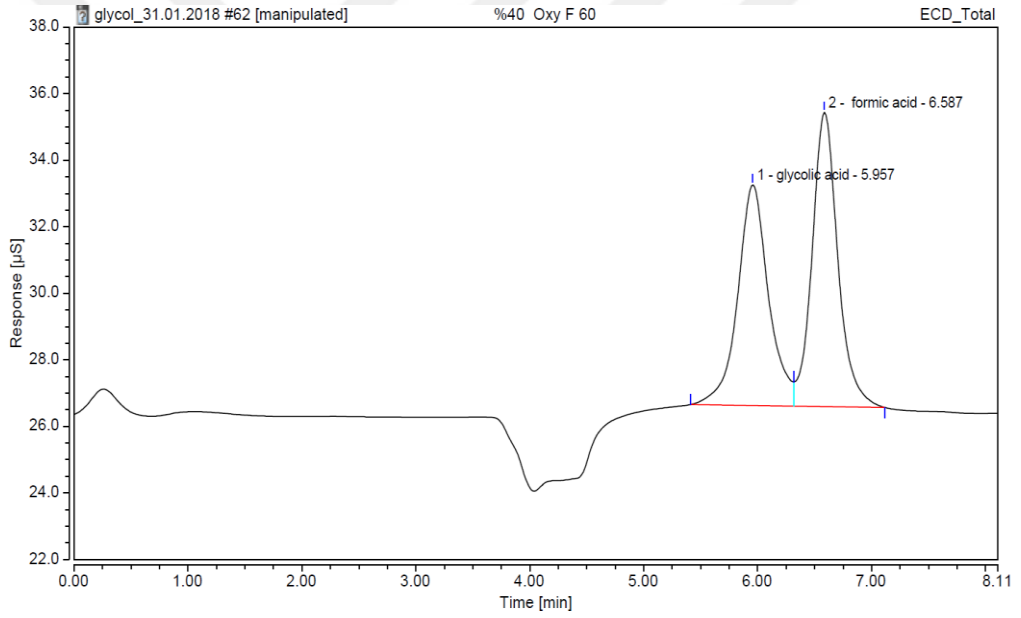
Şekil A.77 : Mini kanal reaktör, %20 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,09$



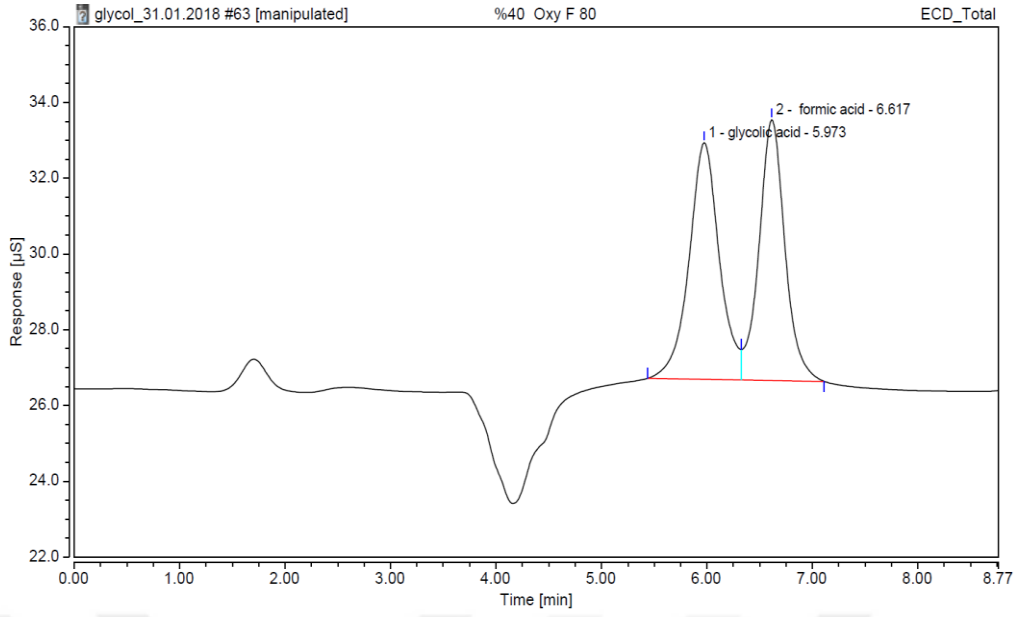
Şekil A.78 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,01$



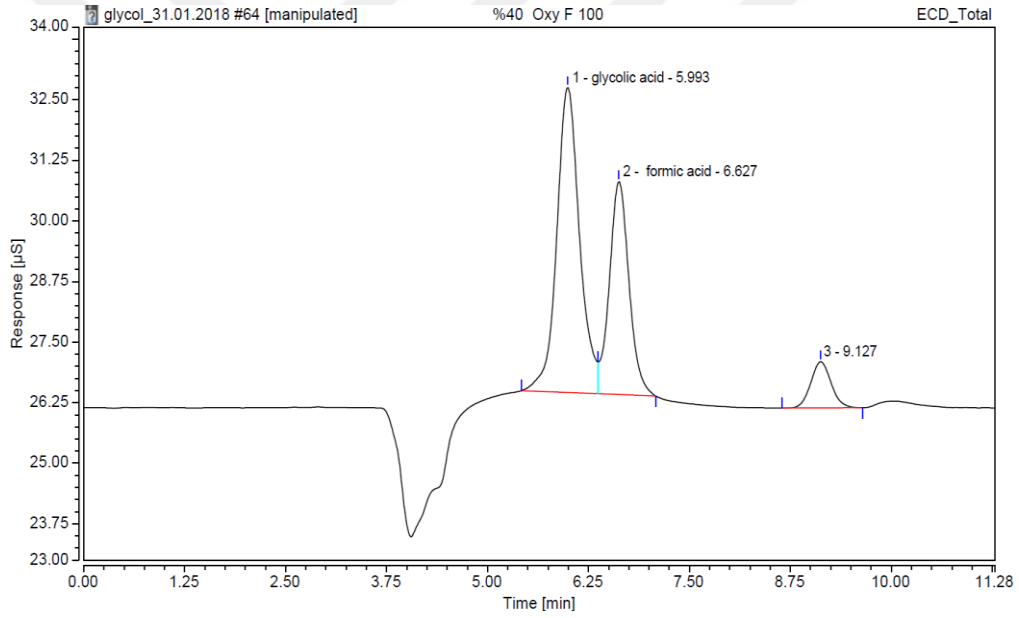
Şekil A.79 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,03$



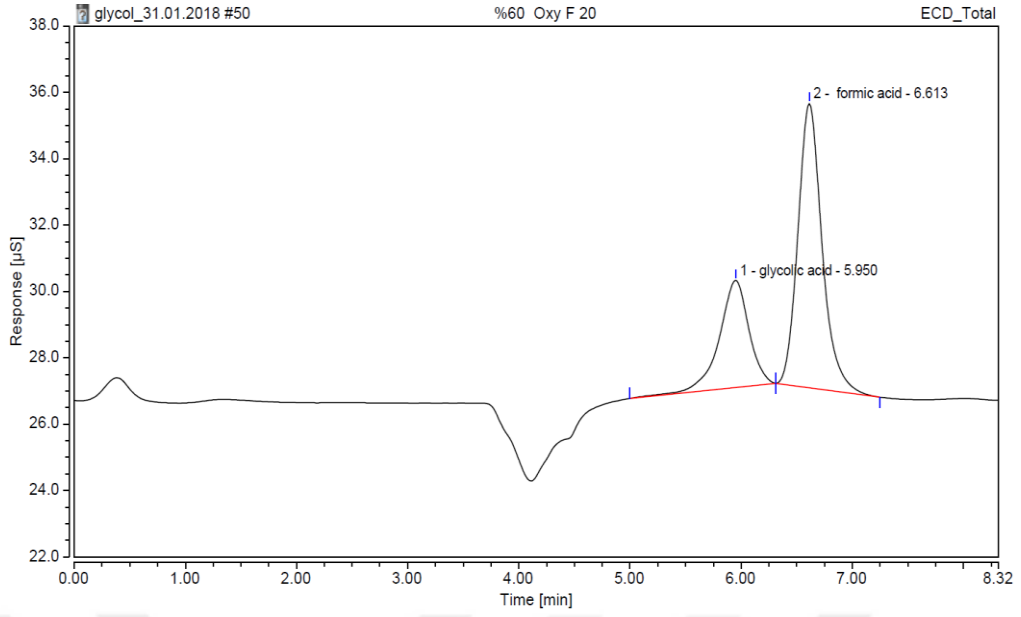
Şekil A.80 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,05$



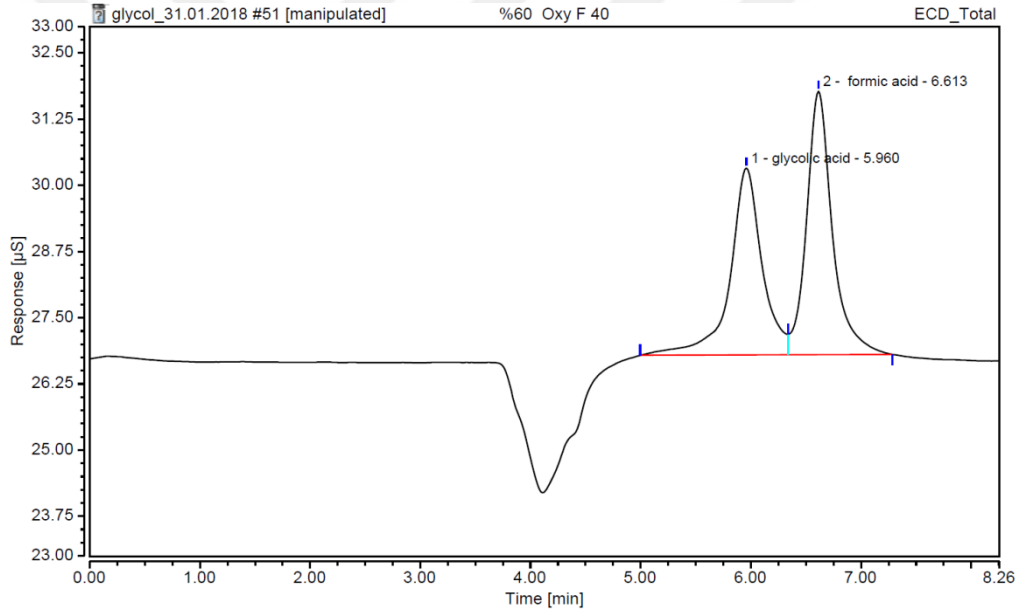
Şekil A.81 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,07$



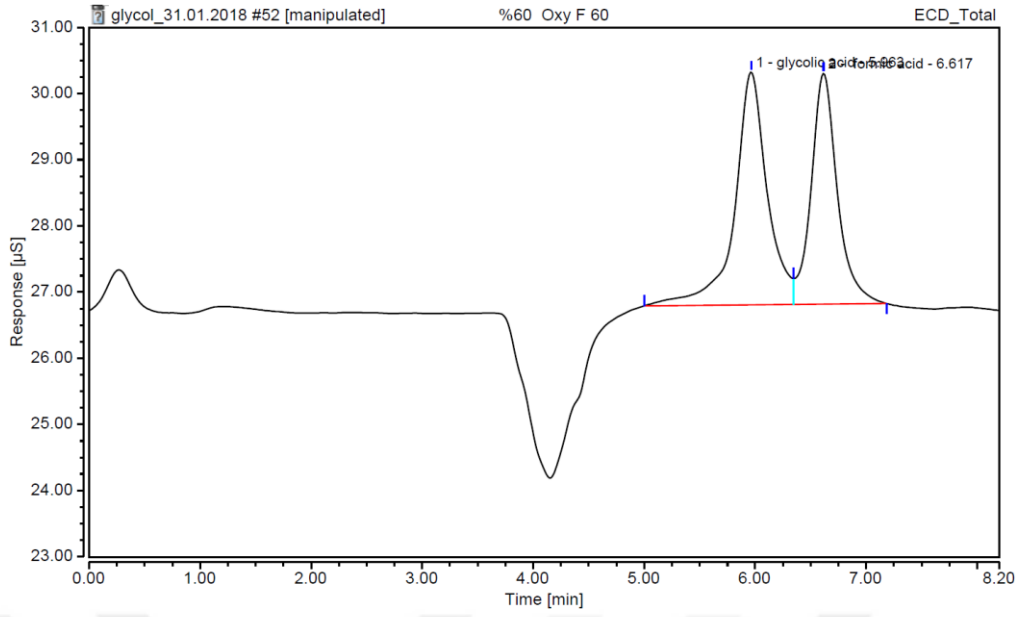
Şekil A.82 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,09$



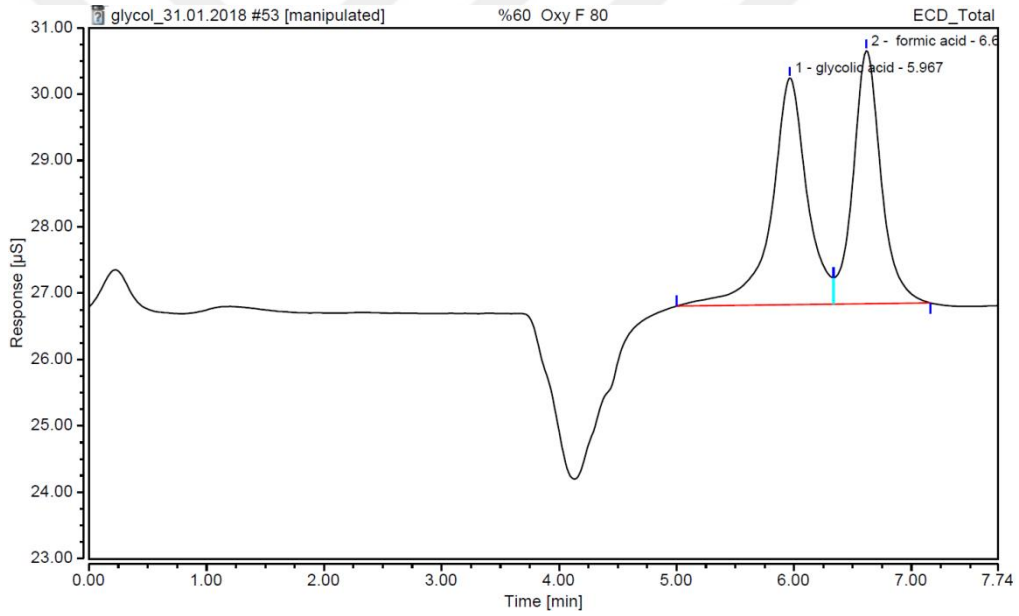
Şekil A.83 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,01$



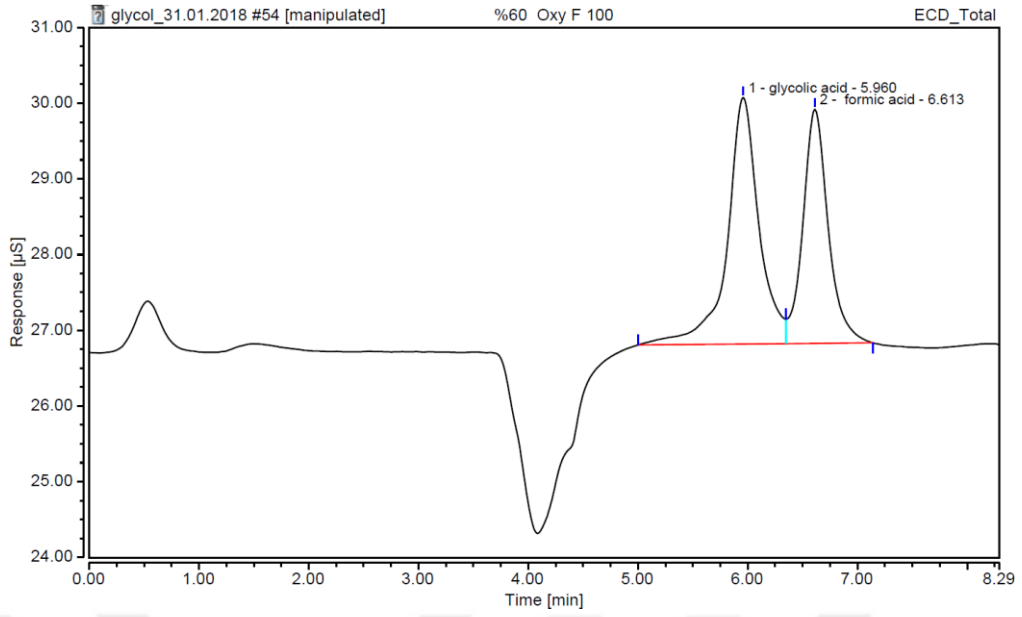
Şekil A.84 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,03$



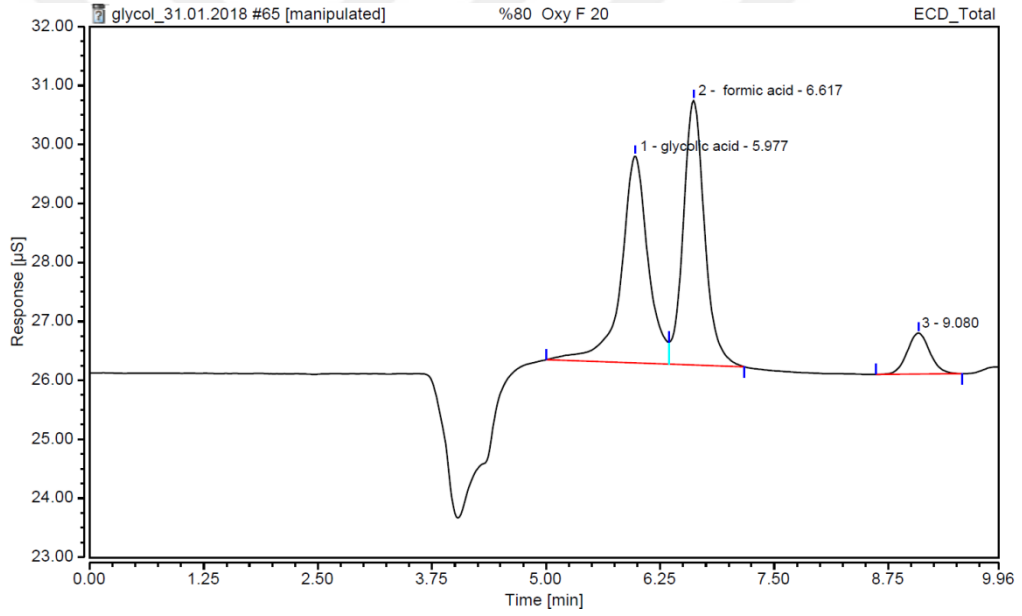
Şekil A.85 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,05$



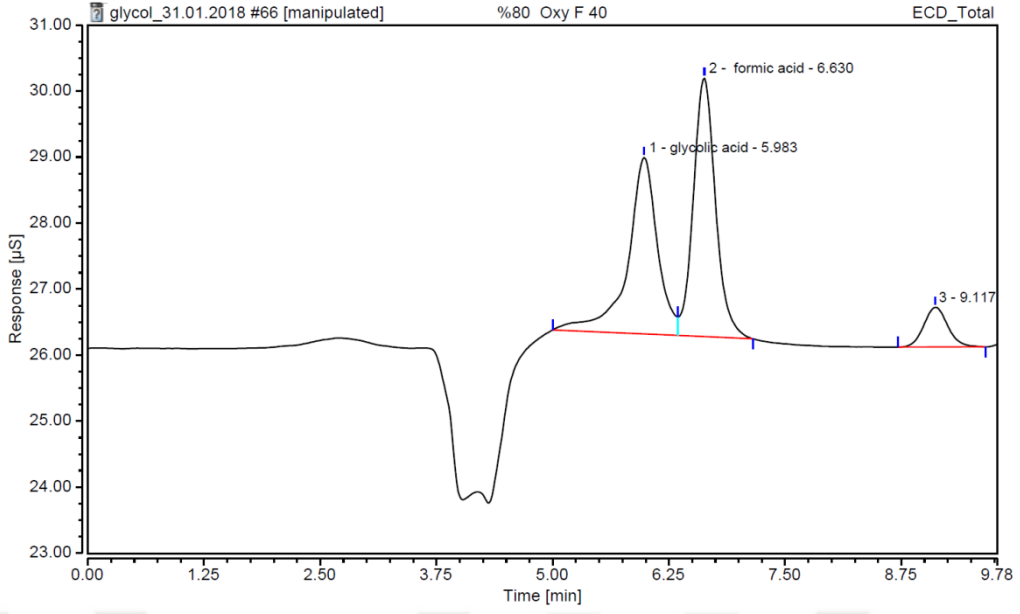
Şekil A.86 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,07$



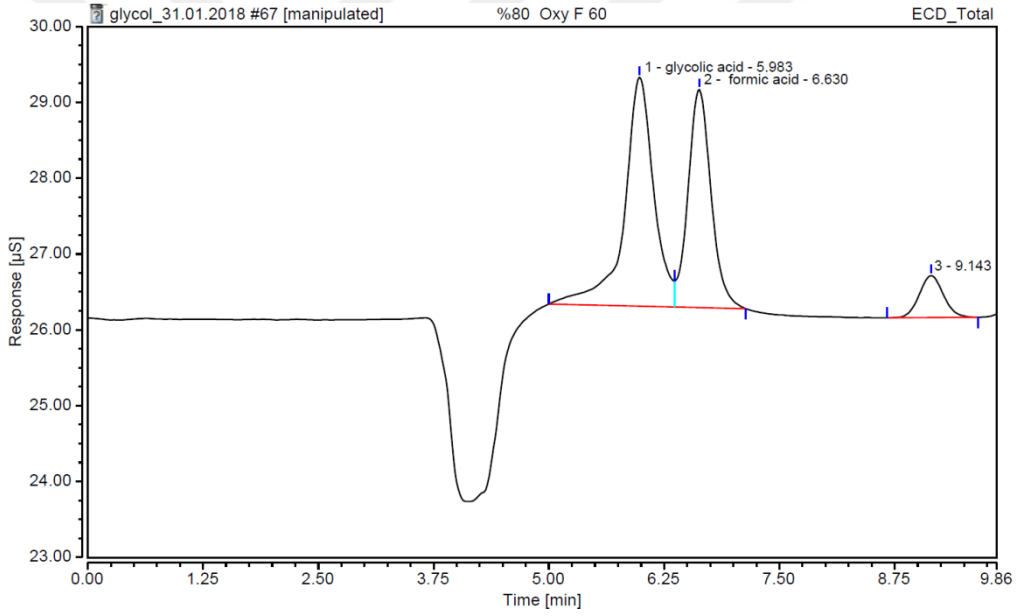
Şekil A.87 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,09$



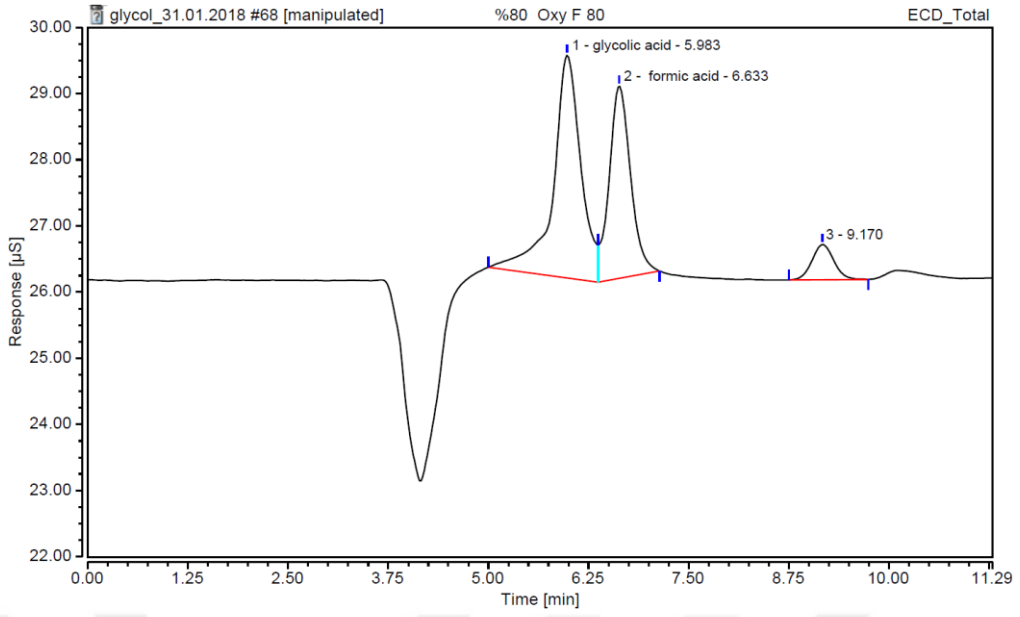
Şekil A.88 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,01$



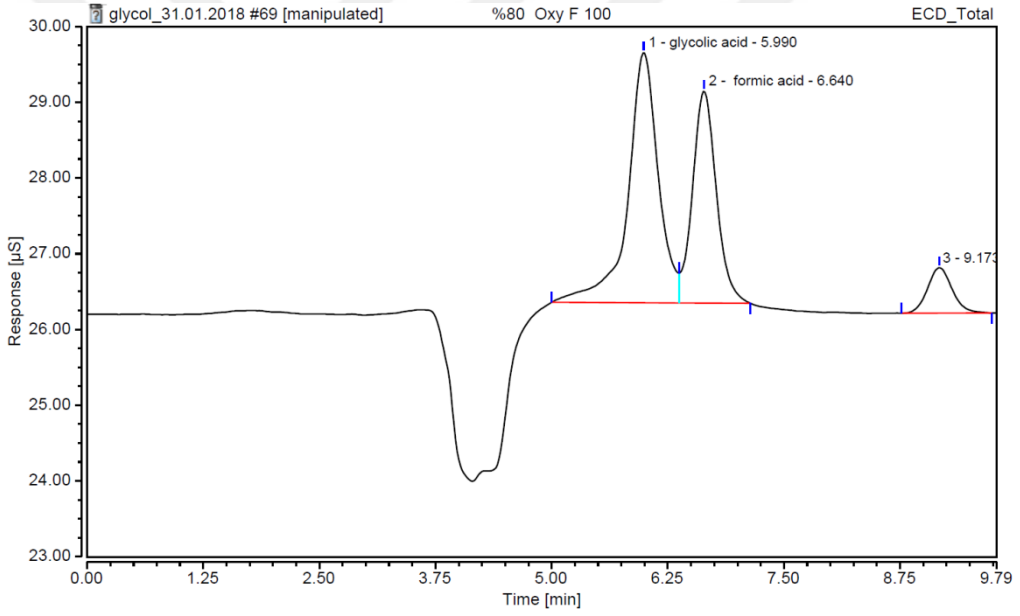
Şekil A.89 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,03$



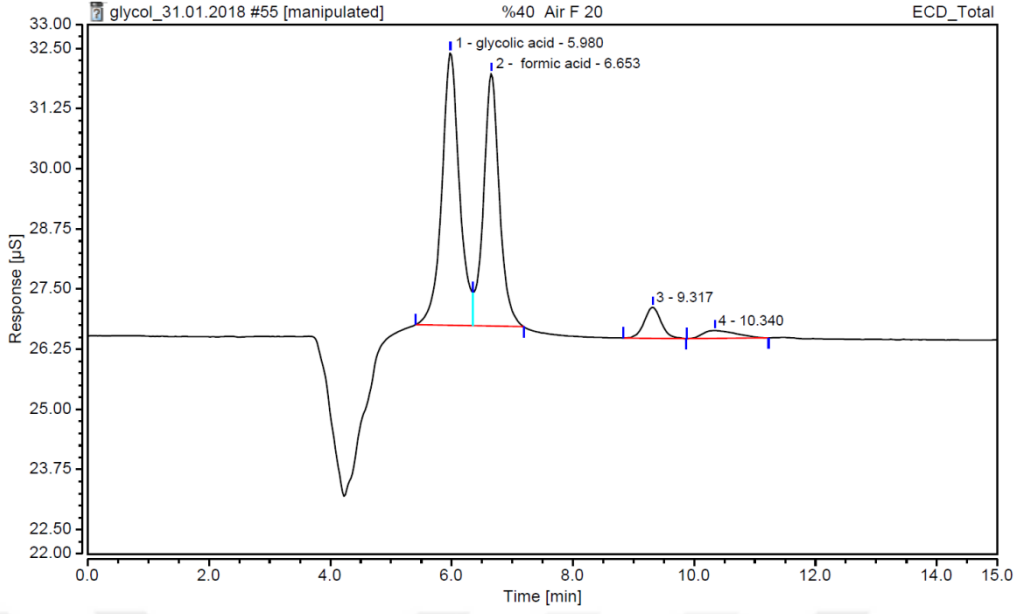
Şekil A.90 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,05$



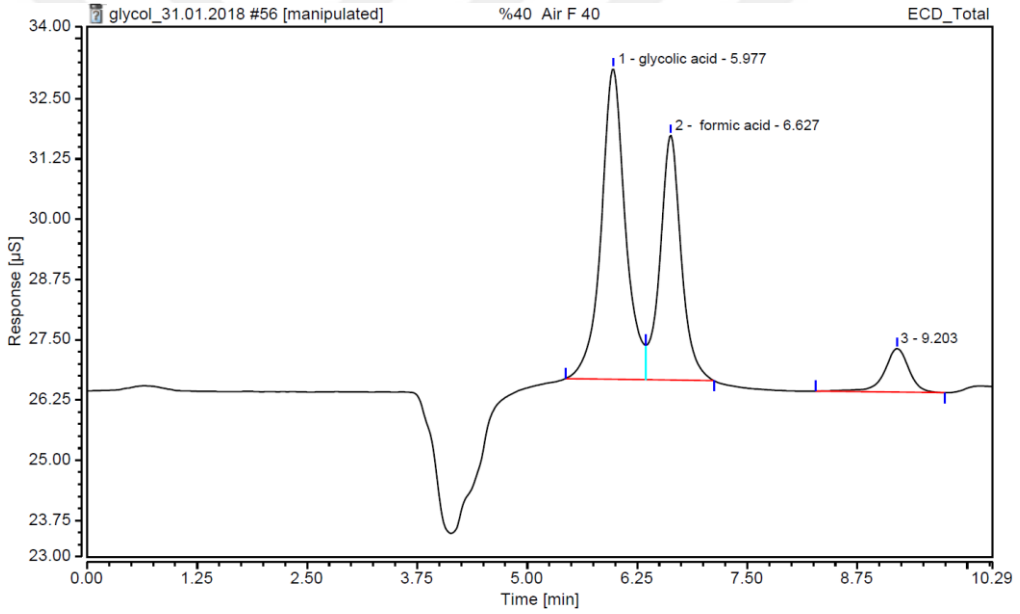
Şekil A.91 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,07$



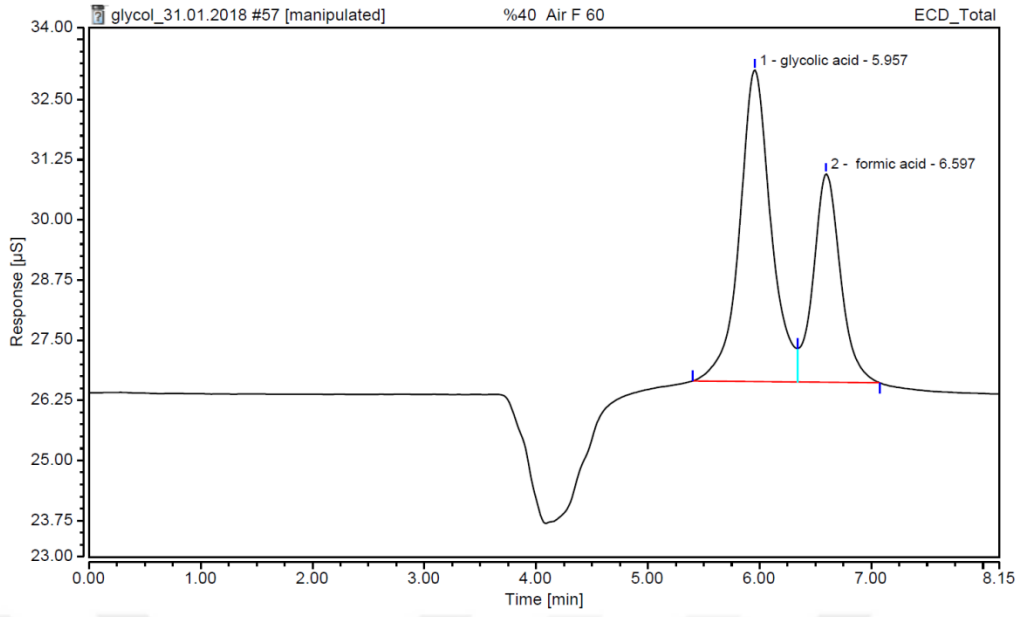
Şekil A.92 : Mini kanal reaktör, %80 gliserol, film akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,09$



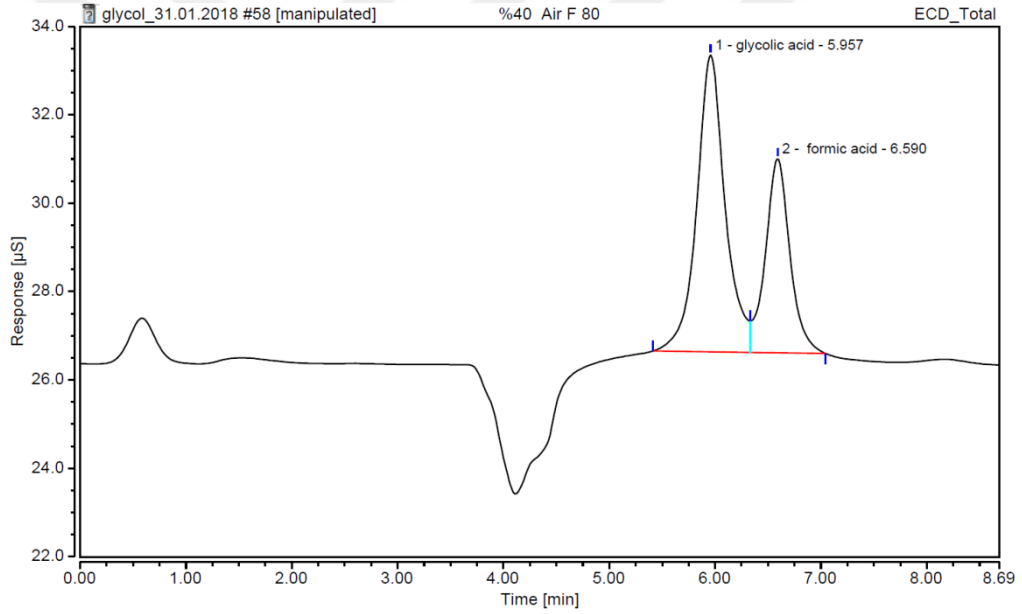
Şekil A.93 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,01$



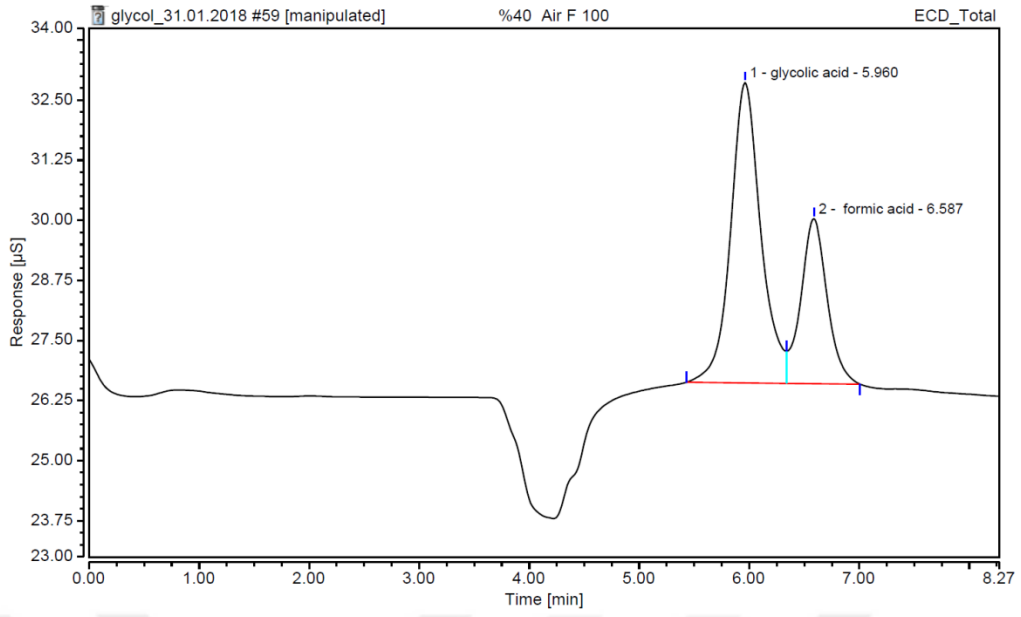
Şekil A.94 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,03$



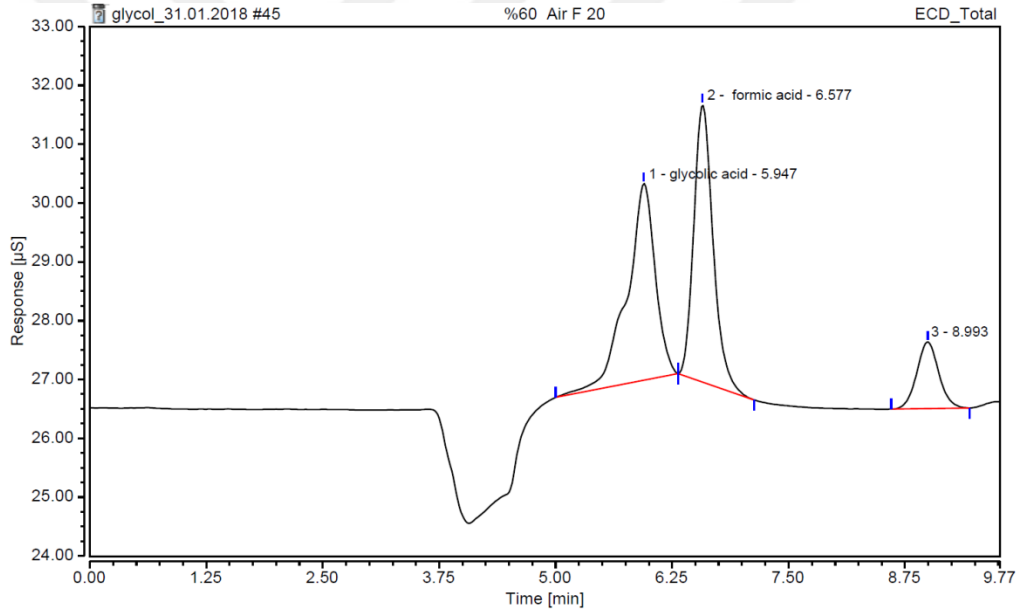
Şekil A.95 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,05$



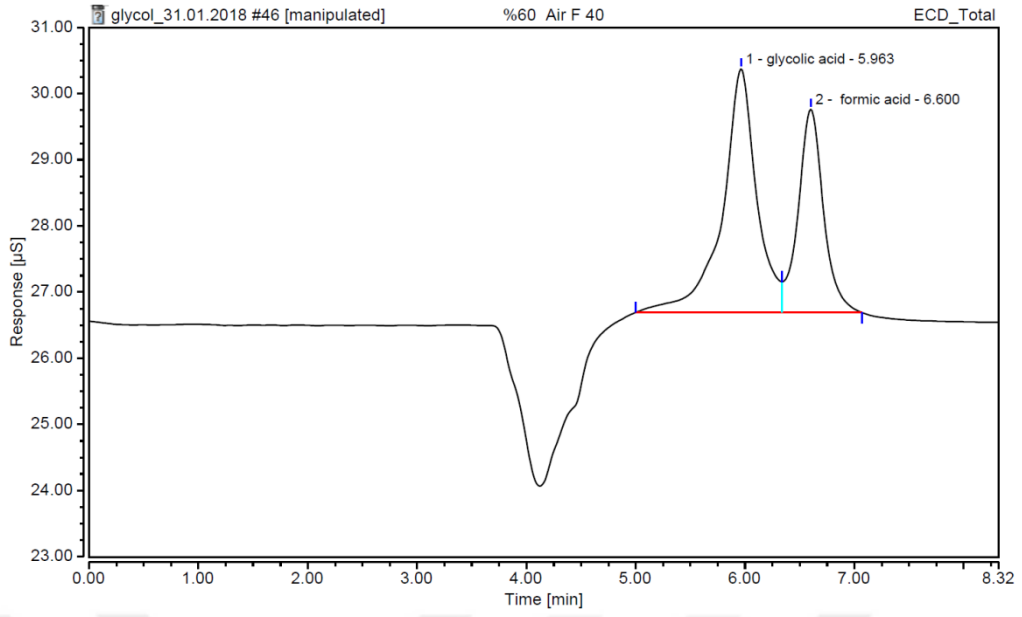
Şekil A.96 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,07$



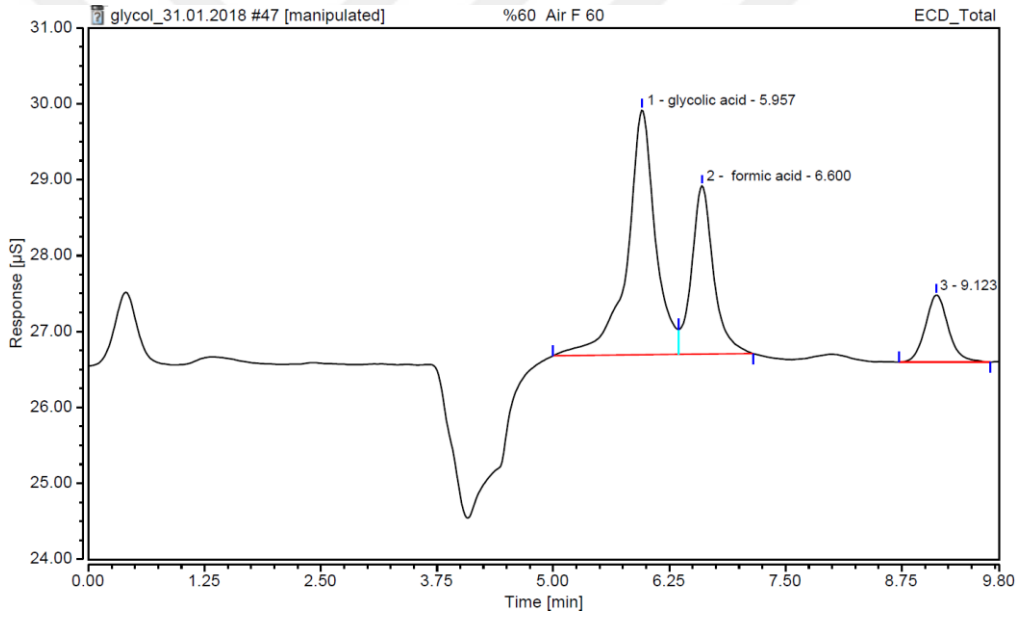
Şekil A.97 : Mini kanal reaktör, %40 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,09$



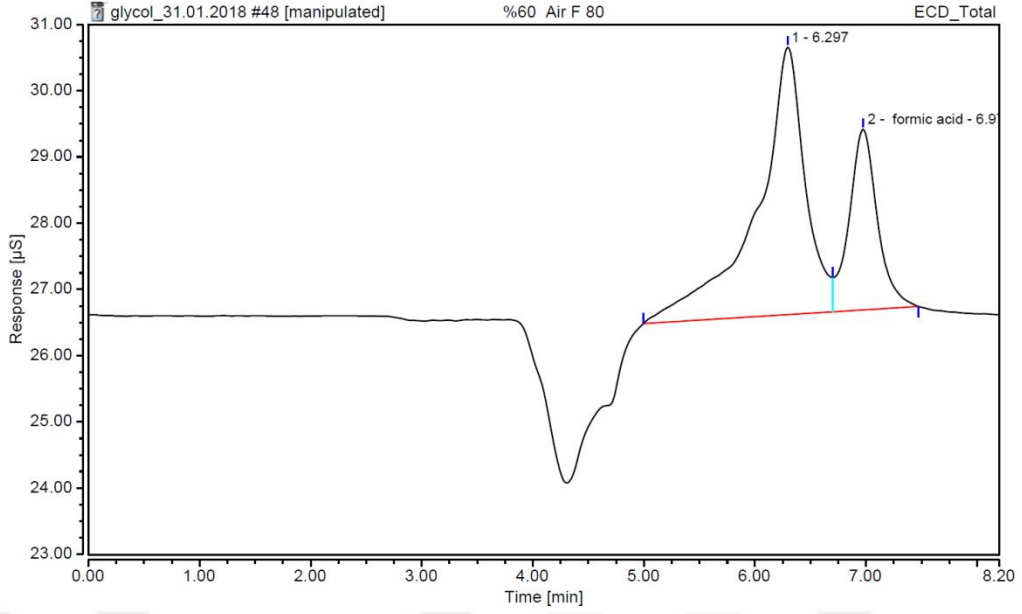
Şekil A.98 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,01$



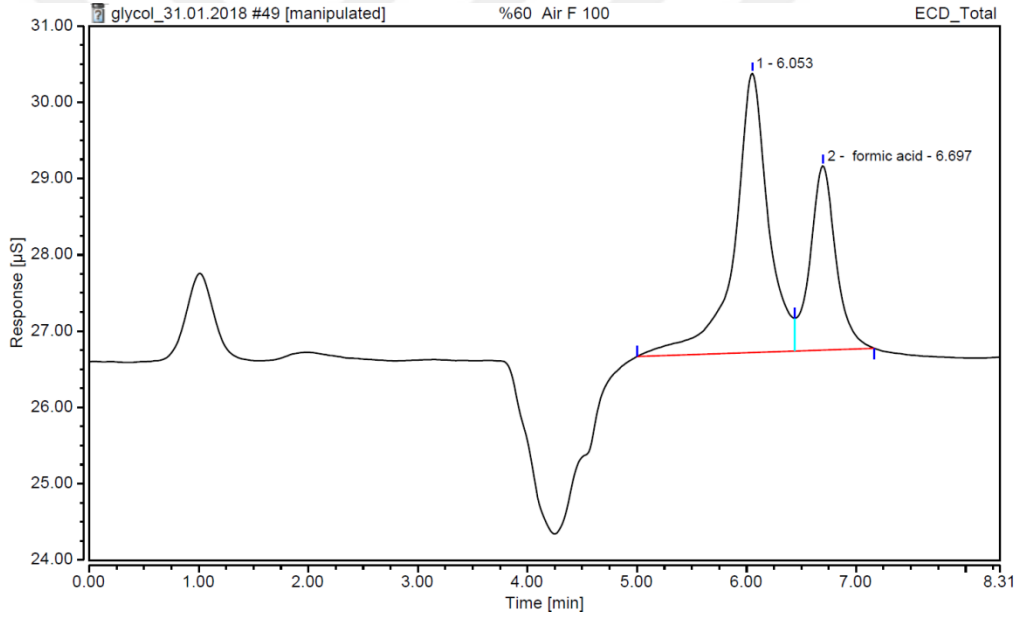
Şekil A.99 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,03$



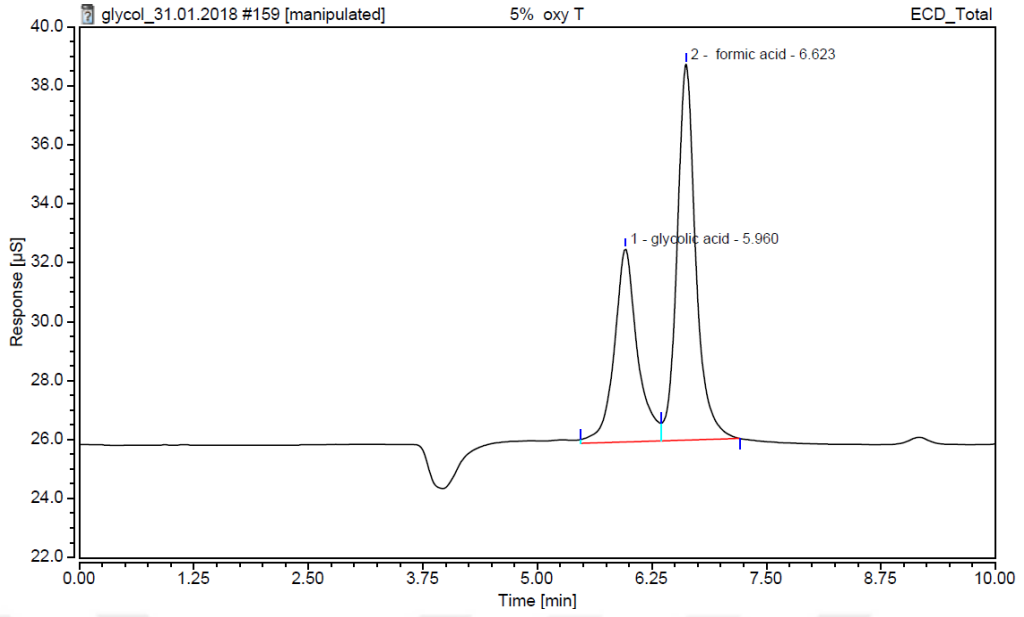
Şekil A.100 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,05$



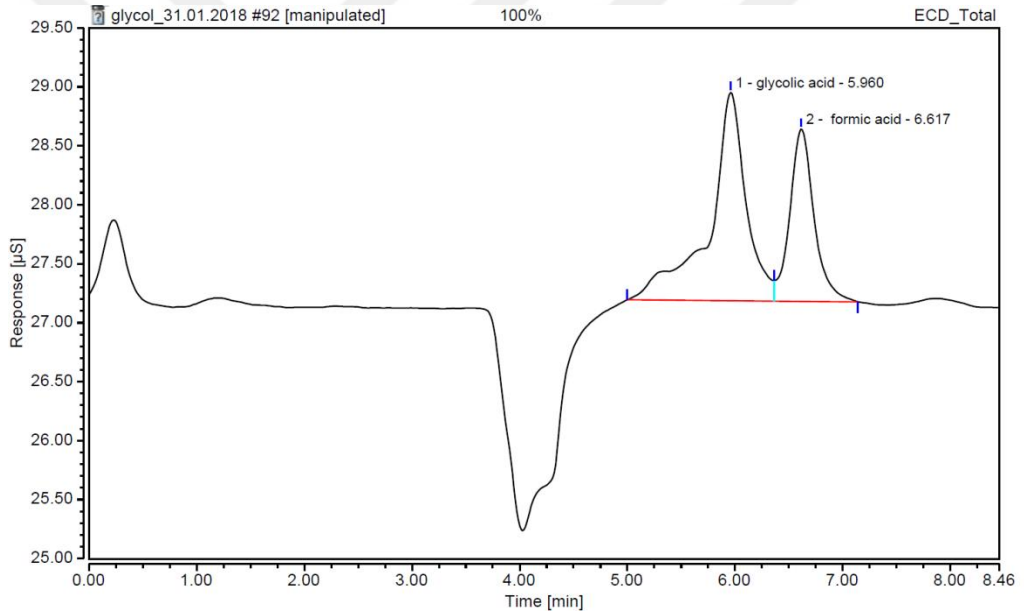
Şekil A.101 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\nu=0,07$



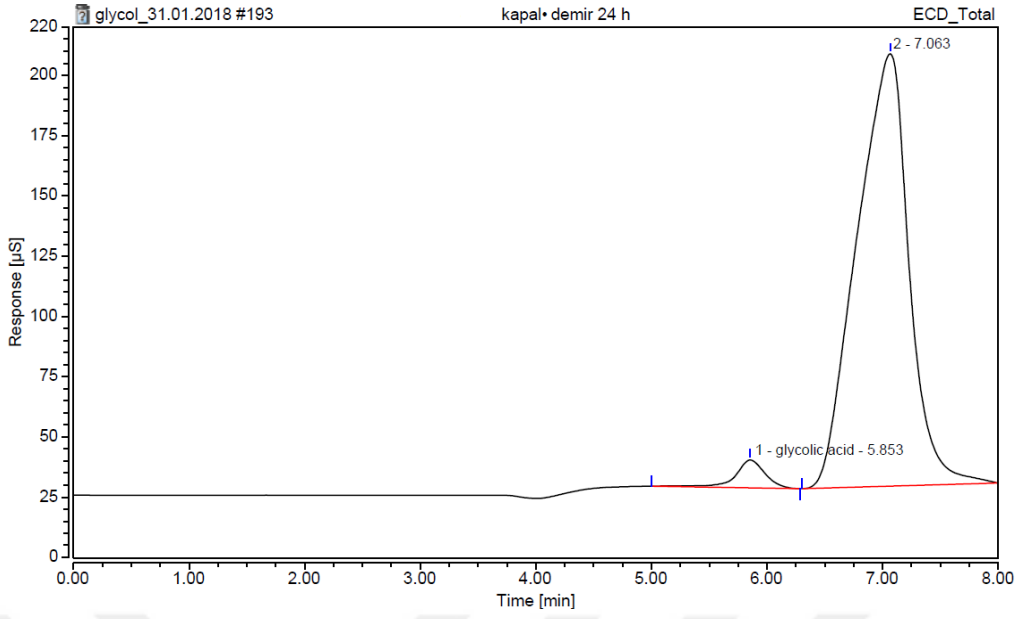
Şekil A.102 : Mini kanal reaktör, %60 gliserol, film akışı, hv, 2 g/L ZnO, $\nu=0,09$



Şekil A.103 : Mini kanal reaktör, %5 gliserol, Taylor, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,09$



Şekil A.104 : Mini kanal reaktör, %100 gliserol, Taylor akışı, O₂, 2 g/L ZnO, $\dot{v}=0,09$



Şekil A.105 : Mini kanal reaktör-kapalı devrim, %5 gliserol, Taylor akışı, oksijen, 2 g/L Fe- $\nu=0,09$

EK B : Gliserol Oksitleme Çalışmaları

Çizelge B.1 : Au katalizör ile yapılan çalışmalar

| Katalizör | Oksitleyici | Sıcaklık C | Ek | Gliserol [M] | gliserol/metal mol/mol | Zaman sa | Dönüşüm % | Seçicilik % | Ref |
|------------------------|-------------------------------|---------------|------|-----------------|---------------------------|-------------|--------------|----------------|------|
| Au/AC | O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 100 | 3 | 88 | 54,5 GLA | [87] |
| Au/C | 300 kPa O ₂ | 30 | NaOH | 0,3 | 500 | 20 | 100 | 92 GLA | [85] |
| Au/Grafit | 3 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,6 | 11 ^a | 3 | 56 | 100 C1 | [88] |
| Au-Pd | 3 atm O ₂ | 30 | NaOH | 0,3 | 500 | - | 90 | 69 GLA | [44] |
| Au/Grafit | - | 60 | | | 538 | 3 | 72 | 86 GLA | [88] |
| Au/Siyah inci | 10 bar O ₂ | 60 | NaOH | 1,5 | 3500 | 13 | 100 | 68 TA | [10] |
| Au | 300 kPa O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 500 | - | 90 | 67,6 GLA | [37] |
| (Au-Pt)/C | 3 atm O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 500 | 0,5 | 98,3 | 46,9 GA | [90] |
| Au/C | 3 atm O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 500 | - | 90 | 81,2 GLA | [50] |
| Au/Grafit | | 60 | NaOH | 0,6 | 214 | 3 | 91 | 92 GLA | [91] |
| Au/AC | 10 bar O ₂ | 60 | | 1,5 | 2460 | 1 | 30 | 43 GLA | [41] |
| Au/C | 10 bar O ₂ | 60 | NaOH | 1,5 | 2500 | 3 | 95 | 45 GLA | [92] |
| Au/Kalgon | 10 atm O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 16000 | 5 | 80 | 65 GLA | [24] |
| AuPd | 10 atm O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 50000 | 5 | 82 | 82 GLA | [64] |
| (Au-Pd)/AC | 3 atm O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 1000 | 1 | 90 | 78 GA | [93] |
| Au-Pd/TiO ₂ | 10 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,6 | 500 | 4 | 95 | 61 GLA | [33] |
| Au-Pd/C | 3 bar O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 6885,5 | - | 50 | 77,8 GLA | [62] |
| Au/Grafit | H ₂ O ₂ | 120 | NaOH | 0,3 | 500 | 4 | 100 | 56 Glikolat | [32] |
| Au | 300 kPa O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 1000 | - | 90 | 72 GLA | [45] |
| Au/TiO ₂ | 10 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 8000 | 2,4 | 83 | 61 GLA | [23] |

Çizelge B.1 devamı

| | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|---------------------------|-----|--------------------------------|----------------|-----------------------|-----|------|----------|-------|
| Au/TiO ₂ | 6 atm O ₂ | 60 | NaOH | 1 | 980 | 5 | 91 | 38GLA | [29] |
| Au-Pt/TiO ₂ | 1 atm O ₂ | 90 | NaOH | 0,22 | 2,5x10 ^{-3c} | - | 30 | 85,6 LA | [94] |
| Au/C | 6 bar O ₂ | 60 | NaOH | 1 | 980 | 5 | 97 | 25 GLA | [67] |
| Au/TiO ₂ | 11 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 8000 | 0,5 | 33 | 64 GLA | [12] |
| Au/MgAl ₂ O ₄ | 3 bar O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 1000 | - | 50 | 61 GLA | [42] |
| AuPd/TiO ₂ | 3 atm O ₂ | 50 | NaOH | 0,6 | 200 ^b | 8 | 99 | 55 TA | [95] |
| Au/TiO ₂ | 11 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 8000 | 3 | 90 | 70 GLA | [96] |
| AuPt/MgO | 300 kPa O ₂ | 23 | | 0,3 | 500 | 24 | 42,5 | 85 GLA | [97] |
| Au/MWCNT | 3 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 0.42 ^a | 2,5 | 100 | 60 DHA | [36] |
| Au | 3 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 0.42 ^a | 3 | 100 | 60 GLA | [98] |
| Au/AC | 6 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 0.42 ^a | 2 | 100 | 63 GLA | [99] |
| Au/HT | | 100 | NaOH | 0,1 | 20 ^a | 72 | 78 | 53 GA | [46] |
| Au | | 80 | K ₂ CO ₃ | 0,1 | 0,5 ^c | 24 | 100 | 29 GLA | [100] |
| Au/Fe ₂ O ₃ | 0,3 MPa O ₂ | 150 | | | 250 | 24 | 78 | 70 C2 | [101] |
| Au/MWCNT | 3 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 0.42 ^a | 2 | 93 | 60 DHA | [102] |
| Au/C kserojel | 3 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 0.42 ^a | 5 | 90 | 48 GLA | [56] |
| Au/MWCNT | 3 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 0.42 ^a | 4 | 74 | 51 GLA | [103] |
| Au/TiO ₂ | 11 bar O ₂ | 60 | | 0,3 | 8000 | 3 | 85 | 69 GLA | [104] |
| Au-Pd/MgAlOksit | 0,2 MPa O ₂ | 50 | NaOH | 0,2 | 2000 | 2 | 98,2 | 43 GLA | [105] |
| Au/CNS | 5 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 3500 | 6 | 77,8 | 50,2 GLA | [49] |
| Au/CNFs | 304 kPa of O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 1000 | 1 | 91 | 58 GLA | [47] |
| AuPd/TiO ₂ | 2,5 MPa O ₂ | 160 | AlCl ₃ | 5 ^c | 2500 | 2 | 100 | 47,6 LA | [106] |
| Au/CeO ₂ | 0,15 L/dk O ₂ | 90 | NaOH | - | - | - | 98 | 83 LA | [107] |

Çizelge B.1 devamı

| | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|-----|------|------|--------------------|-----|------|-----------------|-------|
| Au/γ-Al ₂ O ₃ | 8,5 bar O ₂ | 90 | NaOH | 1,1 | 0,5 ^d | 1 | 100 | 60 C3 | [55] |
| Au-Pt/nCeO ₂ | 5 bar O ₂ | 100 | NaOH | 0,17 | 680 | 0,5 | 99 | 80 LA | [108] |
| Au/HY | 0.3 MPa, O ₂ | 60 | NaOH | - | 150 | 9 | 98 | 80 TA | [54] |
| Au/Poli(üre- formaldehit) | 5 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 3500 | 1 | 40 | 36,9 GLA | [109] |
| Au/Al ₂ O ₃ | 5 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 3500 | 2,5 | 99 | 60 GLA | [43] |
| Au-Pd-Pt | 3 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 2728 | 4 | 100 | 74,1 GLA | [40] |
| Au/TiO ₂ | 10 mL/dk Hava | 60 | NaOH | 0,5 | 0,394 ^d | 24 | 47 | 65 DHA | [110] |
| Au/CuO | 20 bar O ₂ | 50 | - | 0,1 | 20 | 3 | 100 | 79,8 DHA | [30] |
| Au-Pd | 1 MPa O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 5 ^a | - | 88,5 | 85,8 GLA +TA | [111] |
| Au-Pd/TiO ₂ | 1 MPa O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 5 ^a | 1 | | ~63 GLA | [28] |
| Au/SiO ₂ | H ₂ O ₂ | 80 | - | 0,2 | 2 ^a | 24 | 100 | 90 AA | [112] |
| Au | 5 bar O ₂ | 100 | NaOH | 0,3 | 3500 | 3 | 90 | 90 FA | [113] |
| Au-Nb ₂ O ₅ | 6 bar O ₂ | 90 | NaOH | 0,1 | 0,05 ^d | 5 | 93 | 35 GLA | [114] |
| Au/TiO ₂ | 1 atm Hava | 60 | CaO | 0,5 | - | 4 | 9 | 60 GLA | [115] |
| AuPt/H-mordenit | 3 atm O ₂ | 80 | - | 0,3 | 500 | 16 | 30 | 46 GAD | [57] |
| AuPd/TiO ₂ | 3 atm O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 1000 | - | 90 | 79 GLA | [116] |
| AuRuCZ | 300 kPa O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 1000 | 2 | 100 | 64 GLA | [35] |
| Au/TiO ₂ | 300kPa O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 1000 | - | 90 | 78 gliserat | [117] |
| Au-Pt/HT | 300 kPa O ₂ | 60 | - | 0,3 | 1000 | 4 | 64 | 69 GLA | [58] |
| Au/MgO-Al ₂ O ₃ | 1.0 MPa O ₂ | 80 | - | 0,1 | 315 | 0,5 | 13,8 | 67,3 DHA | [59] |
| Au/CZ | 3 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 4,7 ^a | 5 | 100 | 55 GLA | [118] |
| AuPt/LaCrO ₃ | 3 bar O ₂ | 80 | NaOH | 0,3 | 1000 | 6 | 95 | 85 LA | [119] |

Çizelge B.1 devamı

| | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|------------------------|----|------|-----|-------------------|---|------|----------|-------|
| Au/C | 3 atm O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 4137 | 6 | 95,1 | 67,1 GLA | [120] |
| Au/Al ₂ O ₃ | 5 bar O ₂ | 80 | NaOH | 0,3 | - | 2 | 100 | 65,7GLA | [121] |
| AuPt | 150 kPa O ₂ | 30 | NaOH | - | 700 | 8 | 100 | 60 GLA | [122] |
| AuCu-ZnO | 6 bar O ₂ | 60 | NaOH | 1 | 0,05 ^d | 5 | 95 | 59 GLA | [123] |
| AuPd/Al ₂ O ₃ | 3 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 385 | 3 | 100 | 53 GLA | [124] |
| AuPd/C+Mg(OH) ₂ | 3 bar O ₂ | 60 | - | 0,3 | 690 | 4 | 38 | 60 GLA | [125] |

a=gliserol/kataliz mol/mol, b=g/L, c=mmol, d=g

Çizelge B.2 : Pt katalizör ile yapılan çalışmalar

| Katalizör | Oksitleyici | Sıcaklık C | Ek | Gliserol [M] | gliserol/metal mol/mol | Zaman sa | Dönüşüm % | Seçicilik % | Ref |
|------------|--------------------------|---------------|------|------------------|---------------------------|-------------|--------------|----------------|-------|
| Pt/AC | O ₂ | 60 | NaOH | 0,6 | 538 | 3 | 56 | 100 GLA | [60] |
| Pt/C | 150 mL/dk O ₂ | 60 | - | 0,1 ^a | 10 ^b | 6 | 50 | 47,4 GLA | [51] |
| Pt/C | 3 atm O ₂ | 80 | - | 0,3 | 500 | 6 | 88,6 | 65,5 GA+TA | [68] |
| Pt/MWNT | 150 mL/dk O ₂ | 60 | - | 0,1 ^a | 455 | 6 | 79,7 | 70,5 GLA | [126] |
| Pt-Bi | 300 mL/dk O ₂ | 40 | - | 0,12 | 2 ^c | - | 50 | 44 DHA | [21] |
| Pt/AC | 3 atm O ₂ | 100 | - | 0,3 | 500 | 2 | 78 | 45 GLA | [65] |
| Pt-Bi | 400 sccm O ₂ | 70 | - | 1 | 28,5 ^b | - | - | 48,1 DHA | [127] |
| Pt-Cu/C | 150 mL/dk O ₂ | 60 | - | 0,1 ^a | 10 ^b | 6 | 86,2 | 70,8 GLA | [128] |
| Pt-Bi/C | 150 mL/dk O ₂ | 60 | - | 0,1 ^a | 10 ^b | 6 | 84,8 | 47,7 DHA | [129] |
| Pt/S-MWNTs | 151 mL/dk O ₂ | 60 | - | 0,1 ^a | 10 ^b | 6 | 90,4 | 68,3 GLA | [61] |
| Pt/HT | 10 mL/dk O ₂ | 60 | - | 0,1 | 800 | 6 | 47 | 78 GLA | [69] |
| Pt NPs/HT | 10 mL/dk O ₂ | 60 | - | 0,25 | 1000 | 6 | 80 | 40 GLA | [130] |
| Pt/MWCNT | 150 mL/dk O ₂ | 60 | - | 0,1 ^a | 10 ^b | - | 90 | 67 GLA | [131] |

Çizelge B.2 devamı

| | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|--------------------------------|-----|------------------|-----------------|-------------------|----|------|----------|-------|
| Pt/C | 150 mL/dk O ₂ | 60 | - | 1,1 | 10 ^b | 6 | 70,3 | 66,4 GLA | [132] |
| Pt-Au | 3 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 0,42 ^b | 3 | 98 | 47 GLA | [133] |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 300 mL/dk O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 300 | 7 | 92 | 57 GLA | [134] |
| Pt/CNT | 150 mL/dk O ₂ | 60 | - | 0,1 | 890 | 7 | 70 | 45 GLA | [135] |
| PtNiO _x /TiO ₂ | 1 atm O ₂ | 90 | NaOH | 0,2 | 1000 | 2 | 58 | 73,7 LA | [136] |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 5 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 2510 | 3 | 82 | 60 GLA | [137] |
| Pt/Sn-MFI | 0,62 Mpa O ₂ | 100 | - | 0,2 | 350 | 24 | 89,8 | 80,5 LA | [138] |
| Pt/N-CNT | 10 mL/dk O ₂ | 60 | - | 0,1 | 500 | 4 | 76,1 | 55,6 GLA | [53] |
| Pt/reçine | 150 kPa O ₂ | 50 | NaOH | | 700 | 8 | 91 | 61 GLA | [34] |
| Pt/S-CNF | O ₂ +N ₂ | 60 | - | 1,09 | 10 ^b | 6 | 89,9 | 83,2 GLA | [139] |
| Pt/N-MWCNT | 0,5 MPa O ₂ | 60 | - | 1,09 | 10 ^b | 3 | 54,9 | 83 GLA | [140] |
| Pt/C | 65 mL/dk O ₂ | 90 | NaOH | 2 ^d | 0,05 ^c | 2 | 10 | 77,5 GAD | [141] |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 5 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 2,5 ^c | 2 | 72 | 68 GLA | [142] |
| Pt/Fe ₃ O ₄ | 5 bar O ₂ | 60 | - | 0,3 | 200 | 24 | 90,6 | 55,4 GLA | [143] |
| PtAu/Grafit oksit | 0,3 Mpa O ₂ | 60 | - | 0,3 | 750 | 5 | 65 | 60 GLA | [144] |
| Pt/gözenekli Karbon nitrit | 3 Mpa O ₂ | 60 | - | 0,3 | 750 | 4 | 63,1 | 58,5 GLA | [145] |
| PtSb ₁ /NCNT | 150 mL/dk O ₂ | 60 | NaOH | 1,37 | - | 6 | 50 | 38,1 DHA | [146] |
| Pt/AC | 100 mL/O ₂ | 90 | LiO ₂ | 10 _d | 2400 | 6 | 100 | 69,3 LA | [147] |
| Pt/AC | 100 mL/O ₂ | 90 | LiO ₂ | 10 ^d | 0,25 ^c | 6 | 100 | 61,1 LA | [148] |
| Pt/C | - | 230 | NaOH | 0,5 | 4 ^b | 3 | 99 | 74 LA | [149] |
| Pt-Bi/MCM | 30 psig O ₂ | 75 | - | 1 | 28 ^b | 4 | - | 55 DHA | [150] |
| Pt-Bi/HT | 150 mL/min O ₂ | 60 | - | 1,09 | - | 12 | 42,5 | 62,4 DHA | [151] |

a=g/mL, b=g/L, c=g, d=kütlece

Çizelge B.3 : Farklı katalizörler ile yapılan çalışmalar

| Katalizör | Oksitleyici | Sıcaklık C | Ek | Gliserol [M] | gliserol/metal mol/mol | Zaman sa | Dönüşüm % | Seçicilik % | Ref |
|--|-----------------------------------|---------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------|-------------|--------------|-------------------|-------|
| Pd@Au/C | 3 atm O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 3000 | | 90 | 77 GLA | [152] |
| Ir(hd)(N-N)X | - | 100 | K ₂ CO ₃ | | 12 ^a | 1 | 39 | 34 DHA | [153] |
| Pd | benzokinon | 23 | dimetilsülfon | 0,003 | 8,7 ^b | 0,25 | 97 | 99 DHA | [154] |
| CuAl-C | - | 60 | NaOH | 1 | 13 ^b | 3 | 99,2 | 67,34 GLA | [155] |
| citrate-AuNPs | 3 bar O ₂ | 80 | NaOH | 0,6 | 0,05 ^b | 3 | 35 | 63 GLA | [156] |
| LDH-[Cr(SO ₃ -salen)] | H ₂ O ₂ | 60 | - | 0,2 | 4 ^b | 4 | 73,1 | 43,5 DHA | [157] |
| CuNiAl-HT | 60 mL/dk | 60 | NaOH | 0,2 | 8 ^b | 4 | 68,1 | 76 GLA | [27] |
| Pd-Ag/C | 0,1 MPa O ₂ | 80 | - | 5 ^d | 1150 | 24 | 20 | 82,2 DHA | [20] |
| CuMgAl-CHT | 80 mL/dk | 60 | NaOH | - | - | 10 | 57,4 | 73,7 GLA | [158] |
| Ru(OH) ₄ /r-GO | 0,5 Mpa O ₂ | 160 | FeCl ₃ | 2 ^a | 1000 | 1 | 95,6 | 53,3 FA | [159] |
| Pd-Au/C | 120 mL/dk | 60 | NaOH | 10 | 0,2 ^c | 3 | 98 | 34 GLA | [38] |
| Fe(BPA) ₂ (OTf) ₂ | Ar, H ₂ O ₂ | 90 | - | 1 | 0,01 M | 1,5 | 46 | 53 DHA & 47 FA | [26] |
| Co/Cu | 1 Mpa O ₂ | 90 | NaOH | 0,05 | 1 ^b | 5 | 82 | 30 GLA | [160] |
| H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ | 5 bar O ₂ | 60 | - | 10 ^d | 10 ^b | 5 | 90 | 79 LA | [161] |
| Cr(SO ₃ -salen)-CuMgAl-LDH | H ₂ O ₂ | 60 | - | 0,2 | 0,2 ^c | 6 | 85 | 58 GLA | [13] |
| Pd/CTF | 3 atm O ₂ | 50 | NaOH | 0,3 | 1000 | 4 | 90 | 81 GLA | [162] |
| V6-SiW/HZSM-5 | H ₂ O ₂ | 90 | - | 20 ^d | 4 ^d | 6 | 99,67 | 19 GA | [163] |
| Fe(OTf) ₂ | H ₂ O ₂ | 21 | - | 1 | 35 | 0,1 | 99 | 95 FA | [164] |
| Pd | H ₂ O ₂ | 45 | NaOH | 0,3 | 0,1 ^c | 4 | 100 | 59 DHA (@85%) | [165] |
| Pd@HTc | 8 bar O ₂ | 90 | NaOH | 0,3 | 3500 | 3 | 70,35 | 80,37 GLA | [166] |

Çizelge B.3 devamı

| | | | | | | | | | |
|--|--------------------------|-----|---------------------------------|--------------------|-------------------|------|------|-------------|-------|
| Co/MgAl | 0,1 Mpa O ₂ | 70 | NaOH | 0,22 | 1,6 ^b | 24 | 100 | 63,5 TA | [167] |
| AlPMo ₁₂ O ₄₀ | 10 bar O ₂ | 60 | - | 0,1 | 2,4 | 5 | 93,4 | 90,5 LA | [16] |
| Pd-Bi | 200 mL/dk O ₂ | 50 | - | 0,1 | 0,3 ^c | 3 | 95 | 63(GLA+TA) | [168] |
| LDH-[Cu(SO ₃ -salen)] | 60 mL/dk O ₂ | 60 | - | 0,4 | 0,2 ^c | 4 | 82,5 | 86,1 GLA | [169] |
| Pd/AC | 6 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,6 | 1000 | 0,75 | 100 | 45 TA | [170] |
| CuO/ZrO ₂ | 1,4 MPa N ₂ | 160 | NaOH | 1,4 | 0,2 ^c | 8 | 100 | 94,6 LA | [171] |
| Cu/MgO | - | 230 | NaOH | 1 | 4,6 ^b | 8 | 100 | 80 LA | [172] |
| Cu-Pt/AC | 100 mL/dk | 90 | LiO ₂ | 10d | 0,25 ^c | 4 | 80 | 69,3 LA | [173] |
| Ag-FMB | 5 bar O ₂ | 100 | NaOH | 0,3 | 2,5 ^b | 3 | 85 | 51,7 GA | [17] |
| CuCo | 10 bar O ₂ | 90 | NaOH | 0,05 | 1 ^b | 6 | 98 | 38 GA 37 FA | [174] |
| NCNT | - | 60 | tert-bütül- hidrojenperoksit | 0,3 | 5 ^e | 6 | 36,6 | 84,3 DHA | [175] |
| Ag | 10 atm O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 30000 | - | 50 | 88 GA | [63] |
| Ag-Pt/CeO ₂ | 5 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 0,5 ^c | 5 | 54 | 51 GA | [18] |
| CuAu/CeZrO _x | 6 atm O ₂ | 60 | NaOH | 0.138 ^c | 0.03 ^d | 5 | 87 | 68 GLA | [176] |
| Co ₃ O ₄ /CeO ₂ | 60 bar N ₂ | 250 | NaOH | 4.7 ^d | 0,6 | 8 | 85,7 | 79,8 LA | [177] |
| Ni/Grafit | - | 230 | NaOH | 1 | 5,52 ^b | 2 | 97,6 | 92,2 LA | [178] |
| CuO/CeO ₂ | 20 bar N ₂ | 220 | NaOH | 5 ^d | 0,6 | 8 | 87,3 | 74,4 LA | [179] |

a=mmol,b=g/L, c=g, d=kütlece %

Çizelge B.4 : Farklı reaktörler ile yapılan çalışmalar

| Katalizör | Reaktör | Oksitleyici | Sıcaklık C | Ek | Gliserol [M] | gliserol/metal mol/mol | Zaman (Saat) | Dönüşüm % | Seçicilik % | Ref |
|-----------------------------------|---------|--|---------------|------|-----------------|---------------------------|-----------------|--------------|----------------|-------|
| Au/C | SBCR | 1 bar O ₂ | 60 | - | 0,6 | 4730 | 0,4 | 30 | 52 DHA | [22] |
| Au | CSTR | 5 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 3500 | 7 | 100 | 48,2 GLA | [66] |
| Au/CNF | CSTR | 10 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 3500 | 7 | 30 | 70,7 GA | [52] |
| Pd/Al ₂ O ₃ | SBRC | 1 atm O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 300 | 10 | 89 | 64 GLA | [180] |
| Au | CSTR | 5 bar O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 3500 | 6 | 53 | 52 GLA @%35 | [181] |
| Au-Pd | FBR | 4.2 mL/dk O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 5 ^b | | ~60 | ~60 GLA | [111] |
| Pd-Pt-Bi | SBRC | 43 L/h O ₂ | 60 | NaOH | 1,08 | | 4 | 98 | 70,6 GLA | [182] |
| Pt/Al ₂ O ₃ | SBRC | 1 atm O ₂ | 60 | - | 0,3 | 300 | 7 | 49 | 47 GLA | [183] |
| FeS | FBR | - | 350 | - | - | 0,1 ^b | 2 | 99 | 72 DHA | [184] |
| Fe-Zeolit | FBR | 400 mL/dk O ₂ + N ₂ | 350 | - | - | 0,2 ^b | 1,5 | 99 | 85 DHA | [185] |
| Cu/MgO | FBR | H ₂ /N ₂ 90 mL/dk | 240 | NaOH | 1,37 | 1,25 ^b | 6 | - | 88 LA | [186] |
| Pt/NF-TiO ₂ | SBRC | 6 atm O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 300 | 4 | 100 | 63 GLA | [2] |
| Pt/NiO/CeO ₂ | SBRC | 6 atm O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 1000 | 4 | 80 | 75 GLA | [14] |
| Au/NF-TiO ₂ | SBRC | 6 atm O ₂ | 60 | NaOH | 0,3 | 300 | 3 | 100 | 75 GLA | [187] |
| Pt/ZnO | FBR | H ₂ , N ₂ | 240 | NaOH | 1,37 | - | 23 | - | 72 GLA | [188] |

b=g

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad :Özge Akyavaşoğlu
Doğum Tarihi ve Yeri : 15.01.1991 İzmir
E-posta : ozge.akyavasoglu@btu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Ege Üni., Müh Fak., Kimya Müh.
- **Yüksek Lisans** : 2018, Bursa Teknik Üni, Kimya Müh ABD

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

-
-

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

-
-
-

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

-
-